

UKD 662.764.2:543.272.7:543.544.25

KOKSOW- NICTWO	NORMA BRANŻOWA	BN-89
	Paliwa gazowe	0541-14
	Oznaczanie zawartości węglowodorów benzolowych w gazie koksowniczym metodą chromatografii gazowej	Grupa katalogowa 1039

1. WSTEP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest oznaczanie zawartości węglowodorów benzolowych w gazie koksowniczym surowym i oczyszczonym, metodą chromatografii gazowej.

1.2. Zakres stosowania normy. Metoda jest przeznaczona do oznaczania zawartości węglowodorów benzolowych, tj. benzenu, toluenu, izomerów ksylenu i styrenu w gazie koksowniczym surowym i oczyszczonym.

1.3. Określenie. Zawartość węglowodorów benzolowych w rozumieniu niniejszej normy jest sumą zawartości benzenu, toluenu, izomerów ksylenu oraz styrenu oznaczanych w próbce gazu.

2. METODA BADANIA

2.1. Zasada metody polega na rozdziale składników gazu koksowniczego w kolumnie chromatografu gazowego, oznaczaniu wielkości pików poszczególnych węglowodorów benzolowych poprzez pomiar sygnału detektora za pomocą odpowiedniego układu pomiarowego i obliczeniu zawartości węglowodorów benzolowych na podstawie powierzchni pików otrzymanych na uzyskanych chromatogramach, metodą kalibracji i wzorca wewnętrznego.

2.2. Odczynniki, roztwory i materiały

a/ Chlorek sodowy /NaCl/ cz.d.a, roztwór nasycony, zakwaszony kwasem solnym /HCl/ cz.d.a. wobec roztworu cranżu metylowego 0,1% /m/m/ i wysycony parami gazu koksowniczego.

Zgłoszona przez Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze
Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Metalurgii Żelaza
Zarządzeniem nr 1/89 z dnia 1989.01.02, jako norma obowiązująca od dnia 1989.01.01

/Dz. Norm. i Miar nr, poz./

- b/ Chromosorb W-AW do chromatografii gazowej o uziarnieniu 80/100 mesh /0,15+0,20 mm/ lub nośnik o zbliżonych właściwościach.
- c/ Adypinian glikolu polietylenowego /PEGA/ do chromatografii gazowej.
- d/ Argon sprężony o czystości nie mniejszej niż 99,9% /V/V/.
- e/ Powietrze sprężone wg PN-74/C-84913.
- f/ Wodór techniczny sprężony wg PN-61/C-84908.
- g/ Aceton cz.d.a.
- h/ Benzen, wzorzec do chromatografii lub cz.d.a.
- i/ Toluen, wzorzec do chromatografii lub cz.d.a.
- k/ o-Ksylen, wzorzec do chromatografii lub cz.d.a.
- l/ m-Ksylen, wzorzec do chromatografii lub cz.d.a.
- z/ p-Ksylen, wzorzec do chromatografii lub cz.d.a. lub mieszanina m- i p-ksylenu cz.d.a.
- m/ n-Oktan cz.d.a.
- n/ Wata kwarcowa lub szklana włóknista.
- o/ Wata celulozowa.

2.3. Aparatura i przyrządy

- a/ Chromatograf gazowy wyposażony w:
 - detektor płomieniowo-jonizacyjny /FID/. Czujność detektora powinna być taka, aby zadozowany 1 cm³ próbki zawierającej 0,1 mg o-ksylenu w 1 dm³ gazu badanego, wprowadzonej do aparatu w warunkach analizy dawał na rejestratorze sygnał nie mniejszy niż 2,0 cm, przy stabilnej linii zerowej,
 - programowany regulator temperatury,
 - termostat kolumnowy o zakresie temperatur 30+200°C,
 - dozownik, sześciodrogowy kran z pipetą gazową pojemności 0,5; 1; 2; 5 cm³ lub innej w zależności od czułości detektora chromatografu,
 - dwie kolumny chromatograficzne szklane lub ze stali nierdzewnej o długości 2+3 m i odpowiednio średnicy 2+4 mm.

b/ Rejestrator kompensacyjny o zakresie odpowiednim dla danego typu chromatografu /1; 2; 5; 10; 100 mV/ i stałej czasowej nie większej niż 1 s.

c/ Planimetr biegunowy lub integrator umożliwiający pomiar powierzchni pików chromatogramów.

d/ Mikrostrzykawka pojemności $10 \mu\text{l}$ / $10 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^3$ /.

e/ Sita laboratoryjne o wymiarach oczek 0,15 i 0,20 mm.

f/ Pipety gazowe pojemności co najmniej 250 cm^3 , w tym dwie wyposażone w korek z gumy silikonowej, uszczelnione smarem próżniowym.

g/ Aspirator - butla szklana z tubusem pojemności 2000 cm^3 .

h/ Cylindry szklane grubościennie, pojemności 2000 cm^3 .

i/ Suszarka elektryczna o temperaturowym zakresie grzania 0 do 200°C .

j/ Elektryczny piec mufłowy, wyposażony w termoregulator, pozwalający na utrzymanie temperatury $400 \pm 20^\circ\text{C}$.

k/ Wibrator elektryczny lub inne urządzenie o podobnym działaniu.

l/ Kolba okrągłodenna pojemności 500 cm^3 .

z/ Wyparka próżniowa lub łożnia wodna.

2.4. Pobieranie próbek gazu. Próbkę badanego gazu koksowniczego pobrać z przewodów gazowych do pipet gazowych /2.3f/ wg BN-75/0540-02. Pobieranie gazu należy prowadzić poprzez filtr z watą celulozową celem zabezpieczenia dozownika chromatografu przed zanieczyszczeniami mechanicznymi i parami smoły.

W przypadku gdy temperatura poboru próbek gazu jest niska, bliska 0°C /okresy jesienno-zimowe/ pipety z pobranymi próbkami gazu należy ogrzać do temperatury 80°C w ciągu 10 min, a następnie pozostawić w temperaturze otoczenia / $\sim 25^\circ\text{C}$ / na okres 20 min.

2.5. Przygotowanie wypełnienia kolumn. Chromosorb W-AW /2.2b/ wyprażyć w temperaturze 400°C w ciągu 4 h i odsiać frakcję od 0,15 do 0,20 mm.

Adypinian glikolu polietylenowego /PEGA/ /2.2c/ odważyć w ilości 15% w stosunku do masy przygotowywanego wypełnienia /w zależności od długości i średnicy kolumn/ i rozpuścić w takiej ilości acetonu, aby stosunek objętości otrzymanego roztworu do objętości odważonego chromosorbu W-AW wynosił 2:1.

Do kolby okrągłodennej pojemności 500 cm³ przenieść chromosorb W-AW, odważony w ilości 35% w stosunku do masy wypełnienia. Dodać przygotowany uprzednio roztwór PEGA w acetonie.

Kolbę podłączyć do obrotowej wyparki próżniowej i odparować rozpuszczalnik z łaźni wodnej o temperaturze 50°C stosując próżnię około 50 mm Hg. W przypadku braku wyparki próżniowej aceton odparować ogrzewając kolbę na łaźni wodnej. W trakcie odparowania rozpuszczalnika należy dokładnie wstrząsać kolbą w celu równomiernego naniesienia fazy na nośnik. Odparowanie rozpuszczalnika prowadzić do chwili całkowitego zaniku zapachu acetonu i osiągnięcia stanu sypkości przygotowanego wypełnienia. Kolbę ochłodzić do temperatury około 20°C.

2.6. Przygotowanie kolumny chromatograficznej. Kolumnę chromatograficzną /2.3a/ przemyć kolejno kilkoma porcjami około 3% /m/m/ roztworu kwasu azotowego w alkoholu etylowym, a następnie wodą, acetonem i wysuszyć. Po wysuszeniu kolumny napełnić przygotowanym wypełnieniem /2.5/ używając specjalnego aparatu będącego w wyposażeniu chromatografu i wibratora.

Koniec kolumn o długości około 1 cm zabezpieczyć kłębkiem materiału /2.2n/.

Połączyć kolumny z dozownikiem chromatografu i przeprowadzić ich aktywację. W tym celu ustawić przepływ gazu nośnego przez kolumny w zależności od średnicy kolumn /dla kolumn o średnicy 2 mm około 20 cm³/min, a dla kolumn o średnicy 4 mm około 60 cm³/min/. Pozostawić kolumny pod przepływem gazu nośnego /argonu/ w temperaturze otoczenia w ciągu 1 h.

Następnie zwiększać stopniowo temperaturę termostatu z szybkością 1°C/min do osiągnięcia 200°C i pozostawić w tej temperaturze przez około 24 h.

Należy zwrócić uwagę, aby podczas kondycjonowania końcówki kolumn nie były połączone z detektorem.

Po zakończeniu aktywacji kolumn ustawić ponownie przepływ gazu nośnego w zależności od średnicy kolumn i wymagań pracy używanego chromatografu i połączyć końcówki kolumn z detektorem.

Przy wykonywaniu serii pomiarów może występować płynięcie linii. Celem ich zlikwidowania należy wygrzać kolumny w temperaturze 200°C w ciągu 4÷5 h.

2.7. Warunki oznaczania. Uruchomić aparat zgodnie z instrukcją obsługi aparatu.

Ustalić następujące parametry aparatu:

- temperatura dozownika - 200°C,
- temperatura detektora - 200°C,
- temperatura początkowa termostatu - 55°C,
- temperatura końcowa termostatu - 150°C,
- szybkość wzrostu temperatury termostatu - 8°C/min,
- przepływ powietrza i wodoru do detektora FID zgodnie z instrukcją obsługi aparatu,
- objętość wprowadzonej próbki 0,5; 1; 2; 5 cm³ lub inna zależna od czułości detektora chromatografu,
- posuw taśmy rejestratora 0,5 lub 1 cm/min.

2.8. Przygotowanie mieszanek wzorcowych. Mieszanki wzorcowe przygotować poprzez wprowadzenie za pomocą mikrostrzykawki odpowiedniej ilości benzenu /2.2h/ do pipet z silikonowym korkiem /2.3f/ wypełnionych argonem.

Zawartość benzenu /a/ w mieszanke wzorcowej obliczyć w gramach na metr sześcienny wg wzoru

$$a = 10^3 \cdot \frac{b \cdot \rho_4^{20}}{C} \quad /1/$$

w którym:

b - ilość wprowadzonego benzenu, cm³,

C - pojemność pipety gazowej wypełnionej argonem, cm³,

ρ_4^{20} - gęstość benzenu, kg/m³.

W przypadku surowego gazu koksowniczego zaleca się wprowadzenie $8 \mu\text{l} / 8 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^3$ benzenu do pipety pojemności 250 cm^3 wypełnionej argonem, co odpowiada zawartości 28,128 g benzenu w 1 m^3 gazu.

Wzorcem dla gazu oczyszczonego może być mieszanka otrzymana przez wprowadzenie $2 \mu\text{l} / 2 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^3$ benzenu do 250 cm^3 argonu, co odpowiada zawartości 7,032 g benzenu w 1 m^3 gazu lub inna mieszanka przygotowana wg wzoru /1/.

Mieszankę do identyfikacji składników przygotować przez wprowadzenie po 1 cm^3 benzenu, toluenu, izomerów ksylenu i styrenu do kolbki pojemności 10 cm^3 i uzupełnić n-oktanem /2.2m/.

2.9. Identyfikacja składników. W warunkach wg 2.7 wykonać chromatogram wzorcowej ciekłej mieszaniny węglowodorów i zmierzyć czasy retencji poszczególnych składników, a następnie obliczyć względne czasy retencyjne przyjmując za jednostkę czas retencyjny benzenu. Próbkę do dozownika wprowadzić za pomocą mikrostrzykawki.

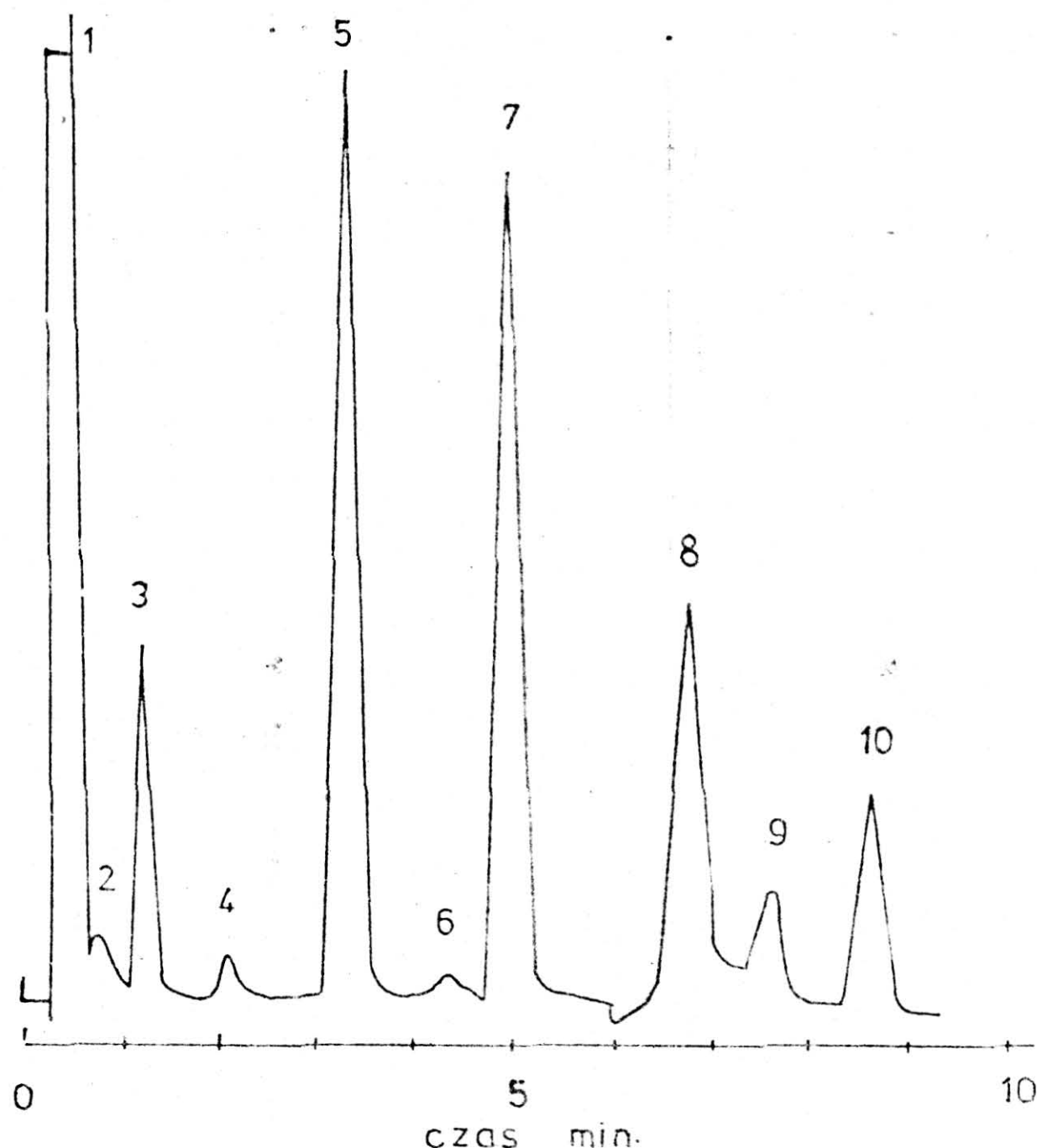
W identycznych warunkach wykonać chromatogram próbki gazu koksowniczego, zmierzyć czasy retencji, obliczyć skorygowane czasy retencji i porównać je z czasami uzyskanymi na chromatogramie wzorcowej mieszaniny.

Na tej podstawie przeprowadzić identyfikację jakościową.

Względne czasy retencji obliczone jako ilorazy czasów retencji składników i czasu retencji benzenu- wg tablicy.

Oznaczenie / numer próbki / na rysunku	Składnik	Skorygowane czasy retencji względem benzenu
1 + 3	Niewęglowodorowe składniki gazu koksowniczego i lekkie węglowodory	0,09; 0,22; 0,37
4	Cyklopentadien	0,63
5	Benzen	1,00
6	Dwusiarczek węgla	1,32
7	Toluen	1,50
8	m,p - Ksylen	2,06
9	o - Ksylen	2,31
10	Styren	2,62

Przykładowy chromatogram gazu koksowniczego surowego - wg rysunku.



2.10. Wyznaczanie współczynnika kalibracji. Przygotować chromatograf do analizy ustalając warunki jego pracy wg 2.7. Wzorcową mieszanke benzenu w argonie wprowadzić za pomocą zaworu dozującego i pipety do dozownika chromatografu. Ilość próbki, tj. pojemność pipety dozującej należy dobrać tak, by wysokość pików benzenu wynosiła co najmniej 70% szerokości taśmy rejestrującej. Analizę próby wzorcowej przeprowadzić co najmniej dwukrotnie. Zmierzyć powierzchnię pików benzenu na uzyskanych chromatogramach i obliczyć średnią arytmetyczną tych powierzchni.

Współczynnik kalibracji benzenu $/K/$ obliczyć w gramach na metr sześcienny razy milimetr kwadratowy wg wzoru

$$K_{\text{benzenu}} = \frac{a}{P} \quad /2/$$

w którym:

a- zawartość benzenu w mieszanke wzorcowej obliczona wg wzoru /1/, g/m^3 ,

P- średnia powierzchnia pod pikiem benzenu na chromatogramie, mm^2 .

Zawartość pozostałych węglowodorów benzolowych obliczyć metodą wzorca wewnętrznego za który przyjęto benzen.

Ponieważ współczynniki korekcyjne toluenu, izomerów ksyleny i styrenu względem benzenu są bliskie jedności, nie wprowadza się ich obliczania tylko przyjmuje jako równe jedności.

2.11. Wykonanie oznaczania. Po przygotowaniu chromatografu do pracy wg 2.7 wykonać analizę badanej próbki gazu koksowniczego. Po wykreśleniu piku benzenu zwiększyć czułość /około 10-krotnie/, aby wysokość piku toluenu wynosiła co najmniej 70% szerokości taśmy rejestrującej. Podobnie po wykreśleniu piku toluenu zwiększyć czułość /około 10-krotnie/ dla otrzymania odpowiedniej wysokości pików pozostałych składników. Analizę badanego gazu koksowniczego wykonać co najmniej dwukrotnie. Na otrzymanych chromatogramach zmierzyć powierzchnie poszczególnych pików /planimetrem lub integratorem/. Powierzchnie pików wykreślanych przy zwiększonej czułości detektora podzielić przez wielokrotność zwiększenia czułości w stosunku do benzenu.

2.12. Obliczanie wyników. Zawartość węglowodorów /X/ w gazie koksowniczym obliczyć w gramach na metr sześcienny wg wzoru

$$X = P_i \cdot K \quad /3/$$

w którym:

K - współczynnik kalibracji dla benzenu obliczony wg wzoru /2/, $\frac{g}{m^3 \cdot mm^2}$,

P_i - suma pól powierzchni benzenu, toluenu, izomerów ksyleny i styrenu z chromatogramu analizowanego gazu, mm^2 .

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

- 10% wyniku wyższego przy zawartości węglowodorów benzolowych poniżej $5g/m^3$,
- 5% wyniku wyższego przy zawartości węglowodorów benzolowych $5+25 g/m^3$,

- 3% wyniku wyższego przy zawartości węglowodorów benzolowych powyżej 25 g/m³.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę - Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze.

2. Normy związane

PN-61/C-84908 Wodór techniczny sprężony

PN-74/C-84913 Powietrze sprężone

BN-75/0540-02 Pobieranie próbek paliw gazowych do oznaczania składu

3. Autorzy projektu normy - mgr inż. Irena Joszko - Zakłady Koksownicze im. Powstańców Śląskich, dr inż. Krystyna Kubica, mgr inż. Wanda Bojanowska - Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze.