

WĘGIEL KAMIENNY	NORMA BRANŻOWA	BN-78
	Węgiel kamienny Oznaczenie metodą chromatografii gazowej składu gazów z procesów rozkładu węgla	0501-02
		Grupa katalogowa I 19

1. PRZEDMIOT NORMY

Przedmiotem normy jest oznaczanie metodą chromatografii gazowej składu gazów poreakcyjnych, otrzymywanych w procesach pirolizy i uwodornienia węgla kamiennego, zawierających wodór, tlen, azot, tlenek węgla, dwutlenek węgla, siarkowodór, metan, etan, etylen, acetylen, propan, propylen, n-butan i izobutan.

2. METODA BADANIA

2.1. Zasada metody polega na trójstopniowym oznaczeniu składu gazów poreakcyjnych przy użyciu chromatografu gazowego z detektorem ciepłno-przewodnościowym, z wyposażeniem umożliwiającym wykonanie wielostopniowej analizy przez włączanie i wyłączenie dodatkowej kolumny zewnętrznej z obiegu gazu nośnego.

Pierwszy stopień analizy polega na oznaczaniu tlenu, azotu, tlenku węgla i metanu przy zastosowaniu układu dwóch szeregowo połączonych kolumn (zewnętrznej i wewnętrznej) oraz helu lub wodoru jako gazu nośnego.

W drugim stopniu oznacza się dwutlenek węgla, siarkowodór, etan, etylen, acetylen, propan, propylen, n-butan i izobutan przy zastosowaniu układu kolumny wewnętrznej oraz helu lub wodoru jako gazu nośnego.

W trzecim stopniu oznacza się wodór przy zastosowaniu układu kolumn połączonych (zewnętrznej i wewnętrznej) oraz argonu jako gazu nośnego.

Procentową zawartość poszczególnych składników gazów poreakcyjnych oblicza się na podstawie powierzchni pików otrzymanych na uzyskanych chromatogramach.

2.2. Aparatura, przyrządy i materiały

a) Chromatograf gazowy (np. firmy Carlo Erba "Frac-tovap" model C) z detektorem ciepłno-przewodnościowym, wyposażony w następujące części:

- blok metalowy do przyłączania kolumny zewnętrznej, z zaworem umożliwiającym włączanie i wyłączenie kolumny zewnętrznej,

- blok metalowy do przyłączania pipety dozownika próbek gazowych, z zaworem do wprowadzania próbki,

- wymienne pipety dozownika próbek gazowych, pojemności $0,5 \div 6,0 \text{ cm}^3$,

- kolumna ze stali nierdzewnej, o średnicy wewnętrznej $4 \div 5 \text{ mm}$ i o długości 50 cm , wygięta w kształcie litery U,

- kolumna ze stali nierdzewnej, o średnicy wewnętrznej $4 \div 5 \text{ mm}$ i o długości 80 cm , wygięta w kształcie litery U,

- wata szklana, zatyczki do kolumn z siatki metalowej lub z innych materiałów.

b) Przyrząd rejestrujący, dostosowany do chromatografu, o szerokości taśmy około 25 cm i prędkości przesuwu taśmy co najmniej 1 cm/min (np. rejestrator potencjometryczny firmy Leeds and Northrup "Speedomax" typ G model S).

c) Wibrator elektryczny lub inny przyrząd o podobnym działaniu.

d) Elektryczny piec muflowy, wyposażony w termoregulator, pozwalający na utrzymanie temperatury $350 \pm 10^\circ \text{C}$ lub inne urządzenie umożliwiające aktywację sit cząsteczkowych w tej temperaturze.

e) Pipety gazowe pojemności 500 cm^3 , uszczelnione smarem próżniowym.

f) Cylindry szklane grubościennie, pojemności 2000 cm^3 , 2 sztuki.

g) Urządzenie do sporządzania mieszanin gazów.

2.3. Odczynniki i materiały pomocnicze

a) Chlorek sodowy (NaCl) cz. d. a., roztwór nasycony, zakwaszony kwasem solnym (HCl) cz. d. a. (1,18) wobec 0,1 - procentowego roztworu oranżu metylowego i wysycony parami badanych substancji gazowych.

b) Hel sprężony o zawartości tlenu poniżej 0,01% obj. Dopuszcza się również stosowanie wodoru o zawartości tlenu poniżej 0,01% obj.

c) Argon sprężony o zawartości tlenu poniżej 0,01% obj.

d) Sita cząsteczkowe 5A o wielkości ziarna $0,25 \div 0,36 \text{ mm}$ (np. sita cząsteczkowe 5A 40/60 mesh firmy Carlo Erba).

Zgłoszona przez Główny Instytut Górnictwa
Ustanowiona przez Ministra Górnictwa dnia 10 sierpnia 1978 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 lipca 1979 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 19/1978 poz. 88)

e) Żel krzemionkowy o wielkości ziarna 30/60 mesh z fazą ciekłą Octoil S w ilości 3% (firmy Carlo Erba).

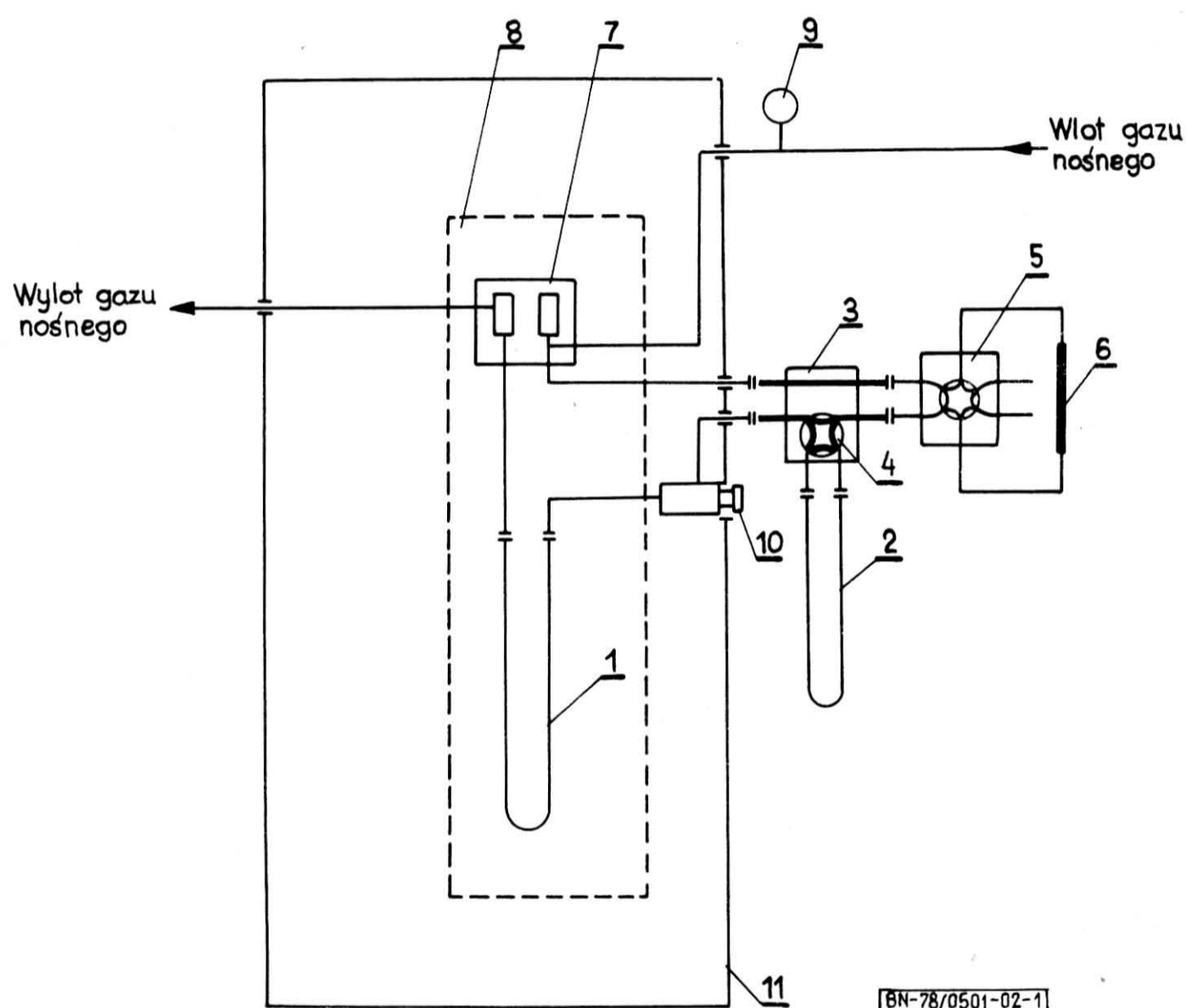
f) Wzorcowe mieszaniny gazów o znanym składzie, zbliżonym jakościowo i ilościowo do składu badanych gazów poreakcyjnych, służące do wyznaczania współczynników kalibracji. Zamiast wzorcowych mieszanin gazów można również stosować wzorcowe substancje gazowe o czystości co najmniej 98,5% obj.

g) Wzorcowe mieszaniny wodoru z argonem o składzie zbliżonym ilościowo do zawartości wodoru w badanych gazach poreakcyjnych.

2.4. Przygotowanie aparatury do oznaczania. Zgodnie ze schematem połączeń przedstawionym na rys. 1, przyłączyć do chromatografu blok metalowy (3) z zaworem (4). Do tego bloku przyłączyć blok metalowy (5) z pipetą dozownika próbek gazowych (6).

Drugą kolumnę ze stali nierdzewnej wg 2.2 a) o długości 80 cm napełnić żelem krzemionkowym wg 2.3 e), ubijając podczas napełniania zawartość kolumny przyrządem wg 2.2 c), a następnie zabezpieczyć obydwie końce kolumny watą szklaną i zatyczkami wg 2.2 a).

Kolumnę napełnioną sitami cząsteczkowymi zamocować w bloku metalowym (3) i umieścić ją w cylindrze wg 2.2 f), napełnionym wodą destylowaną o temperaturze $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Kolumnę napełnioną żelem krzemionkowym podłączyć zgodnie z instrukcją obsługi wewnątrz termostatu chromatografu. Podłączyć butlę z gazem nośnym (helem, wodorem lub argonem) do aparatu. Wyłączyć kolumnę zewnętrzną (2) z obiegu gazu nośnego. Wyregulować natężenie przepływu objętości gazu przez kolumnę wewnętrzną na



Rys. 1. Schemat połączeń aparatury

1 - kolumna wewnętrzna z żelem krzemionkowym, 2 - kolumna zewnętrzna z sitami cząsteczkowymi, 3 - blok metalowy do zamocowania kolumny zewnętrznej (2), z zaworem przełączającym (4), 4 - zawór przełączający układ kolumny połączonych szeregowo na układ kolumny wewnętrznej, 5 - blok metalowy do zamocowania pipety dozownika próbek gazowych, z zaworem do wprowadzania próbki gazu, 6 - pipeta dozownika próbek gazowych, 7 - detektor cieplno-przewodnościowy, 8 - komora termostatu, 9 - regulator ciśnienia gazu, 10 - dozownik próbek ciekłych, 11 - obudowa chromatografu

Sita cząsteczkowe wg 2.3 d) aktywować przez 2 h w piecu lub w innym urządzeniu wg 2.2 d) w temperaturze $350 \pm 10^{\circ}\text{C}$, a następnie napełnić nimi kolumnę ze stali nierdzewnej o długości 50 cm wg 2.2 a). Podczas napełniania ubijać zawartość kolumny przyrządem wg 2.2 c). Po napełnieniu zabezpieczyć obydwie końce kolumny watą szklaną i zatyczkami wg 2.2 a).

około $10 \div 20 \text{ cm}^3/\text{min}$. Nastawić termostat chromatografu na temperaturę 130°C i w tej temperaturze przez 24 h aktywować wypełnienie kolumny wewnętrznej przy ustalonym natężeniu przepływu objętości gazu nośnego.

Wypełnienia kolumn należy wymieniać co pewien okres, zależnie od stopnia ich dezaktywacji.

2.5. Wyznaczanie mnożników korekcyjnych dla współczynników kalibracji

2.5.1. Sporządzanie chromatogramów powietrza otoczenia w warunkach wyznaczania współczynników kalibracji. Po przygotowaniu aparatury wg 2.4 i 2.8.1 wprowadzić próbkę otaczającego powietrza do obiegu gazu nośnego (helu lub wodoru) za pomocą dozownika próbek gazowych, zaopatrzonego w pipetę dozującą pojemności około 3 cm³ i zarejestrować chromatogramy w układzie kolumn połączonych (zewnątrznej i wewnętrznej) oraz w układzie kolumny wewnętrznej wg 2.8.1 i 2.8.2. Badania te wykonać trzykrotnie: przed, podczas i po zakończeniu wyznaczania współczynników kalibracji.

Do sporządzania chromatogramów powietrza, wzorcowej mieszaniny gazów oraz gazów poreakcyjnych z procesów rozkładu węgla należy stosować tę samą pipetę dozującą.

Na chromatogramach otrzymanych przy zastosowaniu układu kolumn połączonych zmierzyć powierzchnię pików azotu.

Na chromatogramach otrzymanych przy zastosowaniu układu kolumny wewnętrznej zmierzyć powierzchnię pików powietrza.

2.5.2. Sporządzanie chromatogramów powietrza otoczenia w warunkach oznaczania składu gazów poreakcyjnych. Przed oznaczaniem składu gazów poreakcyjnych przeprowadzić w takich samych warunkach badanie powietrza otoczenia w obydwu układach kolumn wg 2.5.1, wykonując dla celów kontrolnych dwa lub trzy pomiary.

W przypadku wykonywania w tym samym dniu większej liczby oznaczeń należy sporządzać chromatogramy powietrza otoczenia co 5 ÷ 6 h.

Na chromatogramie, otrzymanym przy zastosowaniu układu kolumn połączonych, zmierzyć powierzchnię pików azotu, a na chromatogramie otrzymanym przy zastosowaniu układu kolumny wewnętrznej zmierzyć powierzchnię pików powietrza.

2.5.3. Obliczanie mnożników korekcyjnych dla współczynników kalibracji

a) Mnożnik korekcyjny (f_1) dla współczynników kalibracji dla składników gazów poreakcyjnych, oznaczanych wg 2.8.1, obliczyć wg wzoru

$$f_1 = \frac{h_a}{h_{a1}} \quad (1)$$

w którym:

h_a - średnia powierzchnia pików azotu na chromatogramie powietrza, otrzymanym wg 2.5.1, mm²,

h_{a1} - powierzchnia pików azotu na chromatogramie powietrza, otrzymanym wg 2.5.2, mm²

b) Mnożnik korekcyjny (f_2) dla współczynników kalibracji dla składników gazów poreakcyjnych, oznaczanych wg 2.8.2, obliczyć wg wzoru

$$f_2 = \frac{h_p}{h_{p1}} \quad (2)$$

w którym:

h_p - średnia powierzchnia pików powietrza na chromatogramie powietrza, otrzymanym wg 2.5.1, mm²,

h_{p1} - powierzchnia pików powietrza na chromatogramie powietrza, otrzymanym wg 2.5.2, mm².

2.6. Wyznaczanie współczynników kalibracji

2.6.1. Wyznaczanie współczynników kalibracji przy użyciu wzorcowych mieszanin gazów. Po przygotowaniu aparatury wg 2.4 i 2.8.1 wyznaczyć współczynniki kalibracji dla poszczególnych gazów. W tym celu wzorcową mieszaninę gazów wg 2.3 f) wprowadzić do obiegu gazu nośnego (helu lub wodoru) za pomocą dozownika próbek gazowych, zaopatrzonego w pipetę dozującą pojemności około 3 cm³ i przeprowadzić oznaczanie składu mieszaniny gazów wg 2.8.1 i 2.8.2 w taki sam sposób, jak w przypadku badania gazów poreakcyjnych z procesów rozkładu węgla.

Obliczyć powierzchnie poszczególnych pików na chromatogramach, otrzymanych podczas badania wzorcowej mieszaniny gazów, jako iloczyny wysokości i szerokości pików w połowie ich wysokości. Powierzchnie pików pomnożyć przez wartości stosowanych czułości.

Współczynnik kalibracji (K_i) dla każdego składnika wzorcowej mieszaniny gazów obliczyć w procentach obj. na milimetr kwadratowy wg wzoru

$$K_i = \frac{a_i}{P_i} \quad (3)$$

w którym:

a_i - zawartość i -tego składnika we wzorcowej mieszaninie gazów, % obj.,

P_i - powierzchnia pików i -tego składnika, mm².

Po zmianie wypełnienia kolumn należy ponownie wyznaczyć współczynniki kalibracji.

2.6.2. Wyznaczanie współczynników kalibracji przy użyciu wzorcowych substancji gazowych.

W przypadku braku wzorcowej mieszaniny gazów można wyznaczyć współczynniki kalibracji przy użyciu pojedynczych wzorcowych substancji gazowych, odpowiadających poszczególnym składnikom gazów poreakcyjnych z procesów rozkładu węgla.

W tym celu z poszczególnych wzorcowych substancji gazowych wg 2.3 f) przez rozcieńczenie ich helem, wodorem lub argonem przygotować mieszaniny o znanej zawartości danego składnika, odpowiadającej średniej zawartości tego składnika w gazach poreakcyjnych.

Wyznaczanie oraz obliczanie współczynników kalibracji przy użyciu mieszanin gazów, przygotowanych w ten sposób, wykonać zgodnie z 2.6.1.

2.7. Pobieranie próbek. Próbki gazów poreakcyjnych, pochodzących z procesów rozkładu węgla kamiennego, należy pobierać wg PN-70/C-84901. Zaleca się pobieranie odrębnej próbki do oznaczania zawartości wodoru.

2.8. Wykonanie oznaczania.

2.8.1. Oznaczanie zawartości tlenu, azotu, tlenku węgla i metanu. Uruchomić chromatograf wg instrukcji obsługi. W celu ustalenia natężenia przepływu objętości helu (wodoru) wyłączyć zaworem (4) z obiegu gazu nośnego kolumnę zewnętrzną (2), umieszczoną w cylindrze wg 2.2f), napełnionym wodą destylowaną o temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$. W układzie kolumny wewnętrznej wyregulować natężenie przepływu objętości helu (wodoru) na $100 \text{ cm}^3/\text{min}$. Za pomocą zaworu (4) włączyć ponownie kolumnę zewnętrzną do obiegu gazu nośnego. Sprawdzić natężenie przepływu objętości helu (wodoru) przez obie kolumny; powinno ono wynosić około $80 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Następnie nastawić temperaturę termostatu na $70 \pm 1^\circ\text{C}$ i po ustaleniu się linii podstawowej wyregulować natężenie prądu detektora zgodnie z instrukcją obsługi (w przypadku chromatografu firmy Carlo Erba natężenie prądu detektora powinno wynosić 230 mA). Włączyć przesuw taśmy rejestrującej i nastawić jego prędkość co najmniej na $1 \text{ cm}/\text{min}$.

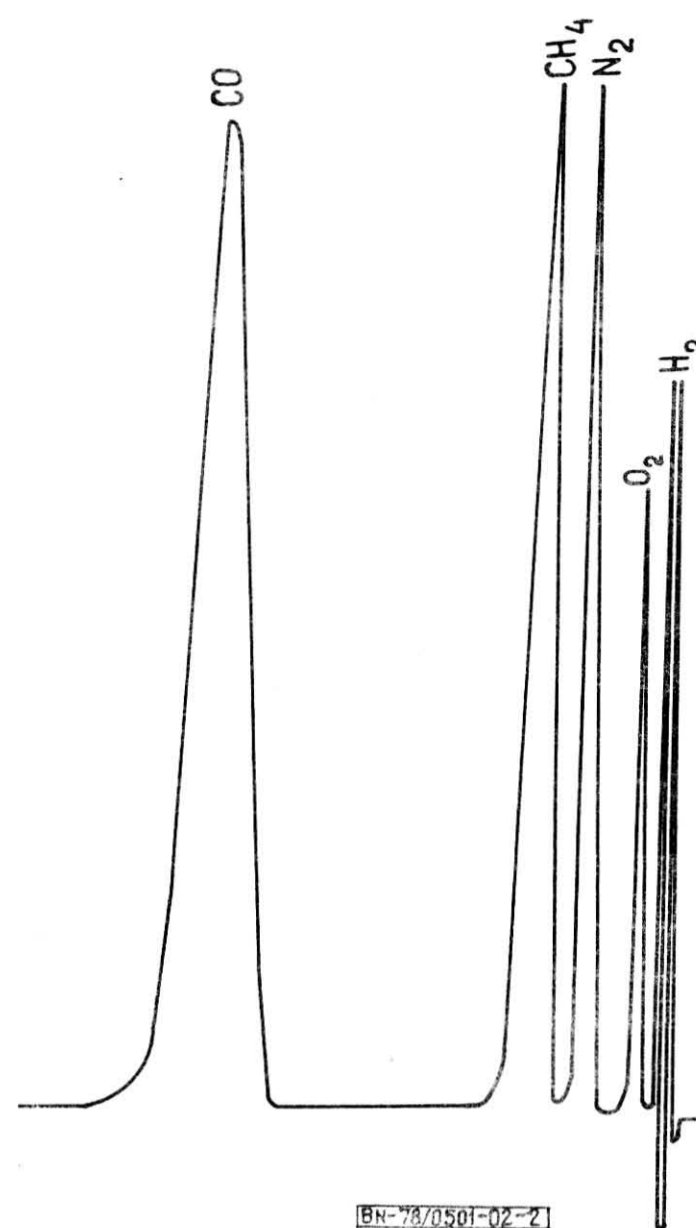
Pipetę gazową z próbką gazów poreakcyjnych, pobraną wg 2.7, zanurzyć w cylindrze zawierającym nasycony roztwór chlorku sodowego wg 2.3 a). Górny koniec pipety gazowej połączyć krótkim węzłem gumowym z dozownikiem próbek gazowych, zaopatrzonym w pipetę dozującą pojemności około 3 cm^3 i przepłukać ją przy użyciu około 50 cm^3 badanej próbki. Z kolei próbkę z pipety dozującej wprowadzić do obiegu gazu nośnego i wykonać oznaczenie w układzie kolumn połączonych, rejestrując chromatogram.

Kolejność pików składników gazów poreakcyjnych na chromatogramie, otrzymanym przy zastosowaniu układu kolumn połączonych, przedstawiono na rys. 2.

Identyfikację pików poszczególnych składników badanej próbki gazów przeprowadzić na podstawie porównania czasów retencji tych składników z czasami retencji składników wzorcowych mieszanin gazów lub wzorcowych substancji gazowych wg 2.3 f).

W przypadku stwierdzenia po otrzymaniu pierwszego chromatogramu zbyt małej czułości, przyjętej do oznaczania, należy powtórzyć oznaczenie przy zwiększonej czułości rejestratora, lub przy użyciu pipety dozującej o większej pojemności.

W przypadku zastosowania pipety dozującej o większej pojemności, należy wyznaczyć dla niej mnożniki korekcyjne wg 2.5 oraz współczynniki kalibracji wg 2.6.



Rys. 2. Przykładowy chromatogram składu gazów poreakcyjnych, otrzymany przy oznaczaniu w układzie kolumn połączonych

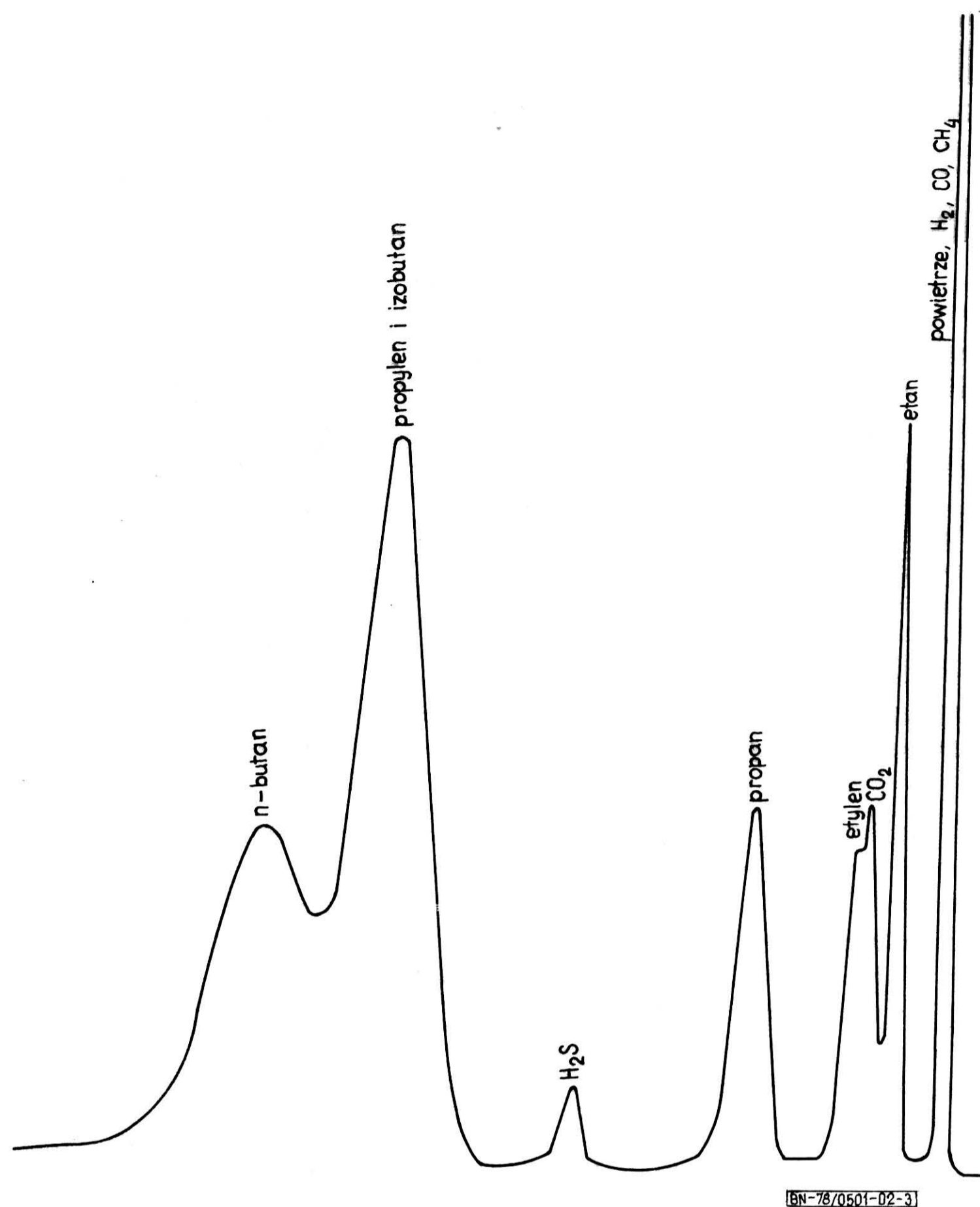
Należy stosować taką czułość rejestratora, aby piki na otrzymanym chromatogramie, odpowiadające poszczególnym składnikom badanej próbki gazów, miały możliwie jak największe wysokości.

Należy wykonać co najmniej dwa równoległe oznaczenia.

Na otrzymanym chromatogramie wykonać pomiary wysokości poszczególnych pików oraz szerokości pików w połowie ich wysokości i obliczyć powierzchnie pików jako iloczyn tych wartości. Otrzymane wartości powierzchni pików pomnożyć przez wartości stosowanych czułości.

2.8.2. Oznaczanie zawartości dwutlenku węgla, siarkowodoru, etanu, etylenu, acetyleny, propanu, propylenu, n-butanu i izobutanu. Po wykonaniu oznaczania wg 2.8.1 wyłączyć kolumnę zewnętrzną (2) zaworem (4) z obiegu gazu nośnego. Następnie w taki sam sposób, jak w 2.8.1, wprowadzić znowu do obiegu gazu nośnego około 3 cm^3 badanej próbki gazów poreakcyjnych i wykonać oznaczenie w układzie kolumny wewnętrznej, rejestrując chromatogram. Należy wykonać co najmniej dwa równoległe oznaczenia. Kolejność pików składników gazów poreakcyjnych na chromatogramie, otrzymanym przy zastosowaniu układu kolumny wewnętrznej, przedstawiono na rys. 3.

Identyfikację pików poszczególnych składników badanej próbki gazów na otrzymanym chromatogramie oraz obliczenia powierzchni tych pików wykonać zgodnie z 2.8.1.



Rys. 3. Przykładowy chromatogram składu gazów poreakcyjnych, otrzymany przy oznaczaniu w układzie kolumny wewnętrznej

2.8.3. Oznaczanie zawartości wodoru. Do chromatografu podłączyć butlę z argonem i w układzie kolumn połączonej ustalić natężenie przepływu objętości argonu na około $50 \text{ cm}^3/\text{min}$. Temperaturę termostatu nastawić na $70 \pm 1^\circ\text{C}$ i po ustaleniu się linii podstawowej wyregulować natężenie prądu detektora zgodnie z instrukcją obsługi (w przypadku chromatografu firmy Carlo Erba natężenie prądu detektora powinno wynosić 170 mA). Włączyć przesuw taśmy rejestrującej i nastawić jego prędkość co najmniej na $1 \text{ cm}/\text{min}$.

Pipetę gazową z próbką gazów poreakcyjnych, pobraną wg 2.7, zanurzyć w cylindrze zawierającym nasycony roztwór chlorku sodowego wg 2.3 a). Górny koniec pipety gazowej połączyć węzłem gumowym z dozownikiem próbek gazowych, zaopatrzonym w pipetę dozującą. Zależnie od zawartości

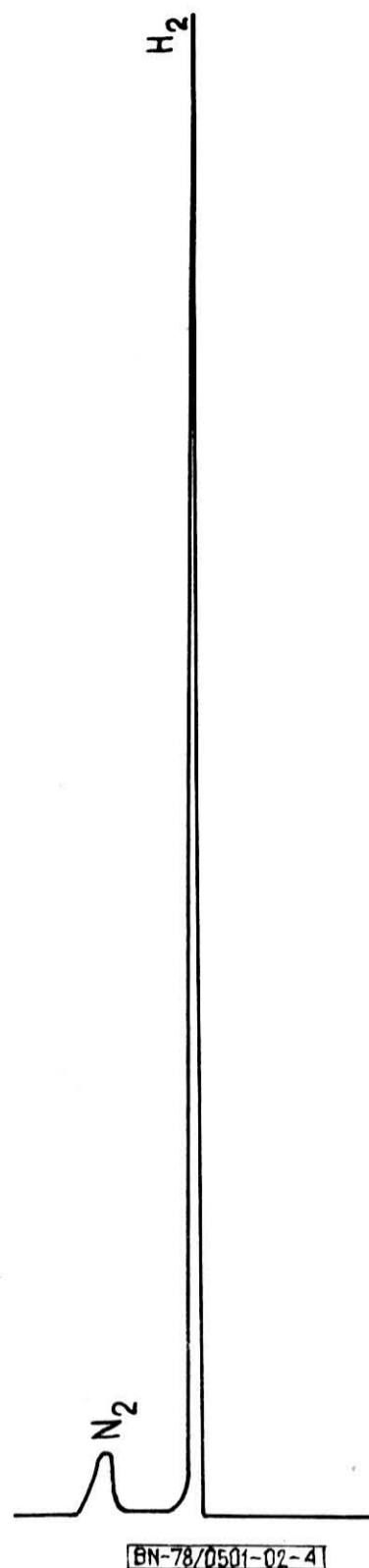
wodoru w gazach poreakcyjnych stosować następujące pojemności pipet dozujących:

- około $3,0 \text{ cm}^3$ - dla zawartości wodoru do 20% obj.
- około $1,5 \text{ cm}^3$ - dla zawartości wodoru powyżej 20 do 75% obj. ,
- około $0,5 \text{ cm}^3$ - dla zawartości wodoru powyżej 75 do 100% obj.

Przepłukać pipetę dozującą przy użyciu około 50 cm^3 badanej próbki gazów. Następnie próbkę z pipety dozującej wprowadzić do obiegu argonu i wykonać oznaczenie, rejestrując chromatogram.

Należy wykonać co najmniej dwa równoległe oznaczenia.

Przykładowy chromatogram, otrzymany podczas oznaczania zawartości wodoru w gazach poreakcyjnych, przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Przykładowy chromatogram składu gazów poreakcyjnych, otrzymany przy oznaczaniu zawartości wodoru

Obliczyć powierzchnię pików wodoru na uzyskanym chromatogramie jako iloczyn wysokości i szerokości pików w połowie jego wysokości. Otrzymałą wartość pomnożyć przez wartość stosowanej czułości.

Równoległe z oznaczaniem zawartości wodoru w gazach poreakcyjnych wyznaczyć współczynnik kalibracji dla wodoru. W tym celu przeprowadzić badania wzorcowych mieszanin wodoru z argonem wg 2.3 g) w taki sam sposób, jak w przypadku oznaczania wodoru w gazach poreakcyjnych. Obliczyć powierzchnie pików wodoru na otrzymanych chromatogramach i wartości te pomnożyć przez wartości stosowanych czułości.

Współczynnik kalibracji dla wodoru (K_w) obliczyć w procentach obj. na milimetr kwadratowy wg wzoru

$$K_w = \frac{a_w}{P_w} \quad (4)$$

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę - Główny Instytut Górnictwa.

2. Normy związane

PN-70/C-84901 Pobieranie próbek produktów gazowych

w którym:

a_w - zawartość wodoru we wzorcowej mieszaninie wodoru, % obj.,

P_w - powierzchnia pików wodoru, mm^2 .

2.9. Obliczanie wyników oznaczania

2.9.1. Obliczanie zawartości tlenu, azotu, tlenku węgla i metanu. Zawartość poszczególnych składników gazów poreakcyjnych (X_i), oznaczonych wg 2.8.1, obliczyć w procentach obj. wg wzoru

$$X_i = P_i K_i f_1 \quad (5)$$

w którym:

P_i - powierzchnia pików i -tego składnika gazów poreakcyjnych, mm^2 ,

K_i - współczynnik kalibracji dla i -tego składnika gazów poreakcyjnych, wyznaczony wg 2.6.1 lub 2.6.2, % obj./ mm^2 ,

f_1 - mnożnik korekcyjny dla współczynników kalibracji, obliczony wg wzoru (1), podanego w 2.5.3 a).

2.9.2. Obliczanie zawartości dwutlenku węgla, siarkowodoru, etanu, etylenu, acetylenu, propanu, propylenu, n-butanu i izobutanu. Zawartość poszczególnych składników gazów poreakcyjnych (Y_i), oznaczonych wg 2.8.2, obliczyć w procentach obj. wg wzoru

$$Y_i = P_i K_i f_2 \quad (6)$$

w którym:

P_i - powierzchnia pików i -tego składnika gazów poreakcyjnych, mm^2 ,

K_i - współczynnik kalibracji dla i -tego składnika gazów poreakcyjnych, wyznaczony wg 2.6.1 lub 2.6.2, % obj./ mm^2 ,

f_2 - mnożnik korekcyjny dla współczynników kalibracji, obliczony wg wzoru (2), podanego w 2.5.3 b).

2.9.3. Obliczanie zawartości wodoru. Zawartość wodoru w badanej próbce gazów poreakcyjnych (X_w) obliczyć w procentach obj. wg wzoru

$$X_w = P_{wx} \cdot K_w \quad (7)$$

w którym:

P_{wx} - powierzchnia pików wodoru na chromatogramie próbki gazów poreakcyjnych, mm^2 ,

K_w - współczynnik kalibracji dla wodoru wyznaczony wg 2.8.3, wzór (4), % obj./ mm^2 .

2.10. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik końcowy oznaczania składu gazów poreakcyjnych, pochodzących z procesów rozkładu węgla, należy przyjąć wyniki oznaczania zawartości poszczególnych składników tych gazów, obliczone wg 2.9.

3. Autorzy projektu normy - mgr Barbara Czarnotęska, mgr inż. Barbara Kopaczka, mgr Anna Gorgoń - Główny Instytut Górnictwa.