

PALIWA GAZOWE	NORMA BRANZOWA Uzdatnianie paliw gazowych Nawanianie Oznaczanie zawartości dwucyklopentadienu (DCP)	BN-78 0547-01 Arkusz 06 Grupa katalogowa II 11

1 WSTĘP

1.1 Przedmiot normy Przedmiotem normy jest oznaczanie zawartości substancji nawaniającej, dwucyklopentadienu (DCP), w paliwach gazowych wg PN-71/C-96001

1.2 Rodzaje metod Norma obejmuje następujące metody oznaczania zawartości dwucyklopentadienu

- metodę kolorymetryczną,
- metodę chromatografii gazowej

1.3 Zakres stosowania metod

a) metoda kolorymetryczna — do oznaczania zawartości dwucyklopentadienu w paliwach gazowych o stężeniu nie większym niż 500 mg DCP/m³,

b) metoda chromatografii gazowej — do oznaczania zawartości dwucyklopentadienu w paliwach gazowych o stężeniu od 1 do 500 mg DCP/m³

2 METODA KOLORYMETRYCZNA

2.1 Zasada metody Metoda polega na absorpcji par dwucyklopentadienu w kwasie octowym, a następnie przeprowadzeniu kondensacji DCP z aldehydem *p*-dwumetyloaminobenzoesowym. Produkt kondensacji zabarwia roztwór na wismowo.

Zawartość dwucyklopentadienu oznacza się kolorymetrycznie za pomocą kolorimetru

2.2 Aparatura i przyrządy — wg rys. 1

- Butla ze sprężonym azotem 1 zaopatrzona w reduktor
- Pipety gazowe 2 o pojemności 0,5 dm³ — 2 sztuki
- Płuczka Dreschla 3 o pojemności 100 cm³
- Płuczka Petriego 4
- Płuczka Polezajewa 5 — duża
- Gazomierz laboratoryjny 6
- Kolby pomiarowe pojemności 25 cm³ — 2 sztuki

h) Fotokolorymetr (np. KF — 5) z filtrem zielonym (długość fali światła 536 nm) oraz kompletem kuwet

- Pipety pomiarowe pojemności 1 i 2 cm³, z działką elementarną co 0,01 cm³ — po 2 sztuki
- Pipety pomiarowe pojemności 5 i 25 cm³
- Pojemnik gumowy do azotu, zamknięty kranem ze szklaną kapilarą na wylocie
- Probówki pojemności 5 cm³ — 20 sztuki
- Zlewki pojemności 50 cm³ — 4 sztuki

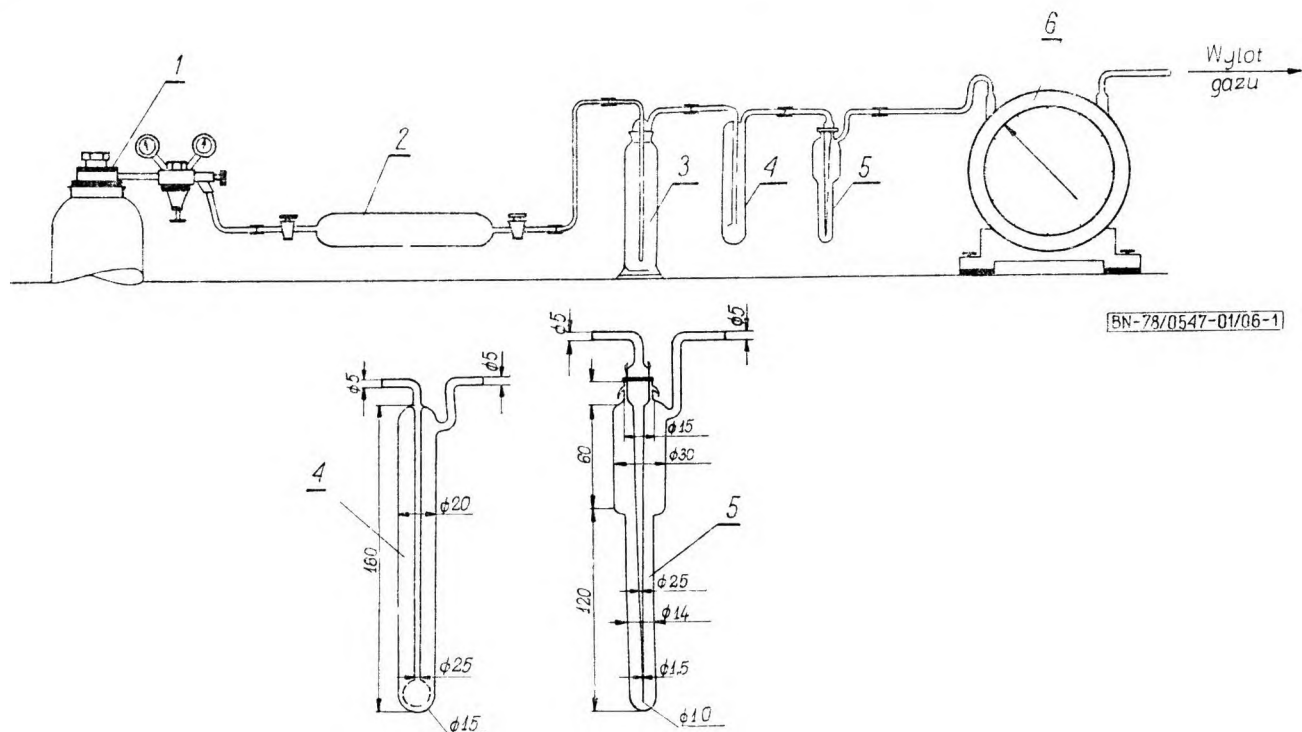
2.3 Odczynniki i roztwory

- Aldehyd *p*-dwumetyloaminobenzoesowy cz. d. a — 1-procentowy roztwór w kwasie siarkowym
- Kwas octowy lodowaty cz. d. a
- Kwas siarkowy stężony cz. d. a
- Roztwór wzorcowy dwucyklopentadienu cz. przygotowany w następujący sposób: do kolby pomiarowej o pojemności 25 cm³ wprowadzić 5 do 10 cm³ kwasu octowego lodowatego, zamkniętą kolbę zwazać, dodać 1 do 2 kropli dwucyklopentadienu, kolbę powtórnie zwazać a następnie dopełnić do kreski kwasem octowym lodowatym, obliczyć stężenie tak przygotowanego roztworu pierwowotnego i przenieść pipetą do drugiej kolby pojemności 25 cm³ taką jego ilość, która zawiera 1,25 mg dwucyklopentadienu, kolbę dopełnić do kreski kwasem octowym lodowatym, przygotowany w ten sposób roztwór wzorcowy DCP zawiera 0,05 mg DCP w 1 cm³, dwucyklopentadien użyty do przygotowania roztworu wzorcowego musi być świeżo przedestylowany

2.4 Pobieranie próbek paliwa gazowego Probkę badanego paliwa gazowego pobrać do dwóch równolegle podłączonych pipet gazowych pojemności 0,5 dm³ ze szczelnie doszlifowanymi kranami (uszczelnienie szlifów pastą silikonową lub grafitową)

Przy każdym pobieraniu próbki paliwa gazowego należy przepuścić przez pipety gaz nawoiony w ilości co najmniej dziesięciokrotnie większej od objętości pipety

Zgłoszona przez Instytut Górnictwa Naftowego i Gazownictwa
 Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Górnictwa Naftowego i Gazownictwa dnia 24 marca 1978 r.
 jako norma obowiązująca od dnia 1 stycznia 1979 r.
 (Dz. Norm. i Miar nr 12/1978 poz. 56)



Rys 1 Zestaw aparatury do kolorymetrycznego oznaczania CDP w gazie

Następnie pipety z badanym paliwem gazowym umieścić w pomieszczeniu, w którym będzie wykonywane oznaczanie kolorymetryczne, i pozostawić na około 15 min. Po tym czasie zredukować ciśnienie w pipetach do ciśnienia otoczenia przez otwarcie kranów. Tak przygotowane pipety gotowe są do oznaczania kolorymetrycznego.

Pipet z badanym paliwem gazowym nie umieszczać w miejscach nasłonecznionych, a oznaczanie wykonać w dniu pobrania próbek.

Po każdorazowym użyciu pipety należy wymyć acetonem, benzenem lub chloroformem, wysuszyć w temperaturze 150°C i świeżo wysmarować krany.

2.5 Przygotowanie aparatury do oznaczania Do płuczek Dreschla 3 wlać 20 cm^3 kwasu octowego lodowatego, a do płuczek Petriego 4 i Polezajewa 5 po 5 cm^3 . Następnie płuczki połączyć w zestaw wg rys 1.

Wszystkie połączenia powinny być wykonane na styk za pomocą węża nylonowego.

Sprawdzić szczelność aparatury, zamykając wylot gazomierza i otwierając kurek doprowadzający gaz. Aparaturę uważa się za szczelną, gdy przez płuczki nie przepływają pęcherzyki gazu.

2.6 Wykonanie oznaczania Po sprawdzeniu szczelności aparatury odczytać stan gazomierza, ciśnienie barometryczne i temperaturę otoczenia. Otworzyć dopływ azotu i przepuścić 10 dm^3 azotu z prędkością $15\text{ dm}^3/\text{h}$. Zamknąć dopływ azotu i przeląć zawartość płuczek do dwóch zlewek po-

jemności 50 cm^3 , przy czym zawartość płuczki Dreschla i Petriego zlać razem do jednej zlewki.

W okresach wzmożonego nawaniania, gdy stosowane są zwiększone dawki środka nawanianego, płuczki napełnić powtórnie kwasem octowym lodowatym jak w p. 2.5 i umieścić w zestawie. Przepuścić 15 dm^3 azotu z prędkością $30\text{ dm}^3/\text{h}$. Zawartość płuczek przeląć do dwóch zlewek pojemności 50 cm^3 , zlewając zawartość płuczki Dreschla i Petriego razem.

Do czterech probówek wprowadzić po 2 cm^3 roztworu z każdej zlewki, oddzielnie, dodać po 1 cm^3 kwasu siarkowego i po $0,1\text{ cm}^3$ aldehydu p-dwumetyloaminobenzoowego. W piątej probówce przygotować analogicznie próbę zerową, wprowadzając zamiast roztworu ze zlewki 2 cm^3 kwasu octowego lodowatego, a pozostałe składniki bez zmian.

Zawartość probówek wymieszać, wkładając do każdej z nich szklaną kapilarę i przepuścić kilkanaście cm^3 azotu z gumowego pojemnika.

Probówki umieścić na 20 min we wrzącej łaźni wodnej. Następnie zmierzyć absorpcję światła w roztworach na kolorymetrze, wobec próby zerowej jako odnośnika, przy długości fali 536 nm .

2.7 Przygotowanie skali wzorcowej Przygotować w probówkach 10 wzorów wg tabl. 1 i na podstawie zmierzonej absorpcji sporządzić wykres wzorcowy w układzie absorpcja — zawartość DCP. Serię wzorców należy wykonać trzykrotnie i wyposrodkować wykres będący linią prostą.

Tablica 1

	Numer wzorca									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Roztwor wzorcowy DCP cm ³	0	0,06	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4
Kwas octowy lodowaty cm ³	2	1 94	1,9	1,8	1,6	1,4	1 2	1,0	0,8	0,6
Kwas siarkowy stezony cm ³	do wszystkich probówek po 1 cm ³									
Aldehyd <i>p</i> -dwumetyloaminobenzo- esowy cm ³	do wszystkich probówek po 1 cm ³									
zamieszać i ogrzewać 20 min na wrzącej łaźni wodnej										
Zawartość DCP, mg	0	0,003	0,005	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07
Zmierzona absorpcja										

Skalę wzorców należy sprawdzać co 3 miesiące oraz każdorazowo przy zmianie odczynników lub fotokolorymetru

2 8 Obliczanie wyników Na podstawie zmierzonej absorpcji roztworów z każdej zlewki, z wykresu wzorcowego odczytuje się zawartość DCP w odniesieniu do próbki w probówce. Zawartość DCP w badanym gazie jest sumą wielkości X wyliczonych dla każdej próbki osobno w mg/m³ wg wzoru

$$X = \frac{a \cdot b}{c \cdot V_0} \quad (1)$$

w którym

- a — objętość kwasu octowego lodowatego w zlewce (5 lub 25 cm³),
- b — zawartość DCP odczytana z wykresu na podstawie zmierzonej absorpcji, mg,
- c — objętość próbki w probówce, $c = 2$ cm³,
- V_0 — objętość badanego gazu w m³ przeliczona na warunki normalne wg BN-76/0541-09 z dokładnością do 1 cm³

2 9 Wynik Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej dwóch równoległych oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż o 10% wyniku niższego

3 METODA CHROMATOGRAFII GAZOWEJ

3 1 Zasada metody Metoda polega na chromatograficznym rozdzielaniu dwucyklopentadienu (DCP) od innych składników badanego paliwa gazowego

3 2 Aparatura i przyrządy

a) Chromatograf gazowy z detektorem jonizacyjno-płomieniowym, o czułości 10⁻¹² g/s, z rejestratorem

b) Kolumna chromatograficzna, szklana o długości 2 m i średnicy wewnętrznej 4 mm lub o podobnej efektywności

c) Kolby pomiarowe pojemności 50 cm³

d) Mikrostrzykawka pojemności 1 mm³ z działką elementarną co 0,02 mm³

e) Pipety pomiarowe pojemności 5, 10 i 20 cm³

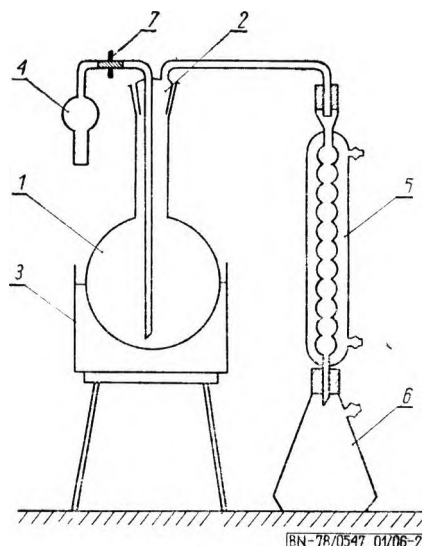
f) Strzykawki gazowe pojemności 0,5, 1 i 5 cm³ lub dozownik odpowiedniej pojemności

g) Suszarka laboratoryjna

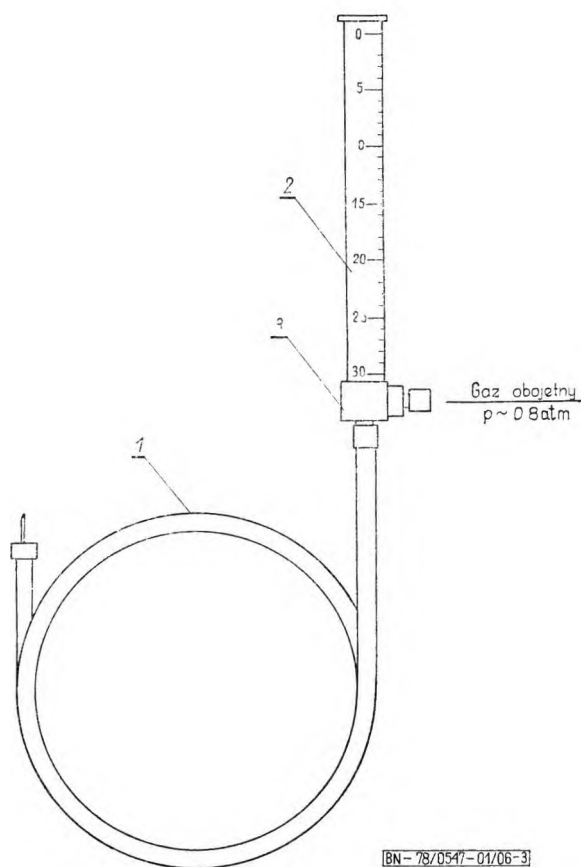
h) Zawory redukcyjne z manometrami dla azotu, wodoru i powietrza

i) Zestaw do sporządzania wypełnienia kolumn wg rys 2

j) Zestaw do wypełnienia kolumn wg rys 3



Rys 2 Zestaw do sporządzenia wypełnienia kolumny 1 — kolba kulista, 2 — nasadka zabezpieczająca, 3 — łaźnia wodna, 4 — rurka zabezpieczająca z chlorkiem wapnia, 5 — chłodnica kulkowa, 6 — kolba ssawkowa, 7 — ściskacz



Rys 3 Schemat napełniania kolumn chromatograficznych
1 — kolumna chromatograficzna, 2 — pojemnik do wypełnienia, 3 — łącznik kolumny z pojemnikiem i gazem obojętnym

3.3 Odczynniki i materiały

- Azot o czystości co najmniej 98,5%
- Aceton cz d a
- Benzen cz d a
- Chloroform cz d a
- Chromosorb W o ziarnie 100/120 mesh lub inny o podobnych własnościach
- Dwucyklopentadien cz d a
- Kauczuk silikonowy SE 30
- Powietrze o czystości co najmniej 99,5%
- Wata szklana lub azbest włóknisty
- Wodor o czystości co najmniej 99,5%

3.4 Przygotowanie do oznaczania

3.4.1 Przygotowanie kolumny Szklaną kolumnę chromatograficzną dokładnie oczyścić rozpuszczalnikami (acetonem, chloroformem) i osuszyć mocnym strumieniem gorącego gazu

3.4.2 Przygotowanie wypełnienia kolumny Obliczyć wymaganą ilość Chromosorbu W do całkowitego wypełnienia kolumny, a następnie odważyć go z około 20-procentowym nadmiarem. Nosnik ten suszyć przez 3 h w suszarce, w temperaturze 200°C. W tym czasie odważyć kauczek silikonowy SE 30 w ilości 3% wag. w stosunku do Chromosorbu W i rozpuścić go w chloroformie. Ilość chloroformu dobrać tak, aby po wsypaniu do niego

wyżej określonej ilości Chromosorbu W, pozostała nad nim warstwa 1 do 2 cm roztworu chloroformu. Do tak przygotowanego roztworu wsypać ciepły Chromosorb W, silnie mieszając. Kolbę włączyć w zestaw przedstawiony na rys. 2, zamknąć kran (lub sciskacz) i oddestylować chloroform, następnie odłączyć chłodnicę, kolbę połączyć z rurką 4 wypełnioną chlorkiem wapnia, drugi koniec rurki połączyć ze źródłem azotu, otworzyć kran lub sciskacz, przedmuchać azotem aż do wystygnięcia i całkowitego usunięcia chloroformu.

3.4.3 Napełnienia kolumny Kolumnę wypełniać wypełnieniem przygotowanym wg 3.4.2 za pomocą lejka połączanego z kolumną jak na rys. 3.

Wypełnienie kolumny ubijac przez potrząsanie, uderzanie prętem lub za pomocą wibratora. Kolumnę zamknąć korkami z waty szklanej lub azbestu.

3.4.4 Przygotowanie chromatografu do wykonania oznaczenia

3.4.4.1 Kondycjonowanie kolumny chromatograficznej Przygotowaną kolumnę chromatograficzną wmontować do chromatografu gazowego, odłączyć wylot kolumny od detektora. Ustalić szybkość przepływu gazu nosnego — azotu — przez kolumnę na 60 cm³/min, włączyć chromatograf do sieci i ustalić temperaturę termostatu na 250°C. W tych warunkach wygrzewać kolumnę przez 24 h, następnie wyłączyć ogrzewanie termostatu, ochłodzić kolumnę do temperatury pokojowej i zamknąć dopływ gazu nosnego.

3.4.4.2 Uruchomienie chromatografu Kolumnę chromatograficzną połączyć z detektorem. Ustalić szybkość przepływu gazu nosnego — azotu — przez kolumnę na 20 cm³/min, szybkość przepływu wodoru i powietrza — wg instrukcji dla danego chromatografu. Włączyć chromatograf do sieci i uruchomić go zgodnie z instrukcją producenta. Ustalić temperaturę termostatu na 100°C. Sprawdzić linię zerową sygnału detektora na rejestratorze. W przypadku występowania zakłóceń linii zerowej powtórzyć kondycjonowanie kolumny chromatograficznej.

3.4.5 Przygotowanie wzorców Wzorce przygotować metodą kolejnych rozcieńczeń.

Na wadze analitycznej odważyć 0,25 g dwucyklopentadienu z dokładnością do 0,0001 g.

Odważkę przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 50 cm³ i uzupełnić benzenem do kreski.

Otrzymane stężenie wynosi 2,5 · 10⁻⁴ mg dwucyklopentadienu na 0,05 mm³ roztworu.

Pobrać pipetą 5, 10 i 20 cm³ przygotowanego roztworu, przenieść do kolb pomiarowych pojemności 50 cm³ i dopełnić benzenem do kreski. Stężenia otrzymanych roztworów wynoszą odpowiednio

$2,5 \cdot 10^{-5}$ mg, $5 \cdot 10^{-5}$ mg, $1 \cdot 10^{-4}$ mg dwucyklopentadienu na $0,05 \text{ mm}^3$ roztworu

3.5 Wykonanie oznaczania Po uruchomieniu chromatografu wg 3.4.4 sprawdzić szczelność kolumny i powtarzalność chromatogramów

W celu sprawdzenia powtarzalności chromatogramów wprowadzić mikrostrzykawką po $0,05 \text{ mm}^3$ jednego ze wzorców przygotowanego wg 3.4.5 o stężeniu DCP zbliżonym do przewidywanego w badanym paliwie gazowym

Zmierzyć czas retencji DCP (około 9 min)

Ustalić czułość wskazan, przy której uzyskuje się największy pik DCP

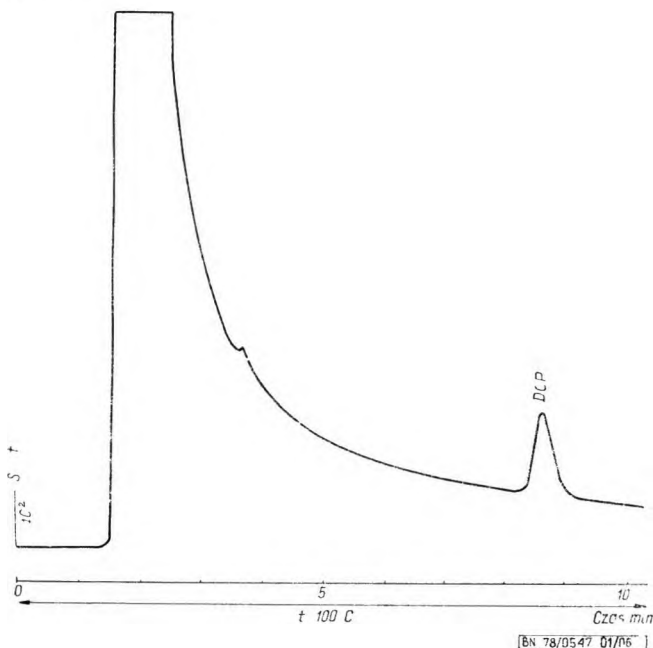
Probkę wzorca wprowadzić kilkakrotnie w celu otrzymania dobrej powtarzalności. Następnie strzykawką lub dozownikiem wprowadzić próbkę badanego paliwa gazowego w ilościach wg tabl. 2

Tablica 2

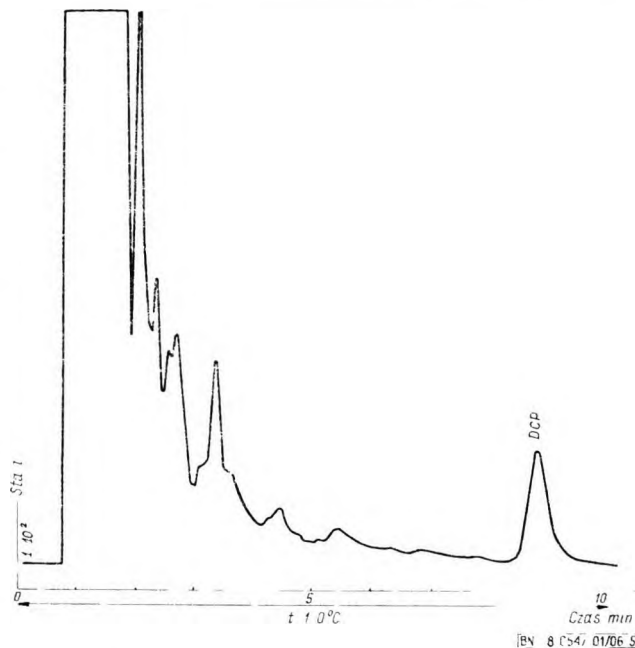
Próbka paliwa gazowego, cm^3	Przewidywana zawartość DCP mg/m^3 gazu ($\text{kg}/10^6 \text{m}^3$)
5	1 — 25
1	25 — 200
0,5	powyżej 200

Wykonać co najmniej 3 oznaczenia

rys. 4, a dla próbki badanego gazu ziemnego na Przykład chromatogramu wzorca podano na rys. 5



Rys. 4 Chromatogram wzorca



Rys. 5 Chromatogram próbki badanego gazu ziemnego

3.6 Obliczanie wyników Wyznaczyć powierzchnię pików wzorca i badanej próbki, stosując metodę iloczynu zmierzonych wysokości pików i ich szerokości w połowie wysokości lub metodą planimetriowania albo według wskazań integratora mierzącego powierzchnię automatycznie

Zawartość dwucyklopentadienu w badanym paliwie gazowym X obliczyć w mg/m^3 ($\text{kg}/10^6 \text{m}^3$) wg wzoru

$$X = \frac{a \cdot b \cdot 10^6}{c \cdot V} \quad (2)$$

w którym

- a — zawartość dwucyklopentadienu we wzorcu odniesienia, mg,
- b — powierzchnia pików dwucyklopentadienu w badanym paliwie gazowym, cm^2 ,
- c — powierzchnia pików dycyklopentadienu we wzorcu odniesienia, cm^2 ,
- V — objętość próbki paliwa gazowego wzięta do analizy, cm^3

3.7 Dopuszczalne różnice pomiędzy oznaczeniami nie powinny być większe niż podano w tabl. 3

Tablica 3

Zawartość dwucyklopentadienu mg/m^3 ($\text{kg}/10^6 \text{m}^3$)	Dopuszczalna różnica %
1 — 25	20
25 — 200	10
powyżej 200	2

3.8 Wynik Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż podano w 3.7

KONIEC

INFORMACJE DODATKOWE

1 Instytucja opracowująca normę — Instytut Górnictwa Naftowego i Gazownictwa

2 Normy związane
PN-71/C-96001 Paliwa gazowe do dystrybucji w gospodarce komunalnej

BN-76/0541-09 Paliwa gazowe Pomiar objętości gazu za pomocą gazomierza laboratoryjnego

3 Autorzy projektu normy — mgr Zofia Iwasyk, mgr inż. Michał Szelański, Instytut Górnictwa Naftowego i Gazownictwa

1 **BN-78/0547-01 06 Uzdatnianie paliw gazowych Nawamianie Oznaczanie zawartości poprawka 1**
 dwucyklopentadienu (DCP)
 II 11

 W tablicy 1 str 3 w kol Aldehyd p-dwumetyloaminobenzoesowy cm³ zamiast
do wszystkich probówek po 1 cm³ powinno być do wszystkich probówek po 0,1 cm³

(Biuletyn PKNMiJ nr 6—7/80 poz 47)