

ROPA NAFTOWA GAZ ZIEMNY I PRZETWORY NAFTOWE	NORMA BRANŻOWA	BN-65
	Analiza gazu płynnego metodą chromatografii gazowej	0532-02
		Grupa katalogowa II 19

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest oznaczanie zawartości węglowodorów oraz powietrza w gazie płynnym pochodzenia naturalnego lub z przeróbki petrochemicznej metodą chromatografii gazowej.

1.2. Określenia

1.2.1. Czas retencji danego składnika - czas w minutach, po upływie którego ten składnik pojawia się w warunkach analizy u wylotu kolumny.

1.2.2. Względny czas retencji danego składnika - stosunek czasu retencji tego składnika do czasu retencji substancji przyjętej za wzorzec.

1.2.3. Objętość retencyjna danego składnika - objętość gazu nośnego potrzebna do przeniesienia tego składnika przez kolumnę.

1.2.4. Względna objętość retencyjna danego składnika - stosunek objętości retencyjnej tego składnika do objętości retencyjnej substancji przyjętej za wzorzec.

1.3. Normy związane

PN-61/C-04000 Przetwory naftowe. Pobieranie próbek

PN-61/C-84908 Wodór techniczny sprężony

PN-62/C-84912 Azot techniczny sprężony

2. METODA OZNACZANIA

2.1. Zasada oznaczania. Badany produkt zostaje wprowadzony w strumieniu gazu nośnego do kolumny chromatograficznej, gdzie poszczególne składniki ulegają rozdzielaniu. Wypływający z kolumny gaz nośny przenosi kolejno rozdzielone składniki do detektora, w którym każdy składnik powoduje powstanie impulsu elektrycznego proporcjonalnego do stężenia danego składnika w badanym produkcie. Impulsy z detektora zostają następnie odpowiednio wzmacnione i zarejestrowane na taśmie papierowej w postaci chromatogramu. Procentową zawartość poszczególnych składników oblicza się na podstawie powierzchni pod „pikami” chromatogramu, zmierzonej przy pomocy polarnego planimetru, lub integratorem elektronicznym albo mechanicznym w czasie rejestrowania chromatogramu.

Niniejsza norma obejmuje dwie metody:

- a) metodę dokładną kalibracyjną,
- b) metodę bezpośrednią.

Metoda kalibracyjna polega na oznaczaniu współczynników kalibracji dla każdego składnika osobno na podstawie znanej procentowej zawartości składnika we wzorcowej mieszance gazowej oraz zmierzonej powierzchni pod „pikiem” składnika na chromatogramie wzorcowej mieszanki.

Instytut Technologii Nafty
Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Rafinerii Nafty dnia 29 maja 1965 r.
jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 1 kwietnia 1966 r. (Mon. Pol. nr poz.)

Procentową zawartość składnika w badanym produkcie oblicza się jako iloczyn oznaczonego współczynnika kalibracji danego składnika oraz zmierzonej powierzchni pod „pikiem” tego składnika na chromatogramie badanego produktu.

Metoda bezpośrednia przyjmuje, że współczynniki kalibracji dla wszystkich składników znajdujących się w badanym produkcie są równe. Procentową zawartość składnika oblicza się jako stosunek powierzchni pod „pikiem” danego składnika do sumy powierzchni pod „pikami” wszystkich składników znajdujących się w badanym produkcie.

Metodę bezpośrednią stosuje się tylko w przypadku braku wzorców o czystości $98,5 \div 99,5\%$.

W zależności od składu badanego produktu stosuje się następujące kolumny chromatograficzne:

a) w przypadku zawartości węglowodorów nasyconych od C_1 do C_5 - kolumnę dzielącą z dwumetylosulfolanem lub z ftalanem dwuizobutylovym,

b) w przypadku zawartości powietrza i węglowodorów nasyconych od C_1 do C_5 - kolumnę adsorpcyjną węglową do rozdzielenia metanu od powietrza i kolumnę dzielącą z dwumetylosulfolanem lub z ftalanem dwuizobutylovym,

c) w przypadku zawartości powietrza oraz węglowodorów nasyconych i nienasyconych od C_1 do C_5 - kolumnę adsorpcyjną węglową i kolumnę dzielącą z dwumetylosulfolanem i stearynianem butylu,

d) w przypadku zawartości węglowodorów nasyconych i nienasyconych od C_1 do C_5 - kolumnę dzielącą z dwumetylosulfolanem i stearynianem butylu.

Niniejsza norma przewiduje możliwość stosowania:

a) chromatografu z detektorem przewodnościowym, który można stosować do metody kalibracyjnej i do metody bezpośredniej,

b) chromatografu z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym, który można stosować tylko do metody kalibracyjnej i tylko w przypadku braku powietrza w badanym produkcie.

2.2. Aparatura i przyrządy

a) Chromatograf z detektorem przewodnościowym (katarometrem) lub z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Chromatograf z detektorem beta-jonizacyjnym nie nadaje się do tego celu z powodu jego małej czułości dla powietrza i metanu.

b) Rejestrator, najlepiej typu kompensacyjnego, o szerokości skali min. $10 \div 15$ cm i stałej czasowej nie większej od 2 sek. Poziom szumów rejestratora nie może przekraczać 0,3% pełnej skali. Czułość układu detekcyjnego chromatografu powinna być taka, aby 0,5 ml próbki zawierającej 10% propanu wykazała na chromatogramie wysokość „pika” odpowiadającego propanowi, wynoszącą $90 \div 100\%$ pełnej skali rejestratora.

c) System dozowania próbek gazowych (rys. 1) składający się z sześciodróżnego kurka A oraz wymiennych rurek B pojemności 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 i 10,0 ml lub o innych pojemnościach mieszczących się w zakresie $0,5 \div 10,0$ ml. Na rys. 1a przedstawiono dozownik próbek w położeniu kurka, przy którym następuje pobieranie próbki gazu, na rys. 1b w położeniu, przy którym odmierzona próbka zostaje wprowadzona na kolumnę chromatograficzną. W przypadku wykonywania oznaczania metodą bezpośrednią (p. 2.6) dopuszcza się dozowanie próbki za pomocą strzykawki lekarskiej odpowiedniej pojemności.

d) Planimetr polarny.

e) Precyzyjne zawory redukcyjne z manometrami dla azotu i wodoru.

f) Zawór iglicowy.

g) Rurka aluminiowa lub ze stali nierdzewnej o średnicy wewnętrznej $5 \div 6$ mm do sporządzenia kolumn chromatograficznych.

h) Rurka miedziana o średnicy wewnętrznej $1 \div 2$ mm i długości 1 m.

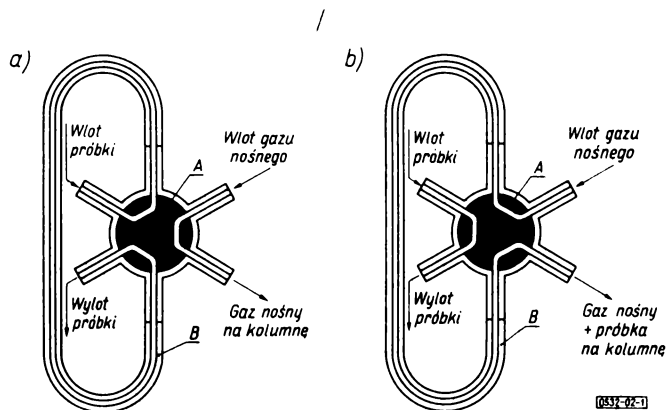
i) Piec elektryczny muflowy.

j) Suszarka elektryczna.

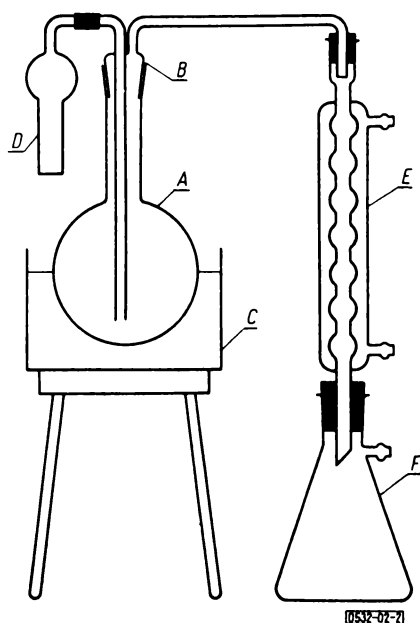
k) Wibrator elektryczny.

l) Eksykator z żelazem krzemionkowym.

m) Zestaw do przygotowania wypełnienia kolumny (rys. 2) składający się z kolby kulistej *A* pojemności 500 ml umieszczonej w łaźni wodnej *C*, nasadki *B* zabezpieczonej rurką z chlorkiem wapniowym *D* i połączonej z chłodnicą kulkową *E* umieszczoną w kolbie ssawkowej *F*.



Rys. 1



Rys. 2

2.3. Odczynniki i materiały

- Wodór wg PN-61/C-84908.
- Azot wg PN-62/C-84912.
- Eter etylowy cz.
- Celit o wielkości ziarna $0,2 \div 0,4$ mm. Dopuszcza się stosowanie innych nośników, np. resorb, chromosorb, cegła ogniotrwała o wielkości ziarna $0,2 \div 0,4$ mm.
- Węgiel aktywny o powierzchni właściwej $1400 \div 1600$ m²/g i wielkości ziarna $0,2 \div 0,5$ mm. Nadaje się do tego celu węgiel do masek oraz węgiel „R”.
- Dwumetylosulfolan cz.
- Ftalan dwuizobutylowy cz.
- Stearynian butylu cz.
- Wzorce węglowodorów od C₁ do C₅ o czystości $98,5 \div 99,5\%$.

2.4. Przygotowanie kolumn chromatograficznych

2.4.1. Przygotowanie kolumny chromatograficznej dzielącej z dwumetylosulfolanem

2.4.1.1. Sporządzenie wypełnienia kolumny chromatograficznej. Około 90 g celitu lub innego nośnika wg 2.3 d) wyprażyć w parownicy porcelanowej w elektrycznym piecu muflowym w temperaturze $350 \div 400^{\circ}\text{C}$ w ciągu 4 godz, a następnie gorący przenieść wraz z parownicą do eksykatora z żelazem krzemionkowym i ochłodzić do temperatury $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Do kulistej kolby szklanej A pojemności 500 ml (rys. 2) odważyć $20 \pm 0,1$ g dwumetylosulfolanu, ogrzanego uprzednio w suszarce w temperaturze 100°C w ciągu 6 godz w celu pozbawienia go łatwotnych substancji i następnie ochłodzonego do temperatury $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ w eksykatorze. Dodać do kolby 200 ml eteru etylowego i wymieszać do uzyskania jednolitego roztworu, po czym dodać $80 \pm 0,5$ g wysuszonego celitu i całość znów dokładnie wymieszać. Kolbę wstawić pod wyciąg na 30 min i wstrząsać nią energicznie co kilka minut. Następnie zestawić aparat wg rys. 2. Kolbę A zamknąć nasadką B i wstawić do zimnej łaźni wodnej C. Na rurkę wlotową nasadki B nałożyć za pomocą kawałka węża gumowego rurkę z chlorkiem wapniowym D, rurkę wylotową zaś połączyć z chłodnicą kulkową E, której wylot umieścić w szczelnym korku w kolbie ssawkowej F. W celu odzyskania jak największej ilości eteru etylowego należy wstawić kolbę ssawkową F do mieszaniny oziębiającej (np. lód z chlorkiem sodowym). Wylot kolby ssawkowej F połączyć z pompką wodną umieszczoną pod wyciągiem i włączyć ogrzewanie do łaźni wodnej C. Ogrzewać zawartość kolby A z równoczesnym odciąganiem par eteru etylowego tak długo, aż z chłodnicy E przestanie wyciekać eter etylowy, a zawartość kolby nie wykaże już zapachu eteru etylowego. Następnie gotowe wypełnienie kolumny chromatograficznej przepać do słoika ze szczelnie doszlifowanym korkiem.

2.4.1.2. Napełnienie kolumny chromatograficznej. Odcinek rurki aluminiowej lub ze stali nierdzewnej wg 2.2 g) o długości 5 m zgiąć w połowie długości w kształt litery U i napełnić kolejno obydwie końce rurki otrzymanym wg 2.4.1.1 wypełnieniem, wsypywanym przez mały lejek. Następnie ubijać wypełnienie kolumny wibratorem elektrycznym, który należy przesuwając wzdłuż kolumny w górę i w dół - dosypując równocześnie do kolumny wypełnienie w miarę obniżania jego poziomu. Kolumnę należy uznać za napełnioną prawidłowo, jeśli poziom wypełnienia nie obniży się więcej niż o $1 \frac{1}{2}$ mm w czasie 30 sek wstrząsania kolumny za pomocą wibratora. Obydwie końce napełnionej kolumny zamknąć korkami z waty szklanej lub azbestu do tygli Goocha lub za pomocą krążków z gęstej siatki miedzianej lub mosiężnej. Jeżeli kolumna nie jest natychmiast użyta, założyć na jej obydwie końce gumowe kapturki. Przed założeniem do chromatografu kolumnę zwinąć w spiralę o takich rozmiarach, aby mieściła się w termostacie chromatografu. Jeśli chromatograf, na którym ma być wykonywane oznaczanie, ma oryginalne kolumny chromatograficzne w odcinkach po 75, 100 cm lub o innej długości, należy napełnić tyle odcinków, aby całkowita długość kolumny wynosiła $4,75 \div 5,25$ m, po czym poszczególne odcinki połączyć ze sobą.

2.4.2. Przygotowanie kolumny z ftalanem dwuizobutylovym. Wypełnienie przygotować w analogiczny sposób jak przy dwumetylosulfolanie (p. 2.4.1.1), biorąc jednak odczynniki w innych proporcjach: $15 \pm 0,1$ g ftalanu dwuizobutylovego i $85 \pm 0,5$ g celitu. Gotowym wypełnieniem napełnić kolumnę długości $3,20 \div 3,60$ m w sposób opisany w 2.4.1.2.

2.4.3. Przygotowanie kolumny z dwumetylosulfolanem i stearynianem butylu. Przygotować wypełnienie wg 2.4.1.1, biorąc $15 \pm 0,1$ g stearynianu butylu i $85 \pm 0,5$ g celitu. Kolumnę długości 6 m napełnić na długości $4,80 \div 5,00$ m wypełnieniem z dwumetylosulfolanem, a pozostały wolny odcinek - wypełnieniem ze stearynianem butylu. Postępowanie przy napełnieniu kolumny - wg 2.4.1.2.

2.4.4. Przygotowanie kolumny adsorpcyjnej z węglem aktywnym. Węgiel aktywny wg 2.3 e) ogrzewać w ciągu 3 ÷ 4 godz w elektrycznym piecu muflowym w temperaturze 300 ÷ 350°C. Następnie, nie wyjmując z pieca, ochłodzić do temperatury około 100°C i przesyłać do słoika ze szczelnie doszlifowanym korkiem, po czym napełnić nim kolumnę na długości 1,40 ÷ 1,50 m w sposób opisany w 2.4.1.2.

Tak przygotowana kolumna wystarczy tylko na wykonanie około 10 oznaczeń, po czym wymaga regeneracji. Regenerację przeprowadza się przepuszczając przez kolumnę ogrzaną do temperatury 150 ÷ 200°C azot w ciągu 2 godz przy natężeniu przepływu około 100 ml/min.

2.5. Wykonanie oznaczania metodą kalibracyjną

2.5.1. Przygotowanie aparatu do oznaczania. Przy stosowaniu detektora przewodnościowego założyć do termostatu chromatografu odpowiednią kolumnę chromatograficzną, w zależności od składu badanego produktu wg 2.5.3 ÷ 2.5.6, i do dozownika próbek gazowych wg 2.2 c) założyć kapilarę o pojemności 1 ml. Podłączyć butlę z gazem nośnym i uregulować natężenie jego przepływu na 20 ± 1 ml/min oraz nastawić temperaturę termostatu na żadaną wysokość, w zależności od stosowanej kolumny, wg tablicy (p. 2.5.2). Po ustaleniu się temperatury w termostacie ustalić natężenie przepływu gazu nośnego i prędkość przesuwu papieru wg tablicy (p. 2.5.2).

Przy użyciu detektora płomieniowo-jonizacyjnego stosować jako gaz nośny - azot i uregulować jego natężenie przepływu na 5 ÷ 40 ml/min oraz odpowiednio do tego ustalić natężenie przepływu wodoru (40 ÷ 60 ml/min). Zapalić płomień wodoru. Sprawdzić stałość linii zerowej rejestratora. Aparat jest gotowy do pracy, jeśli linia zerowa jest utrzymywana w czasie potrzebnym na wykonanie oznaczania (średnio 15 min) z dokładnością do 0,5 ÷ 1,0% pełnej szerokości skali.

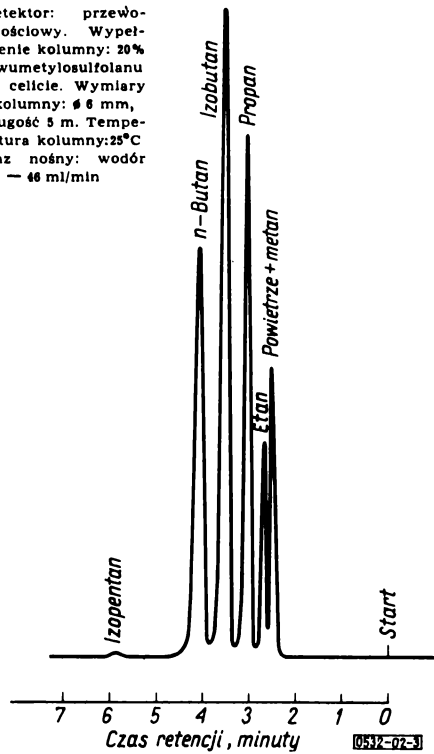
Ze względu na wielką czułość detektora płomieniowo-jonizacyjnego na węglowodory, detektor ten nadaje się specjalnie do oznaczania gazu płynnego, natomiast jest nieczuły na wodę i gazy nieorganiczne, dlatego nie można go stosować do analizy gazów zawierających powietrze.

2.5.2. Wykonanie pomiarów kalibracyjnych. Wykonać wzorcową mieszankę gazów zawierającą wszystkie składniki gazu płynnego w ilościach mieszczących się w granicach średniego składu gazu płynnego według wymagań normy przedmiotowej, używając do tego celu substancji wzorcowych wg 2.3 i). Podłączyć zbiornik z mieszanką wzorcową za pomocą jak najkrótszego odcinka węża z polichloroku winylu lub neoprenu z wlotem dozownika próbki, ustawionego w pozycji jak na rys. 1 a. Przepuszczać przez dozownik mieszankę gazów przy natężeniu przepływu 5 ÷ 10 ml/min w czasie 1 ÷ 2 min. Następnie wprowadzić 1 ml próbki na kolumnę chromatograficzną, przestawiając szybkim ruchem kurek dozownika w pozycję jak na rys. 1 b. Zaznaczyć na chromatogramie punkt startowy. Po zarejestrowaniu pełnego chromatogramu próbki stwierdzić, czy uzyskano wymaganą czułość oznaczania (p. 2.2 b).

W przypadku uzyskania przy pierwszym chromatogramie zbyt małej czułości (p. 2.2 b) powtórzyć oznaczanie przy zwiększonej czułości rejestratora lub biorąc do oznaczania większą próbkę. W przypadku uzyskania źle rozdzielonych „pków” powtórzyć oznaczanie obniżając temperaturę termostatu, zmieniając szybkość przepływu gazu nośnego lub stosując kolumnę o większej długości. Dla każdej przygotowanej kolumny ustalić optymalne dla niej warunki pracy.

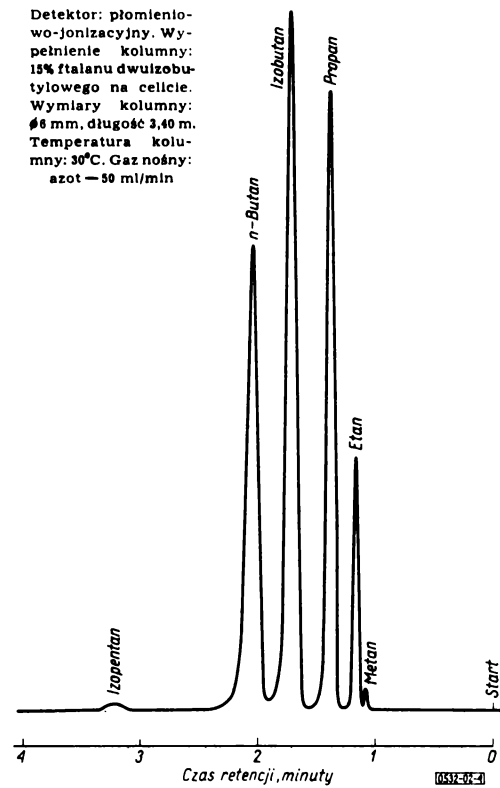
Na rys. 3 ÷ 6 pokazano chromatogramy uzyskane doświadczalnie dla poszczególnych kolumn, a w tablicy zestawiono względne czasy retencji poszczególnych składników oraz warunki pracy, przy których wykonano chromatogramy. Dane te należy traktować jako orientacyjne.

Detektor: przewodnościowy. Wypełnienie kolumny: 20% dwumetylosulfolanu na celicje. Wymiary kolumny: \varnothing 6 mm, długość 5 m. Temperatura kolumny: 25°C. Gaz nośny: wodór — 46 ml/min



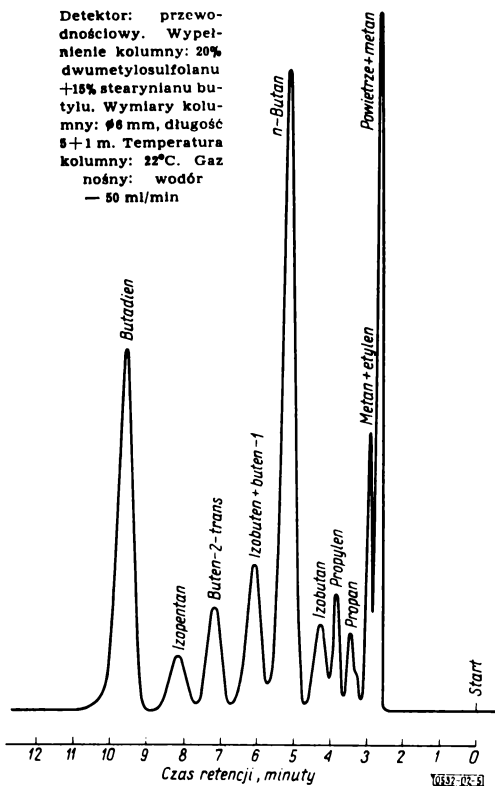
Rys. 3

Detektor: płomienio-jonizacyjny. Wypełnienie kolumny: 15% ftalanu dwulzobutyłowego na celicje. Wymiary kolumny: \varnothing 6 mm, długość 3,40 m. Temperatura kolumny: 30°C. Gaz nośny: azot — 50 ml/min



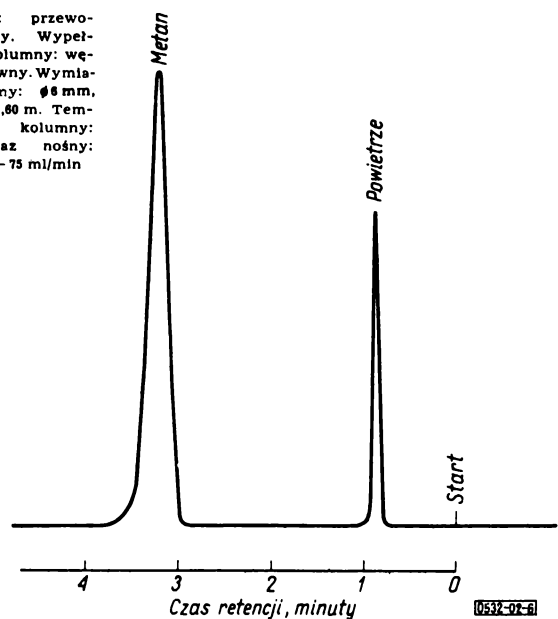
Rys. 4

Detektor: przewodnościowy. Wypełnienie kolumny: 20% dwumetylosulfolanu + 15% stearynianu butylu. Wymiary kolumny: \varnothing 6 mm, długość 8+1 m. Temperatura kolumny: 22°C. Gaz nośny: wodór — 50 ml/min



Rys. 5

Detektor: przewodnościowy. Wypełnienie kolumny: węgiel aktywny. Wymiary kolumny: \varnothing 6 mm, długość 1,60 m. Temperatura kolumny: 22°C. Gaz nośny: wodór — 75 ml/min



Rys. 6

Warunki pracy kolumny chromatograficznej oraz względne czasy retencji
poszczególnych składników gazu płynnego

Wypełnienie kolumny	20% dwumetylosulfolamu na celic- cie 0,2 ÷ 0,4 mm	15% ftalanu dwuizobutyloвого na celicie 0,2 ÷ 0,4 mm
Długość kolumny	5 m	3,4 m
Średnica kolumny	6 mm	6 mm
Temperatura kolumny	25°C	30°C
Gaz nośny	wodór	azot
Natężenie przepływu gazu nośnego	46 ml/min	50 ml/min
Przesuw papieru	12,5 mm/min	40 mm/min
Składnik	Względny czas retencji	Względny czas retencji
Metan	0,61	0,52
Powietrze	0,61	-
Etan	0,67	0,57
Propan	0,74	0,67
Izobutan	0,86	0,86
n-Butan	1,00	1,00
Izopentan	1,41	1,54
Wypełnienie kolumny	węgiel aktywny 0,2 ÷ 0,5 mm	
Długość kolumny	1,6 m	
Średnica kolumny	6 mm	
Temperatura kolumny	22°C	
Gaz nośny	wodór	
Natężenie przepływu gazu nośnego	75 ml/min	
Przesuw papieru	25 mm/min	
Składnik	Względny czas retencji	
Powietrze	1,00	
Metan	3,64	
Wypełnienie kolumny	20% dwumetylosulfolamu (5 m) + 15% stearynianu butylu (1 m) na celicie 0,2 ÷ 0,4 mm	
Długość kolumny	5 m + 1 m	
Średnica kolumny	6 mm	
Temperatura kolumny	22°C	
Gaz nośny	wodór	
Natężenie przepływu gazu nośnego	50 ml/min	
Przesuw papieru	12,5 mm/min	
Składnik	Względny czas retencji	
Powietrze + metan	0,52	
Etan + etylen	0,56	
Propan	0,66	
Propylen	0,76	
Izobutan	0,82	
n-Butan	1,00	
Izobuten + buten-1	1,17	
Buten-2 trans	1,39	
Izopentan	1,57	
Butadien	1,86	

Po wybraniu optymalnych warunków pracy kolumny wykonać trzy chromatogramy mieszanki wzorcowej. Zmierzyć czasy retencji, objętość retencyjną poszczególnych składników mieszanki wzorcowej i obliczyć względne objętości retencyjne, przyjmując objętość retencyjną *n*-butanu za jedność. Następnie w przypadku wykonywania pomiarów na kolumnach dzielących obliczyć współczynnik kalibracji w następujący sposób: splanimetrować powierzchnię pod „pikami” na trzech chromatogramach i obliczyć średnią arytmetyczną tych powierzchni, a następnie współczynnik kalibracji (K_x) dla każdego składnika osobno wg wzoru

$$K_x = \frac{m}{P_x} \quad (1)$$

w którym:

m - zawartość danego składnika w mieszaninie wzorcowej, % wag.,

P_x - średnia powierzchnia pod „pikiem” danego składnika na chromatogramie, mm^2 .

Metan i powietrze nie ulegają rozdzielaniu na kolumnach dzielących i dają na chromatogramie wspólny „pik”. Dlatego przy obliczaniu współczynnika kalibracji dla tych składników należy do wzoru (1) jako *m* wstawić łączną zawartość procentową powietrza i metanu w mieszaninie wzorcowej.

Dla rozdzielania metanu od powietrza stosować kolumnę adsorpcyjną węglową.

Inne węglowodory są absorbowane przez węgiel aktywny tak silnie, że w temperaturze oznaczania (20°C) nie ulegają desorpcji przy pomocy gazu nośnego. Ponieważ metan i powietrze przy detekcji przewodnościowej dają praktycznie jednakowe współczynniki kalibracji, pomiary kalibracyjne na kolumnie węglowej ograniczają się do dobrania i ustalenia optymalnych warunków rozdzielania obydwu składników i określenia w tych warunkach czasów retencji.

2.5.3. Wykonanie oznaczania w gazie zawierającym powietrze i węglowodory nasycone od C_1 do C_5 . Pobrać próbkę zgodnie z PN-61/C-04000. Próbnik umieścić w takiej pozycji, aby po odkręceniu zaworu pobrać próbkę z fazy ciekłej. Wylot próbnika połączyć odcinkiem rurki miedzianej długości nie większej niż $1,0 \div 1,5$ m i średnicy wewnętrznej $1 \div 2$ mm z dozownikiem chromatografu. Do termostatu chromatografu założyć kolumnę węglową i przygotować chromatograf do pracy wg 2.5.1, nastawiając go na warunki pracy ustalone dla kolumny węglowej w 2.5.2. Jako gaz nośny stosować wodór. Ustawić dozownik próbek w pozycji pobierania próbki, odkręcić ostrożnie zawór próbnika, ustalić natężenie przepływu gazu przez dozownik na $5 \div 10$ ml/min i przepuszczać gaz przy tym natężeniu przepływu w ciągu $1 \div 2$ min. Następnie wprowadzić próbkę na kolumnę chromatograficzną, zaznaczyć na chromatogramie punkt startowy i zamknąć zawór próbnika z gazem. Po zarejestrowaniu chromatogramu zmierzyć powierzchnię „pod pikami” powietrza i metanu.

Udział wagowy powietrza (U_{pow}) i metanu (U_{CH_4}) w mieszaninie powietrza z metanem obliczyć wg wzorów:

$$U_{\text{pow}} = \frac{P_{\text{pow}}}{P_{\text{pow}} + P_{\text{CH}_4}} \quad (2)$$

$$U_{\text{CH}_4} = 1 - U_{\text{pow}} \quad (3)$$

gdzie:

U_{pow} - udział wagowy powietrza w mieszaninie powietrze + metan,

U_{CH_4} - udział wagowy metanu w mieszaninie powietrze + metan,

P_{pow} - powierzchnia pod „pikiem” powietrza, mm^2 ,

P_{CH_4} - powierzchnia pod „pikiem” metanu, mm^2 .

Następnie założyć na chromatograf kolumnę z dwumetylosulfolanem (p. 2.4.1) lub ftalanem dwuizobutylovym (p. 2.4.2) i ustalić warunki wg 2.5.2. Jako gaz nośny należy

stosować wodór. Ustawić dozownik próbek w pozycji poboru próbki, otworzyć powoli zawór próbki i przepuszczać przez dozownik badany gaz przy natężeniu przepływu $5 \div 10$ ml/min w ciągu $1 \div 2$ min. Następnie wprowadzić próbkę na kolumnę, zaznaczyć na chromatogramie punkt startowy i zamknąć zawór próbki. Po zarejestrowaniu chromatogramu zmierzyć powierzchnię pod „pikami” przy pomocy planimetru i obliczyć zawartość (X) każdego składnika osobno: metanu z powietrzem, etanu, propanu, izobutanu, n-butanu oraz izopentanu w procentach wagowych wg wzoru

$$X = P_x \cdot K_x \quad (4)$$

w którym:

P_x - powierzchnia pod „pikiem” danego składnika na chromatogramie, mm^2 ,

K_x - współczynnik kalibracji danego składnika obliczony wg wzoru (1).

Zawartość metanu (X_1) i powietrza (X_2) w procentach wagowych obliczyć wg wzorów:

$$X_1 = U_{\text{pow}} \cdot X \quad (5)$$

$$X_2 = U_{\text{CH}_4} \cdot X \quad (6)$$

gdzie:

X - zawartość sumaryczna powietrza i metanu, obliczona wg wzoru (4), % wag.,

U_{pow} - udział wagowy powietrza w mieszaninie powietrze + metan, obliczony wg wzoru (2),

U_{CH_4} - udział wagowy metanu w mieszaninie powietrze + metan, obliczony wg wzoru (3).

Zawartość poszczególnych składników w procentach objętościowych (V) obliczyć wg następującego wzoru

$$V = \frac{\frac{X}{M}}{\sum \frac{X_n}{M_n}} \cdot 100 \quad (7)$$

w którym:

X - zawartość danego składnika obliczona wg wzoru (4), % wag.,

M - ciężar cząsteczkowy danego składnika,

$\sum \frac{X_n}{M_n}$ - suma ilorazów zawartości, w procentach wagowych, przez ciężary cząsteczkowe dla wszystkich składników.

W przypadku analiz serii próbek o podobnym składzie, wykonywanych przy niezmiennych warunkach pracy chromatografu, wystarczy wykonywać pomiary kalibracyjne i obliczanie współczynników kalibracji jeden raz. Natomiast dla próbek pojedynczych, różniących się znacznie składem, pomiary kalibracyjne powinny być wykonywane każdorazowo.

2.5.4. Wykonanie oznaczania w gazie zawierającym węglowodory nasycone od C_1 do C_5 . Należy postępować w analogiczny sposób jak w 2.5.3, z tym że rozdział chromatograficzny wykonać na kolumnie z ftalanem dwuizobutylovym lub z dwumetylosulfolanem, stosując jako gaz nośny - wodór lub azot.

2.5.5. Wykonanie oznaczania w gazie zawierającym węglowodory nasycone i nienasycone od C_1 do C_5 oraz powietrze. Należy postępować w analogiczny sposób jak w 2.5.3, z tym że rozdział chromatograficzny wykonać na kolumnie węglowej oraz na kolumnie z dwumetylosulfolanem i stearynianem butylu, stosując jako gaz nośny - wodór.

2.5.6. Wykonanie oznaczania w gazie zawierającym węglowodory nasycone i nienasycone od C_1 do C_5 . Należy postępować analogicznie jak w 2.5.3, z tym że rozdział chromatograficzny wykonać na kolumnie z dwumetylosulfolanem i stearynianem butylu, stosując jako gaz nośny - wodór lub azot.

2.6. Wykonanie oznaczania metodą bezpośrednią

2.6.1. Przygotowanie aparatu. Przygotować chromatograf z detektorem przewodnościowym wg 2.5.1. Chromatografu z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym nie należy stosować.

2.6.2. Wykonanie oznaczania w badanym gazie. W przypadku trudności w otrzymaniu wzorców o czystości 98,5% ÷ 99,5% (p. 2.3 i) koniecznych do obliczania współczynników kalibracji (p. 2.5.2) dopuszcza się wykonanie oznaczania w podany niżej sposób.

Ze wzorców o czystości nie niższej niż 90% wykonać mieszanki wzorcowe i przy ich pomocy ustalić optymalne warunki pracy (p. 2.5.2) dla stosowanych kolumn chromatograficznych.

Współczynników kalibracji nie oblicza się, zakładając że dla wszystkich oznaczonych składników są one równe. To upraszczające założenie powoduje, że wyniki otrzymane tą metodą są mniej dokładne od uzyskanych metodą kalibracyjną, chociaż powtarzalność obydwu metod jest taka sama.

W zależności od rodzaju i składu badanego gazu zastosować kolumnę przewidzianą w 2.5.3, lub 2.5.4, lub 2.5.5, lub 2.5.6. Rejestrację chromatogramów oraz pomiar powierzchni pod „pikami” należy wykonać wg 2.5.3.

Udziały powietrza i metanu obliczyć wg wzorów (2) i (3) na podstawie chromatogramu uzyskanego na kolumnie węglowej.

Zawartość poszczególnych składników (X_i): powietrza i metanu, etanu, propanu, izobutanu, n-butanu oraz izopentanu w procentach wagowych obliczyć wg wzoru

$$X_i = \frac{P_x}{P} \cdot 100 \quad (8)$$

w którym:

P_x - powierzchnia pod „pikiem” danego składnika, mm^2 ,

P - suma powierzchni pod „pikami” wszystkich składników zawartych w badanej próbce, mm^2 .

Zawartość metanu i powietrza w procentach wagowych obliczyć wg wzorów (5) i (6) przyjmując jako X sumaryczną zawartość metanu i powietrza uzyskaną wg wzoru (8). Przeliczenie procentów wagowych na objętościowe wykonać wg wzoru (7).

2.7. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się między sobą o wartości większe niż:

10% przy zawartości składnika poniżej 3%,

5% przy zawartości składnika 3 ÷ 10%,

1% przy zawartości składnika powyżej 10%.

Przy wynikach należy zaznaczyć, jaką metodą zostało wykonane oznaczenie: kalibracyjną czy bezpośrednią.

K O N I E C