

PALIWA GAZOWE	N O R M A B R A N Ż O W A	BN-79
	Uzdatnianie paliw gazowych	0547-01.07
	Nawanianie	
	Oznaczanie zawartości czterohydrotiofenu (THT)	Grupa katalogowa II 11

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest oznaczanie zawartości czterohydrotiofenu (THT) w nawo-
nionych paliwach gazowych wg PN-71/C-96001 gru-
pa II (GZ).

1.2. Rodzaje metod. Norma obejmuje następujące
metody oznaczania zawartości czterohydrotiofenu
(THT):

- metodę manganometryczną,
- metodę chromatografii gazowej z detekcją płomie-
niowo-jonizacyjną.

1.3. Zakres stosowania metod

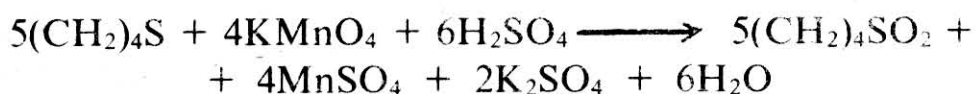
- metoda manganometryczna ma zastosowanie przy
oznaczaniu zawartości THT w gazach ziemnych o stę-
żeniu THT powyżej 5 mg/m³ gazu,
- metoda chromatografii gazowej z detekcją płomie-
niowo-jonizacyjną ma zastosowanie przy oznaczaniu
zawartości THT w gazach ziemnych o stężeniu THT
powyżej 4 mg/m³ gazu.

2. METODY BADAŃ

2.1. Metoda manganometryczna

2.1.1. Zasada metody. Metoda manganometrycznego
oznaczania zawartości czterohydrotiofenu w gazie ziem-
nym polega na przepuszczeniu określonej objętości ba-
danego gazu przez zakwaszony roztwór nadmangania-
nu potasowego o określonym mianie. W tych warun-
kach THT utlenia się do sulfolanu czterometyleno-
wego.

Proces utleniania przebiega wg równania



Nadmiar nieprzereagowanego nadmanganianu pota-
sowego oznacza się przez odmiareczkowanie dodanego
w nadmiarze kwasu szczawiowego roztworem nadman-
ganianu potasowego.

2.1.2. Aparatura i przyrządy

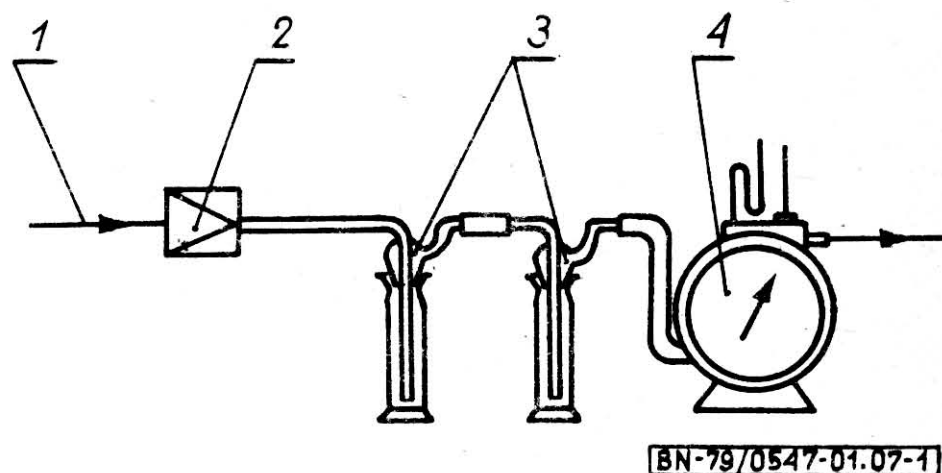
- Biureta pojemności 10 cm³ z podziałką co
0,01 cm³,

- Cylindry pomiarowe pojemności 50 cm³ —
3 sztuki.
- Gazomierz laboratoryjny mokry pojemności
2 dm³.
- Kolby pomiarowe pojemności 1000 cm³ —
2 sztuki.
- Kolby stożkowe pojemności 250 cm³ — 4 sztuki.
- Pipety pomiarowe pojemności 5 i 10 cm³.
- Pipety pomiarowe pojemności 10 cm³ z podziałką
co 0,5 cm³ — 2 sztuki.
- Płuczki Dreschla pojemności 100 cm³ — 4 sztuki.
- Reduktor ciśnienia.
- Zestaw do destylacji zwykłej z kolbą pojemności
1 dm³ — 3 sztuki.

2.1.3. Odczynniki i roztwory

- Kwas siarkowy cz.d.a., roztwór 10-procentowy.
- Kwas szczawiowy cz.d.a., roztwór 0,1N.
- Nadmanganian potasowy cz.d.a., roztwór 0,1N.
- Woda redestylowana znad KMnO₄, przygotowana
następująco: do wody destylowanej dodać niewielką
ilość stałego KMnO₄ (kilka kryształków na dm³ wody)
i oddestylować wodę.

2.1.4. Przygotowanie do oznaczania. Do dwóch płu-
czek gazowych wg 2.1.2h) wprowadzić po 5 cm³ 0,1N
roztworu KMnO₄, 10 cm³ 10-procentowego roztworu
H₂SO₄ i 50 cm³ wody redestylowanej wg 2.1.3d).
Następnie zestawić aparaturę wg rys. 1, stosując do po-
łączeń rurki szklane łączone na styk krótkimi węzami
gumowymi.



BN-79/0547-01.07-1

Rys. 1

1 — źródło gazu, 2 — reduktor, 3 — płuczki z roztworem pochłania-
jącym, 4 — gazomierz laboratoryjny

Zgłoszona przez Instytut Górnictwa Naftowego i Gazownictwa
Ustanowiona przez Ministra Górnictwa dnia 7 czerwca 1979 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 stycznia 1980 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 16/1979 poz. 83)

Przygotować gazomierz do pomiaru objętości wg BN-76/0541-09 i połączyć aparaturę ze źródłem badanego gazu. Jeżeli ciśnienie badanego gazu jest wyższe niż 2 kPa, stosować do pobierania próbki gazu reduktor ciśnienia.

Zbadać szczelność aparatury, przy czym za szczelną uważa się aparaturę, gdy przy otwartym kurku probierczym a zamkniętym odpływie gazu z płuczki drugiej, w płuczkach nie ukazują się pęcherzyki gazu.

2.1.5. Wykonanie oznaczania. Po przygotowaniu aparatury wg 2.1.4 otworzyć ostrożnie zawór dopływu gazu i wyregulować przepływ gazu tak, aby szybkość przepływu gazu przez aparaturę wynosiła 100 dm³/h.

Pomiar objętości pobranego gazu do oznaczania wykonać wg BN-76/0541-09.

Przepuścić przez płuczki 200 dm³ gazu. Jeżeli w trakcie przepuszczania gazu przez płuczki roztwór pochłaniający w pierwszej płuczce zmieni zabarwienie na kolor brązowy, należy przerwać przepuszczanie gazu, odczytać objętość przepuszczonego gazu, przygotować płuczkę z nowym roztworem pochłaniającym i do analizy pobrać próbkę gazu o objętości równej $\frac{2}{3}$ poprzednio przepuszczonej.

Po ukończeniu absorpcji, zawartość każdej płuczki przelać do oddzielnej kolby stożkowej, dodać do każdej 10 cm³ 0,1N roztworu kwasu szczawiowego i ogrzewać zawartość kolby do temperatury 85°C. Po odbarwieniu się roztworu, stosując biuretę wg 2.1.2a), zmiareczkować go 0,1N roztworem KMnO₄ do pierwszego różowego zabarwienia utrzymującego się 30 s.

2.1.6. Wykonanie ślepej próby. Dwie płuczki gazowe wg 2.1.2h) napęlnić roztworem jak w 2.1.4 i przepuścić gaz ziemny nienawoniony w ilości tej samej co w trakcie właściwej próby. Następnie postępować jak w 2.1.5.

2.1.7. Obliczenie wyników oznaczania. Zawartość THT w badanym gazie ziemnym (X) obliczyć w mg/m³ wg wzoru

$$X = 2,208 \cdot 10^3 \frac{V_1 - V_s}{V_0} \quad (1)$$

w którym:

2,208 — ilość THT w mg odpowiadająca 1 cm³ 0,1N roztworu KMnO₄,

V_1 — objętość 0,1N roztworu KMnO₄ zużyta do zmiareczkowania próbki, cm³,

V_s — objętość 0,1N roztworu KMnO₄ zużyta do zmiareczkowania ślepej próby, cm³,

V_0 — objętość przepuszczonego przez aparaturę gazu, dm³, obliczona wg BN-76/0541-09.

Jeżeli różnica ($V_1 - V_s$) przy zmiareczkowaniu zawartości drugiej płuczki jest większa niż 0,1 cm³, oznaczanie THT w gazie ziemnym należy powtórzyć, stosując do oznaczania $\frac{2}{3}$ objętości gazu przepuszczonego przez płuczki.

2.1.8. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej dwóch równoległych oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż o 10% dla zawartości THT powyżej 10 mg/m³ i 20% dla zawartości THT od 5 do 10 mg/m³.

2.2. Metoda chromatografii gazowej

2.2.1. Zasada metody. Metoda polega na chromatograficznym rozdzielaniu czterohydrotiofenu od innych składników badanego gazu.

Zawartość THT oblicza się na podstawie uzyskanego chromatogramu.

2.2.2. Aparatura i przyrządy

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

b) Kolumna chromatograficzna ze stali nierdzewnej o długości 4 m i średnicy wewnętrznej 2 mm lub o innych wymiarach zapewniających rozdział THT od innych składników wpływających z kolumny.

c) Mikrostrzykawka pojemności 10 mm³ z działką elementarną co 0,1 mm³.

d) Naczynko zamykane korkiem szlifowanym.

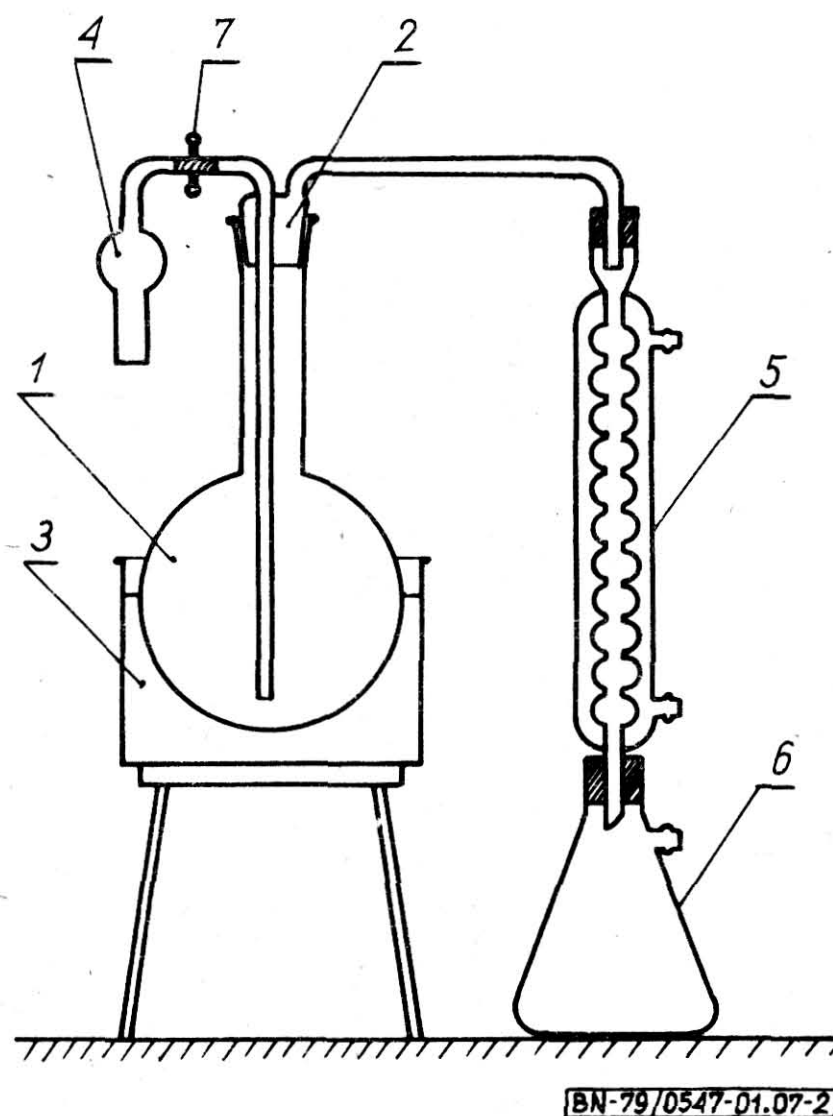
e) Pipety gazowe pojemności 500 cm³.

f) Pipety pomiarowe pojemności 5 cm³.

g) Strzykawki gazowe pojemności 1, 2 i 5 cm³ lub dozownik odpowiedniej pojemności.

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

i) Zestaw aparatury do sporządzania wypełnienia kolumny wg rys. 2.



Rys. 2

1 — kolba kulista, 2 — nasadka zabezpieczająca, 3 — łożnia wodna, 4 — rurka zabezpieczająca z chlorkiem wapnia, 5 — chłodnica kulkowa, 6 — kolba ssawkowa, 7 — ściskacz

2.2.3. Odczynniki i materiały

a) Argon lub azot o czystości co najmniej 98,5%,

b) Chloroform ch.cz. lub chlorek metylenowy,

c) Chromosorb W o ziarnie 45 ÷ 60 mesh lub inny o podobnych własnościach rozdziału THT od innych składników wpływających z kolumny.

- d) Czterohydrotiofen do chromatografii.
- e) Ftalan dwunonylu do chromatografii lub inny związek o podobnych własnościach.
- f) *p*-Ksylen do chromatografii.
- g) Powietrze o czystości co najmniej 99,5%.
- h) Roztwór wzorcowy podstawowy: kalibrowaną pipetą odmierzyć 5 cm³ *p*-ksylenu do naczynka zamykanego korkiem szlifowanym. Mikrostrzykawką wprowadzić 1 mm³ czterohydrotiofenu. Roztwór starannie wymieszać. 1 mm³ tego roztworu zawiera 0,2 mg THT.
- i) Roztwór wzorcowy roboczy: pobrać pipetą 0,5 cm³ roztworu wzorcowego podstawowego i rozcieńczyć do 5 cm³ *p*-ksylenem. 1 mm³ tego roztworu zawiera 0,00002 mg THT.
- j) Wata szklana lub azbest włóknisty do tygli Goocha.
- k) Wodór o czystości co najmniej 99,5%.

2.2.4. Przygotowanie do oznaczania. Obliczyć objętość kolumny i odważyć chromosorb W (2.2.3c) w ilości o 20% większej niż potrzebna do wypełnienia kolumny.

Następnie odważyć ftalan dwunonylu (2.2.3e) w ilości 5% wagowo w stosunku do odważonego chromosorbu W. Rozpuścić ftalan dwunonylu w takiej ilości rozpuszczalnika (2.2.3b), w kolbie destylacyjnej (2.2.2i), aby po dodaniu chromosorbu W do roztworu był on całkowicie przykryty cieczą (około 200 cm³). Wsypać chromosorb W. Całość dokładnie wymieszać. Następnie kolbę z przygotowaną mieszaniną włączyć w zestaw destylacyjny wg 2.2.2i) i oddestylować rozpuszczalnik na łaźni wodnej.

Tak przygotowane wypełnienie wprowadzić do czystej kolumny chromatograficznej, ubijając je przez potrząsanie, uderzanie prętem lub za pomocą wibratora. Wypełnioną kolumnę zamknąć korkami z waty szklanej lub azbestu wg 2.2.3j).

Przygotowaną kolumnę włączyć do układu chromatograficznego i uruchomić aparat zgodnie z instrukcją obsługi.

Nastawić temperaturę termostatu na 130°C i przepływ gazu nośnego (2.2.3a) na 60 cm³/min.

Kolumnę stabilizować przez 24 h. Następnie obniżyć temperaturę do 80°C i stabilizować kolumnę do uzyskania linii zerowej przy największej czułości wskazań.

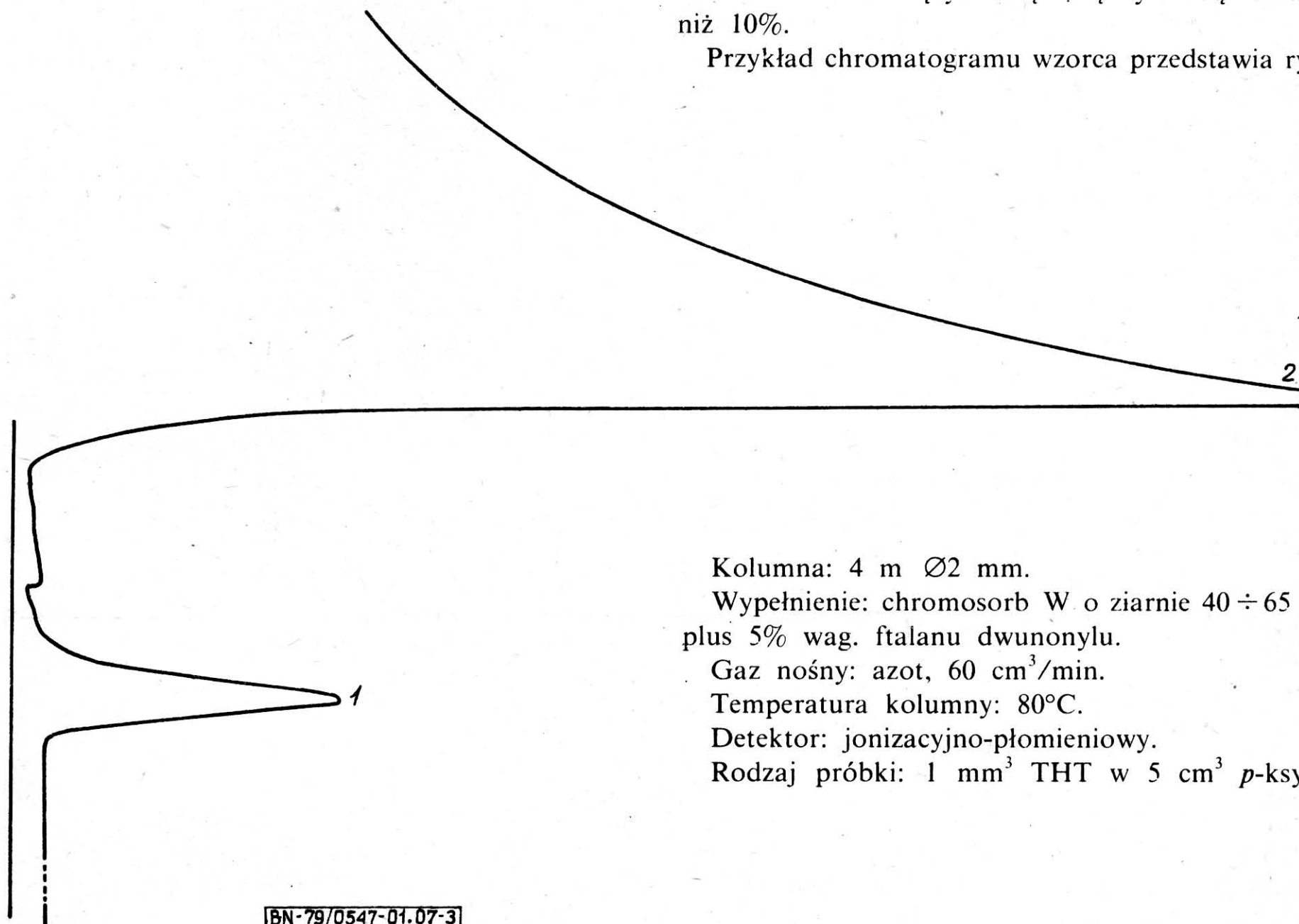
Kolumnę wypełnić powtórnie, jeżeli po pewnym czasie użytkowania zdolność rozdzielacza kolumny ulegnie zmianie.

2.2.5. Wykonanie oznaczania. Po uruchomieniu aparatu wg 2.2.4, sprawdzić sprawność kolumny i powtarzalność chromatogramów. W tym celu mikrostrzykawką wprowadzić 1 mm³ roztworu wzorcowego roboczego wg 2.2.3i). Zmierzyć czas retencji czterohydrotiofenu. Ustalić czułość wskazań, przy której uzyskuje się największy pik THT.

Po wyeluowaniu każdej próbki wzorca należy podnieść temperaturę termostatu do 120°C i odczekać 1,5 h w celu całkowitego usunięcia *p*-ksylenu z kolumny. Następnie temperaturę termostatu ustalić na 80°C i wprowadzić następną próbkę wzorca.

Próbkę wzorca wprowadzić kilkakrotnie w celu otrzymania dobrej powtarzalności, tj. pików o powierzchniach nie różniących się między sobą o więcej niż 10%.

Przykład chromatogramu wzorca przedstawia rys. 3.



Kolumna: 4 m Ø2 mm.

Wypełnienie: chromosorb W o ziarnie 40 ÷ 65 mesh plus 5% wag. ftalanu dwunonylu.

Gaz nośny: azot, 60 cm³/min.

Temperatura kolumny: 80°C.

Detektor: jonizacyjno-płomieniowy.

Rodzaj próbki: 1 mm³ THT w 5 cm³ *p*-ksylenu.

BN-79/0547-01.07-3

Rys. 3

1 — pik THT, 2 — pik *p*-ksylenu

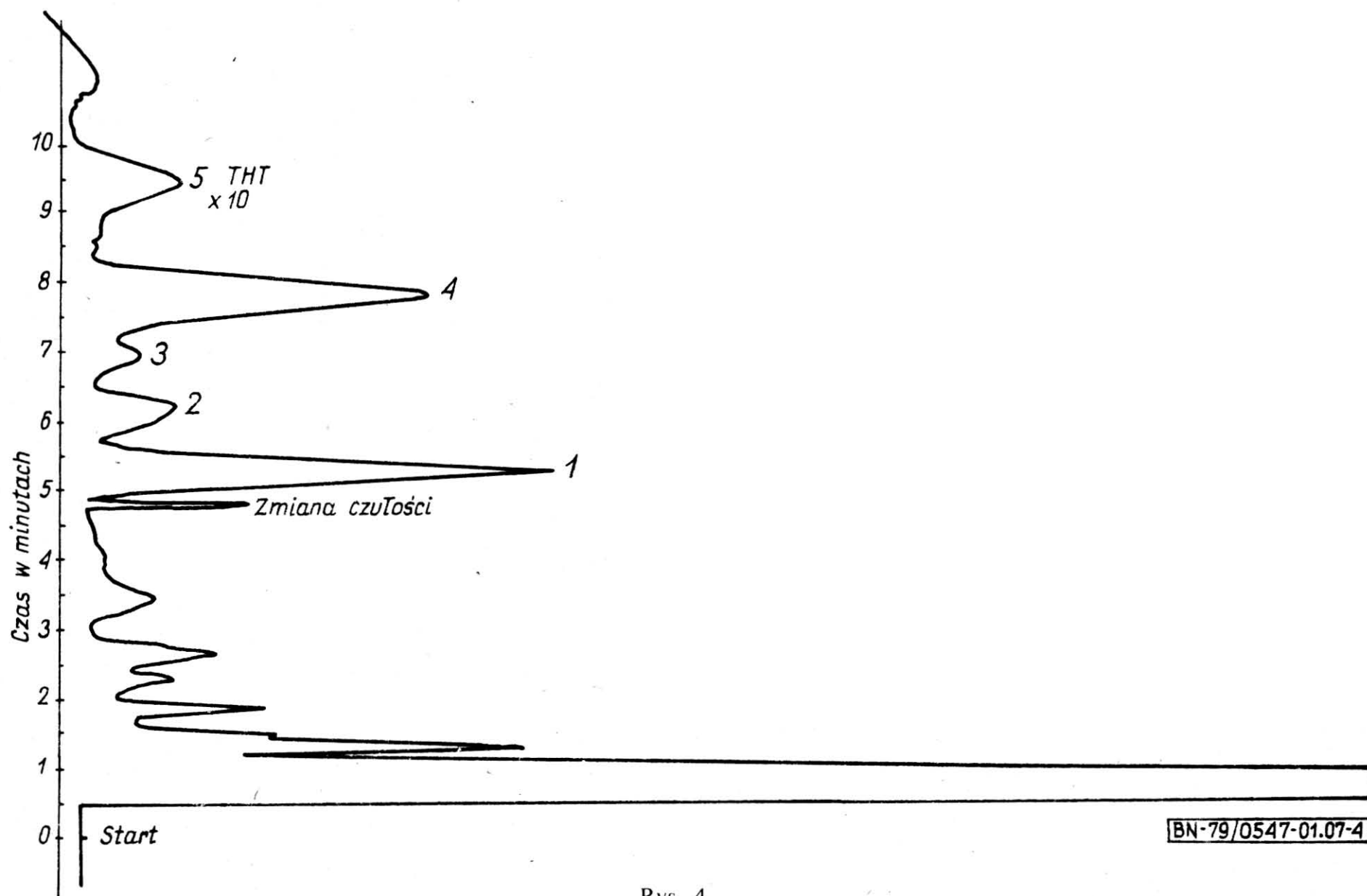
Następnie strzykawką lub dozownikiem wprowadzić próbkę badanego gazu w ilości 2 cm^3 . Ustalić zakres czułości wybranej dla mieszaniny wzorcowej.

Wykonać co najmniej 3 oznaczenia.

Przykład chromatogramu oznaczania zawartości THT w gazie ziemnym — wg rys. 4.

Zawartość THT w badanym gazie (X) obliczyć w mg/m^3 wg wzoru

$$X = \frac{a \cdot S_{\infty} \cdot 10^6}{S \cdot V_0} \quad (2)$$



Rys. 4

1 — pik n -oktan, 2, 3, 4 — pik Cg, 5 — pik THT

Kolumna: 4 m $\varnothing 2$ mm.

Wypełnienie: chromosorb W o ziarnie $40 \div 65$ mesh plus 5% wag. ftalanu dwunonylu.

Gaz nośny: azot, $60 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Temperatura kolumny: 80°C .

Detektor: jonizacyjno-płomieniowy.

Rodzaj próbki: 1 cm^3 gazu ziemnego plus THT w stężeniu $14 \text{ mg}/\text{m}^3$ gazu.

2.2.6. Obliczanie wyników. Wyznaczyć powierzchnię pików wzorca i badanej próbki, stosując metodę iloczynu zmierzonych wysokości pików i ich szerokości w połowie wysokości lub metodą planimetrowania albo wg wskazań integratora mierzącego powierzchnie automatycznie.

w którym:

a — zawartość THT we wzorcu odniesienia, mg,
 S_{∞} — powierzchnia pika THT w badanym gazie, cm^2 ,

S — powierzchnia pika wzorca odniesienia, cm^2 ,

V_0 — objętość próbki gazu wzięta do analizy, przeliczona na warunki normalne wg BN-76/0541-09, cm^3 .

2.2.7. Dopuszczalne różnice pomiędzy oznaczeniami nie powinny być większe niż 20% przy zawartości THT do $15 \text{ mg}/\text{m}^3$ i 10% przy zawartości THT powyżej $15 \text{ mg}/\text{m}^3$.

2.2.8. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się między sobą o więcej niż w 2.2.7.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

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

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. Autor projektu normy — mgr Elżbieta Pruszyńska — Instytut Górnictwa Naftowego i Gazownictwa.