

PALIWA GAZOWE	N O R M A   B R A N Ź O W A	BN-82
	Paliwa gazowe Oznaczenie składu gazu ziemnego metodą chromatografii gazowej Oznaczenie zawartości metanolu	0541-12/02
		Grupa katalogowa 1039

## 1. WSTĘP

**1.1. Przedmiot normy.** Przedmiotem normy jest oznaczenie zawartości metanolu w gazie ziemnym metodą chromatografii gazowej.

**1.2. Zakres stosowania metody.** Metoda chromatograficzna w zakresie stosowania od 5 mg/m<sup>3</sup> do 400 mg/m<sup>3</sup>.

## 2. METODA OZNACZANIA

**2.1. Zasada metody.** Metoda polega na chromatograficznym rozdzielaniu metanolu od innych składników badanego gazu w kolumnie chromatografu gazowego i obliczeniu zawartości przez porównanie powierzchni pików metanolu w próbce badanej i wzorcu.

### 2.2. Aparatura i przyrządy

a) Gazowy chromatograf wyposażony w termostat i detektor jonizacyjno-płomieniowy.

b) Rejestrator typu kompensacyjnego i stałej czasowej nie większej niż 1 s.

c) Dozownik, kran sześciodrożny z pipetą gazową 2 cm<sup>3</sup> lub 5 cm<sup>3</sup> (pętla gazowa), albo strzykawka gazoszczelna pojemności 2 cm<sup>3</sup> lub 5 cm<sup>3</sup>.

d) Termostat pozwalający na utrzymanie temperatury z dokładnością  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .

e) Regulator przepływu gazu nośnego pozwalający utrzymać przepływ z dokładnością  $\pm 3\%$ .

f) Integrator, planimetr lub linijka z podziałką milimetrową i lupa pomiarowa.

g) Kolumna wykonana ze stali nierdzewnej lub szkła o długości 370 ÷ 400 cm, średnicy wewnętrznej 2 ÷ 4 mm, średnicy zewnętrznej 4 ÷ 6 mm.

h) Mikrostrzykawka cieczowa 1  $\mu\text{l}$ .

i) Kolby pomiarowe 100 cm<sup>3</sup> i 1000 cm<sup>3</sup>.

j) Pipety pomiarowe pojemności 5 cm<sup>3</sup> i 10 cm<sup>3</sup>.

### 2.3. Odczynniki i materiały

a) Wypełnienie kolumny: Porapak N o granulacji 80 ÷ 100 mesh (0,15 ÷ 0,18 mm).

b) Gaz nośny: azot czystości 99,9%, hel czystości 99,9% lub argon czystości 99,9%.

c) Gazy pomocnicze: wodór czystości 99,9%, powietrze wolne od związków organicznych.

d) Metanol cz.d.a.

e) Filtr z bibuły lub waty usuwający zanieczyszczenia mechaniczne.

**2.4. Pobieranie próbek gazu.** Gaz ziemny pobiera się z przewodów gazowych linią odbiorczą połączoną bezpośrednio do chromatografu gazowego lub do próbników wykonanych ze stali nierdzewnej. Metoda poboru próbki zgodnie z BN-84/0532-01. Przed wprowadzeniem próbki do aparatu należy gaz oczyścić od zanieczyszczeń mechanicznych stosując np. filtr z waty.

**2.5. Przygotowanie kolumny chromatograficznej.** Pułste kolumny należy myć acetonem w celu ich odtłuszczenia, następnie wysuszyć. Tak przygotowaną kolumnę napełnić Porapakiem N o granulacji 80 ÷ 100 mesh. Napełnienia należy wykonać specjalnym aparatem będącym w wyposażeniu chromatografu. W przypadku jego braku napełnić wg BN-71/0532-02. Wypełnioną kolumnę należy aktywować przez 12 h w temperaturze 200°C w przepływie gazu nośnego 60 cm<sup>3</sup>/min. Przy wykonywaniu długiej serii pomiarów może występować płynięcie linii zerowej. Dla jej likwidacji wystarcza ogrzewanie kolumny w temperaturze 200°C i przepływie gazu nośnego przez 2 ÷ 3 h.

### 2.6. Warunki pracy kolumny

— kolumna z Porapakiem N,

— oznaczane składniki: metanol,

— długość kolumny: 370 cm,

— temperatura kolumny: 130°C  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ,

— gaz nośny: azot, argon lub hel,

— przepływ: 30 cm<sup>3</sup>/min  $\pm 2$  cm<sup>3</sup>/min,

— objętość dozowanej próbki: 2 cm<sup>3</sup>,

— detektor FID.

W przypadku gdy detektor ma niezależne ogrzewanie należy je ustawić na 150°C.

Przepływ gazów pomocniczych dla pracy detektora zgodnie z zaleceniem producenta chromatografu.

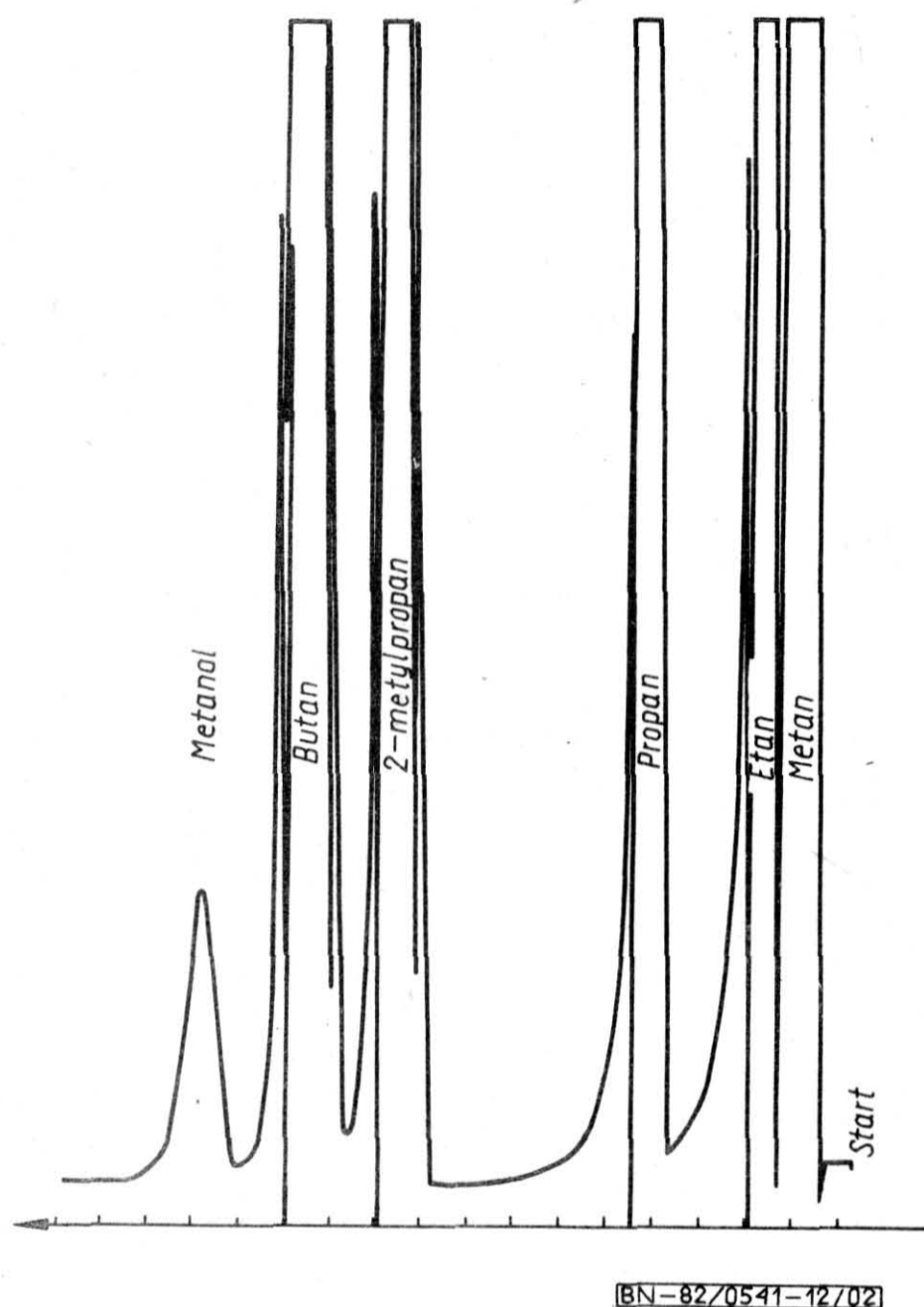
**2.7. Wykonanie oznaczania.** Badaną próbkę wprowadza się do aparatury za pomocą strzykawki gazoszczelnej lub za pomocą kranu sześciodrożnego. Uzyskuje się chromatogram, na którym poszczególne składniki wychodzą w następującej kolejności:

— metan,

Zgłoszona przez Instytut Górnictwa Naftowego i Gazownictwa  
Ustanowiona przez Ministra Górnictwa i Energetyki dnia 2 grudnia 1982 r.  
jako norma obowiązująca od dnia 1 lipca 1983 r.  
(Dz. Norm. i Miar nr 3/1983, poz. 4 oraz Dz. Norm. i Miar nr 7/1985, poz. 12)

- etan,
- propan,
- 2-metylpropan (*i*-butan),
- butan (*n*-butan),
- metanol,
- 2-metylbutan (*i*-pentan),
- pentan (*n*-pentan).

Przykładowy chromatogram przedstawiono na rysunku.



Zawartość ilościową wyznacza się metodą wzorca zewnętrznego. Polega ona na obliczeniu zawartości metanolu na podstawie wzorcowej mieszanki przez pomiar powierzchni piku metanolu na chromatogramie wzorcowym i porównaniu jej z powierzchnią metanolu w badanym gazie.

Kalibrację należy wykonać przed i po zakończeniu serii pomiarów. Zawartość metanolu we wzorcu powinna być zbliżona do zawartości w badanym gazie. Mieszkankę wzorcową może stanowić gaz ziemny z oznaczoną ilością metanolu.

**2.8. Wykonanie wzorca.** Do kolby pomiarowej pojemności 1 l odważyć 5 g metanolu cz.d.a. Kolbę należy uzupełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Tak przygotowany roztwór jest bazą dla sporządzania roztworów wzorcowych o żądanych stężeniach. Odpipetować 5 ml roztworu bazy do kolby pojemności 100 ml, uzupełnić ją wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Jest to roztwór metanolu o stężeniu 0,25 mg CH<sub>3</sub>OH/ml. 1 μl tego roztworu daje sygnał detektora o wielkości odpowiadającej sygnałowi przy zadozowaniu 5 cm<sup>3</sup> gazu o zawartości metanolu 50 mg/m<sup>3</sup> gazu w warunkach normalnych.

Rozcieńczenie 10 ml roztworu bazy w kolbie na 100 ml odpowiada stężeniu metanolu 0,5 mg CH<sub>3</sub>OH/1 ml roztworu. 1 μl tego roztworu daje sygnał detektora wielkości odpowiadającej sygnałowi przy zadozowaniu 5 cm<sup>3</sup> gazu o stężeniu metanolu 100 mg/m<sup>3</sup> gazu w warunkach normalnych.

W celu uzyskania roztworów o wyższych stężeniach należy użyć odpowiednio większej ilości roztworu bazowego.

Roztwory zawierające nie więcej niż 1 mg CH<sub>3</sub>OH/ml mają trwałość do 6 dni.

**2.9. Obliczanie wyników.** Zawartość metanolu ( $X_1$ ) w badanej próbce obliczyć w mg/m<sup>3</sup> wg wzoru

$$X_i = \frac{E_i}{V_x} \cdot \frac{A_i}{A_E}$$

w którym:

- $X_i$  — zawartość metanolu w gazie ziemnym w warunkach normalnych, mg/m<sup>3</sup>,
- $E_i$  — zawartość metanolu w zadozowanej ilości wzorca dla oznaczenia, mg,
- $V_x$  — objętość zadozowanej próbki, m<sup>3</sup>, ( $2 \cdot 10^{-6}$  m<sup>3</sup> lub  $5 \cdot 10^{-6}$  m<sup>3</sup>),
- $A_i$  — zmierzona powierzchnia piku metanolu w badanym gazie, mm<sup>2</sup>,
- $A_E$  — zmierzona powierzchnia piku metanolu we wzorcu, mm<sup>2</sup>.

**2.10. Dokładność i błąd analizy.** Za wynik przyjmuje się średnią dwóch pomiarów nie odbiegających od siebie więcej niż podano w tabelicy.

Zawartość metanolu mg/m <sup>3</sup>	Dopuszczalna różnica między rezultatem analizy tego samego gazu w mg/m <sup>3</sup> nie może być większa niż	
	w jednym laboratorium	w dwóch laboratoriach
5 ÷ 20	2	5
20 ÷ 100	5	10
> 100	10	15

K O N I E C

#### INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Instytut Górnictwa Naftowego i Gazownictwa, Kraków.

2. Normy związane

BN-84/0532-01 Gaz ziemny. Pobieranie próbek

BN-71/0532-02 Oznaczanie zawartości węglowodorów w gazach węglowodorowych C<sub>3</sub> — C<sub>4</sub> metodą chromatografii gazowej

3. Normy zagraniczne

RWPG CT СЭВ 2104-80 Газы горючие природные. Хроматографический метод определения содержания метанола.

4. Autor projektu normy — mgr Magdalena Skwarczyńska — Instytut Górnictwa Naftowego i Gazownictwa, Kraków.