

GEOLOGIA ZŁÓŻ	N O R M A B R A N Ż O W A	BN-87
	Gaz ziemny	0532-09
	Oznaczanie składu gazu metodą chromatografii gazowej	
		Grupa katalogowa 0129

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest oznaczanie składu chemicznego próbek gazu ziemnego, pobranych w miejscu wypływu gazu lub uzyskanych przez odgazowanie próbek rdzenia oraz płuczki wiertniczej.

1.2. Zakres stosowania metody. Metoda jest stosowana do oznaczania węglowodorów: CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14} oraz helu, wodoru, tlenu, azotu, tlenku węgla, dwutlenku węgla w gazie ziemnym z wykrywalnością do 0,001% (V/V) poszczególnych składników, przy ilości próbki dozowanej $0,5 \div 2 \text{ cm}^3$.

1.3. Określenia

1.3.1. chromatografia gazowa — metoda rozdzielu mieszanin w kolumnie chromatograficznej, oparta na różnicy szybkości migracji poszczególnych składników, przenoszonych przez gaz nośny w układzie gaz (ciało stałe lub gaz) ciecz.

1.3.2. chromatogram — zapis sygnału detektora wskazujący zmiany składu gazu nośnego wychodzącego z kolumny.

1.3.3 czas retencji danego składnika — czas wyrażony w minutach, jaki upływa od momentu wprowadzenia próbki do aparatu, do pojawienia się maksimum piku tego składnika.

1.3.4. detektor — miernik sygnalizujący zmiany składu gazu nośnego opuszczającego kolumnę.

1.3.5. gaz nośny — gaz obojętny, przepływający pod odpowiednim ciśnieniem przez kolumnę chromatograficzną, powodujący przenoszenie próbki badanej wzdłuż kolumny chromatograficznej.

1.3.6. kolumna chromatograficzna — rura metalowa lub szklana z odpowiednim wypełnieniem, w której zachodzi rozdział chromatograficzny.

1.3.7. linia zerowa — linia wyznaczająca na chromatogramie wielkość wskazań detektora, wywołana przepływem gazu nośnego.

1.3.8. pik — linia wyznaczająca na chromatogramie sygnał detektora, wywołany obecnością składnika rozdzielonego, wychodzącego z kolumny.

1.3.9. powierzchnia piku — powierzchnia zawarta między linią piku a jego podstawą.

1.3.10. start — moment wprowadzenia próbki do aparatu chromatograficznego.

2. METODA OZNACZANIA

2.1. Zasada oznaczania. Metoda polega na rozdzieleniu mieszaniny gazów wprowadzonej w strumieniu gazu nośnego do kolumny chromatograficznej. Wypływający z kolumny gaz nośny przenosi kolejno rozdzielone składniki do detektora, wywołując impuls elektryczny, proporcjonalny do ilości danego składnika, ale dla każdego składnika różny. Wzmocnione impulsy elektryczne zostają zarejestrowane na taśmie papieru w postaci chromatogramu.

Procentową zawartość składników mieszaniny gazowej oblicza się z pomiaru powierzchni pików chromatogramu.

2.2. Aparatura i przyrządy

- Chromatograf gazowy z dwoma detektorami: cieplno-przewodnościowy i płomieniowo-jonizacyjny.
- Rejestrator.
- Integrator.
- Dozownik próbek gazowych lub strzykawka lekarska.

e) Precyzyjne zawory redukcyjne z manometrami dla azotu, wodoru, helu, argonu i powietrza.

f) Rurki metalowe nierdzewne lub szklane o średnicy wewnętrznej 5, 4 i 3 mm.

g) Piec muflowy elektryczny.

h) Suszarka elektryczna.

i) Wibrator elektryczny.

2.3. Odczynniki i materiały

a) Gazy nośne: hel, azot, wodór, argon, powietrze o czystości 99,9%.

b) Wypełnienie kolumn — sito molekularne 5A o granulacji $30 \div 60$ mesh, porapak R i P o uziarnieniu $50 \div 80$ mesh, węgiel aktywny o uziarnieniu $20 \div 35$ mesh.

Dopuszcza się możliwość stosowania innych wypełnień pod warunkiem uzyskania identycznych wyników.

c) Wzorce: H_2 , CO , CO_2 , O_2 , N_2 , węglowodory $\text{C}_1\text{--C}_6$.

Zgłoszona przez Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Techniki Geologicznej
Ustanowiona przez Dyrektora Ośrodka Badawczo-Rozwojowego Techniki Geologicznej dnia 16 stycznia 1987 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 lipca 1987 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 3/1987, poz. 10)

Gazy stosowane do mieszanek wzorcowych o czystości nie mniejszej niż 99,5%.

d) Alkohol etylowy 96% (V/V).

e) Aceton cz.d.a.

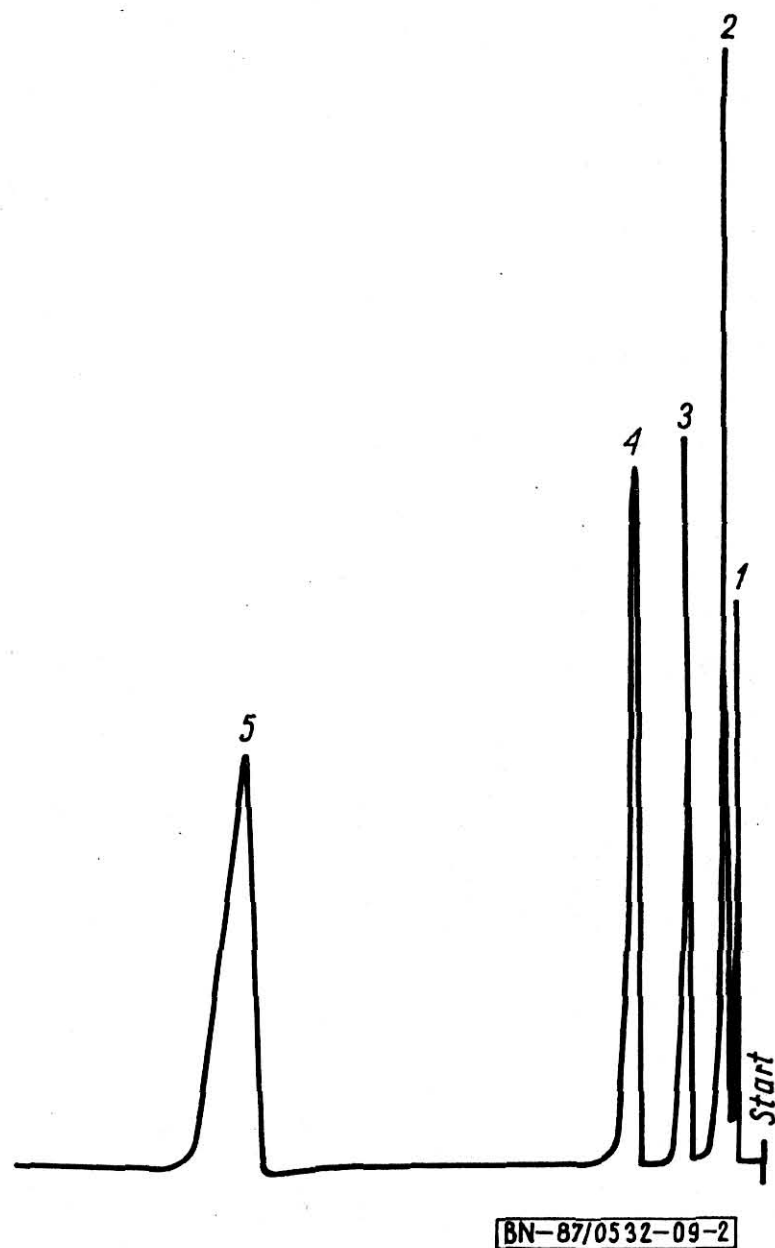
2.4. Przygotowanie kolumn chromatograficznych. Puste kolumny odpowiedniej długości zgiąć w kształt litery U, przemyć spirytusem lub acetonem, następnie dobrze wysuszyć. Kolumnę napełnia się wysypując wypełnienie przez mały lejek, przesuwając wibrator elektryczny wzdłuż kolumny. Po napełnieniu obydwie końce kolumny zamknąć zatyczkami z waty szklanej oraz zwinąć w spiralę o takim kształcie, ażeby zmieściła się w termostacie. Dobry efekt wypełnienia uzyskuje się podłączając jeden koniec kolumny (zamknięty watą szklaną) do pompy próżniowej, równocześnie poddając kolumnę wibracjom. Jest to szczególnie ważne przy wypełnianiu kolumn wcześniej zwiniętych w spiralę. Wszelkie nierówności wypełnienia są powodem powstawania pików niesymetrycznych w czasie analizy. Kolumny wypełnione przed załączeniem do aparatury należy aktywować w odpowiednich warunkach:

— sito molekularne w temperaturze 450°C przez około 8 h,

— węgiel aktywny w temperaturze 250°C przez około 8 h,

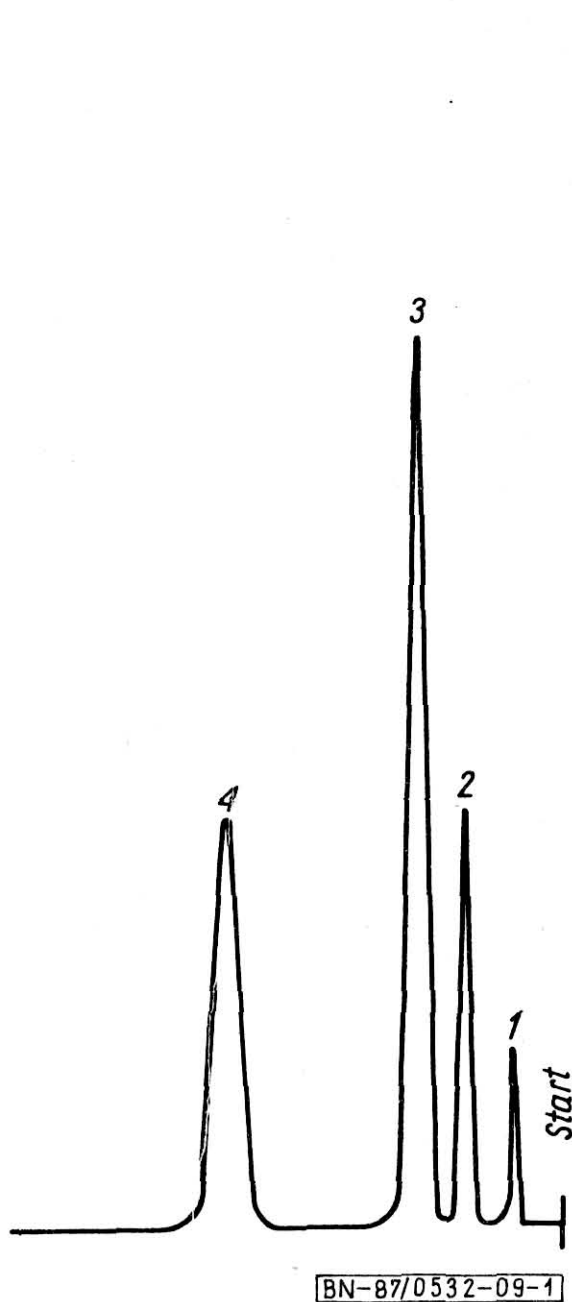
— porapak w temperaturze 150°C przez około 4 h.

2.5. Warunki pracy kolumny — wg tablicy.



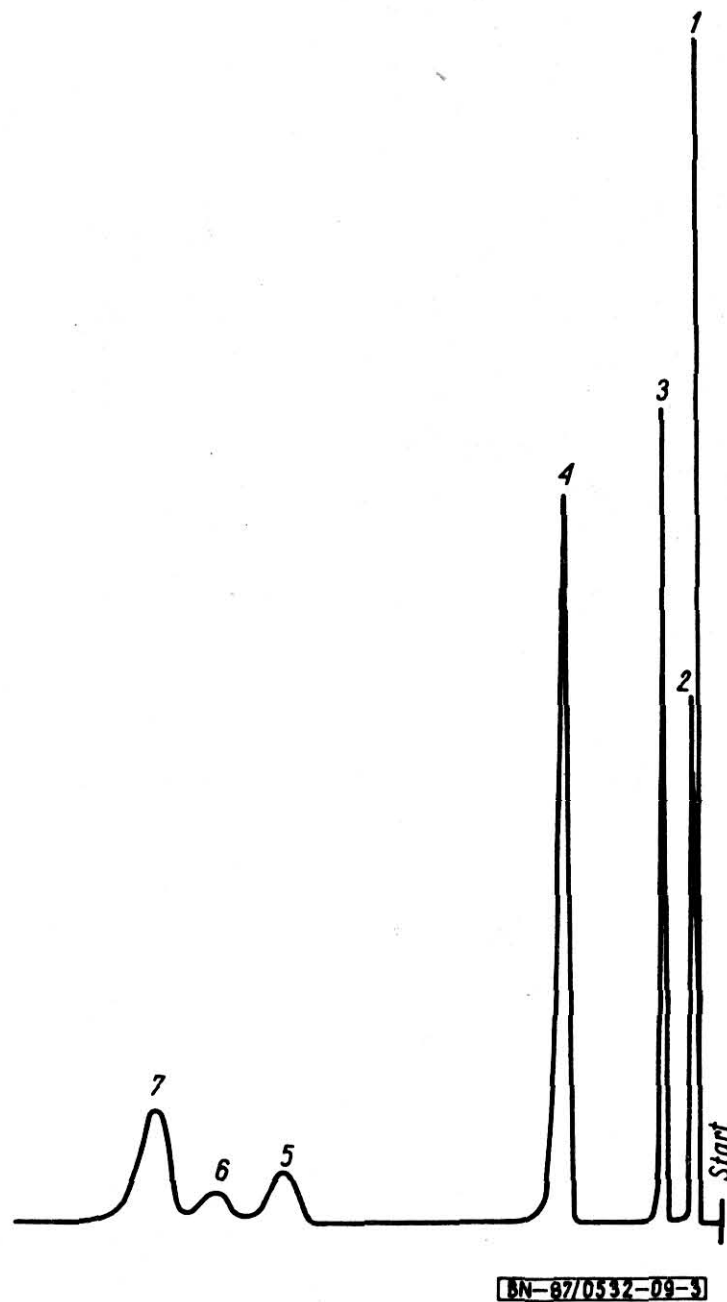
Rys. 2

1 — powietrze, 2 — metan, 3 — CO₂, 4 — C₂H₆, 5 — C₃H₈



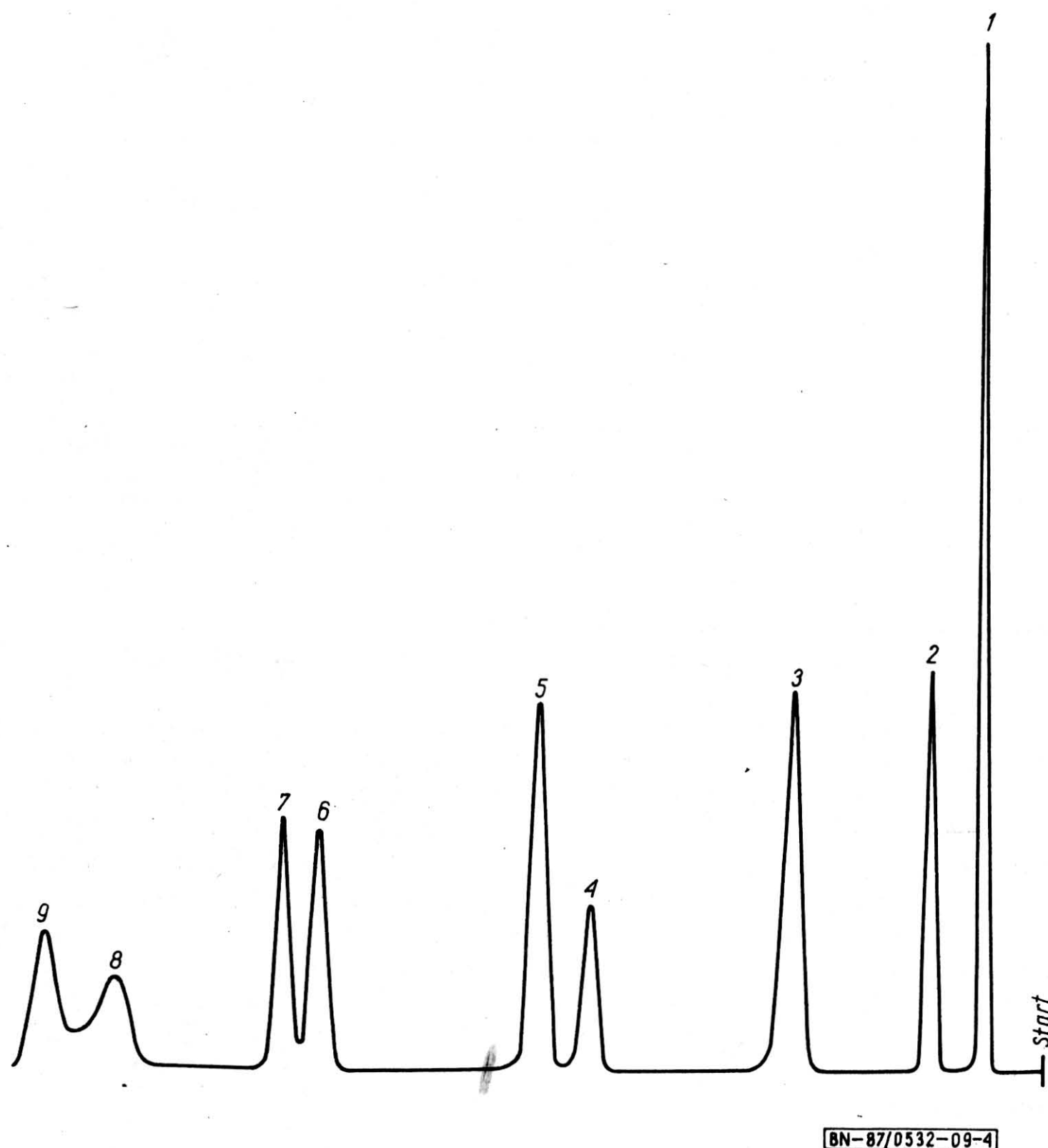
Rys. 1

1 — tlen, 2 — azot, 3 — metan, 4 — tlenek węgla



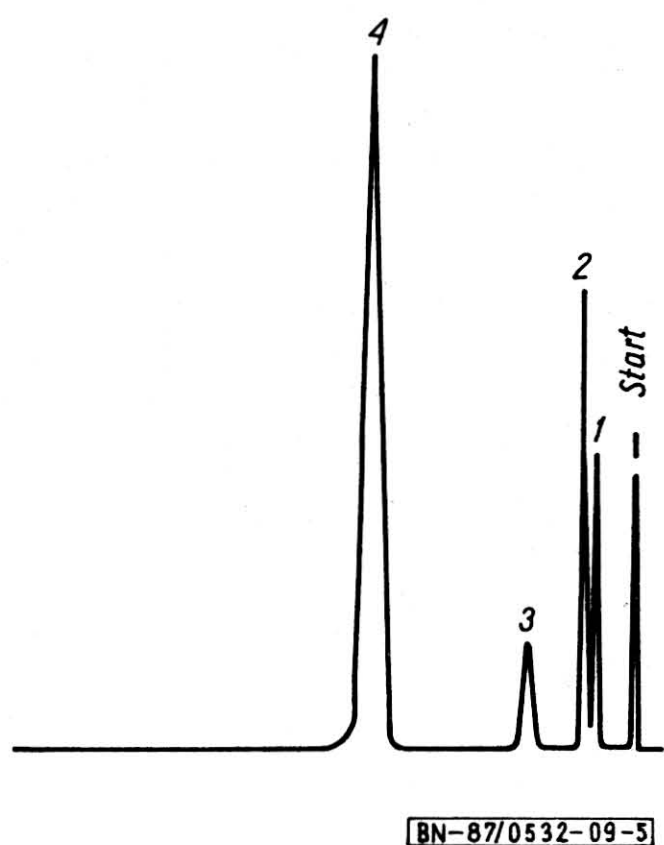
Rys. 3

1 — powietrze, 2 — metan, 3 — C₂H₆, 4 — C₃H₈, 5 — iC₄H₁₀,
6 — H₂O, 7 — nC₄H₁₀



Rys. 4

1 — CH_4 , 2 — C_2H_6 , 3 — C_3H_8 , 4 — iC_4H_{10} , 5 — nC_4H_{10} , 6 — iC_5H_{12} , 7 — nC_5H_{12} , 8 — iC_6H_{14} , 9 — nC_6H_{14}



Rys. 5

1 — hel, 2 — wodór, 3 — tlen, 4 — metan

2.6. Pobieranie próbek gazu — wg BN-84/0532-01.

2.7. Przygotowanie aparatu do oznaczania. Do termostatu aparatu założyć kolumnę (lub dwie równocześnie, jeżeli aparat jest do tego przystosowany). Podłączyć gaz nośny z butli ciśnieniowej, sprawdzić szczelność całego układu przez zaślepienie wylotów z kolumn. Jeżeli układ gazowy jest szczelny, nastawić odpowiednie natężenie przepływu gazu oraz temperaturę termostatu wg tablicy. Po okresie stabilizacji (zależny od rodzaju aparatu) należy włączyć układ pomiarowy i sprawdzić stałość linii zerowej. Jeżeli linia jest stabilna, można przystąpić do wykonania oznaczeń.

2.8. Wzorcowanie. Dla każdego składnika oznaczanego w próbkach badanych należy przygotować wzorzec w takich stężeniach, w jakich przeciętnie występują w próbkach analizowanych.

Próbki wzorcowe przygotowuje się w pipetach, stosując jako ciecz zamykającą nasycony roztwór NaCl . Wzorzec helu należy przygotować bezpośrednio przed kalibracją. Każdy wzorzec dozuje się trzykrotnie

Lp.	Wypełnienie kolumny	Długość kolumny m	Średnica wewnętrzna kolumny mm	Temperatura kolumny °C	Gaz nośny	Natężenie przepływu gazu ml/min	Oznaczone składniki ²⁾
1	Sito molekularne 5A 30 ÷ 60 mesh	2	4 ¹⁾	60	hel	45	O ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO
2	Porapak R 50 ÷ 80 mesh	3	4 ¹⁾	70	hel	45	CO ₂ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈
3	Porapak R 50 ÷ 80 mesh	3	4 ¹⁾	100	hel	45	węglowodory C ₂ -C ₄
4	Porapak P 50 ÷ 80 mesh	2	3	80 ÷ 90	argon	60	węglowodory C ₁ -C ₆
5	Węgiel aktywny 20 ÷ 35 mesh	2,5	5	40	azot (argon)	55	He, H ₂ , CH ₄

¹⁾ Oznaczanie węglowodorów na kolumnie (4) wykonuje się stosując detektor płomieniowo-jonizujący oraz programowanie temperatury termostatu. Temperatura początkowa 80°C do zejścia pików n-pentanu. Po tym czasie, w celu przyspieszenia analizy, można włączyć program 3°C/min do osiągnięcia temperatury 90°C. Dalszy ciąg oznaczania przebiega w izotermie.

²⁾ Przykładowe chromatogramy wg rys. 1 ÷ 5.

w identycznych warunkach pracy, w jakich wykonuje się analizę próbek badanych.

Na uzyskanych chromatogramach mieszanek wzorcowych wyznacza się czasy retencji dla każdego wzorca oraz mierzy się powierzchnie pików, przyjmując średnią arytmetyczną z trzech wyników.

Częstotliwość kalibrowania należy doświadczalnie dostosować do rodzaju aparatury, uwzględniając jej stabilność, tzn. możliwości uzyskania powtarzalnych warunków ciśnienia, temperatury i prądu mostka.

Każda zmiana w układzie analitycznym lub jakiegokolwiek wątpliwości co do powtarzalności wyników powinny być sprawdzane wzorcem.

2.9. Wykonanie oznaczania. Próbkę gazu pobiera się do pipet szklanych wypełnionych nasyconym roztworem NaCl.

Dozowanie próbek do aparatu chromatograficznego można wykonać za pomocą kalibrowanego dozownika automatycznego lub za pomocą szczelnej strzykawki lekarskiej.

W momencie pobierania próbki z pipety, pipeta zanurzona jest w roztworze NaCl. Każda czynność w trakcie analizowania próbek gazu wymaga całkowitej szczelności wszystkich podzespołów biorących udział w dozowaniu i analizowaniu.

Próbkę analityczną dozuje się co najmniej dwukrotnie na każdą kolumnę chromatograficzną.

2.10. Obliczanie wyników oznaczania. Podstawą identyfikacji składników występujących w próbkach gazu są czasy retencji. Ilościowy skład wyznaczają powierzchnie pików, które są proporcjonalne do zawartości składników gazu.

Pomiaru powierzchni pików na chromatogramie wykonuje się za pomocą integratora, przez planimetrowanie lub stosując metodę trójkątów (wysokość pików x szerokość w połowie wysokości). Przy wyznaczaniu powierzchni pików należy uwzględnić czułość rejestratora, przy której były rejestrowane piki poszczególnych składników oraz szybkość przesuwu taśmy rejestratora, jeżeli jest zmieniana w trakcie wykonywania oznaczeń. Zastosowanie integratora jest możliwe przy całkowitym rozdzieleniu pików. W każdym innym przypadku należy stosować pomiar geometryczny.

Zawartość oznaczanego składnika X_i w procentach objętościowych oblicza się wg wzoru

$$X_i = V_w \cdot \frac{S_i}{S_w}$$

w którym:

V_w — zawartość oznaczanego składnika w próbce wzorcowej, % (V/V),

S_i — powierzchnie pików oznaczanego składnika na chromatogramie próbki badanej, mm,

S_w — powierzchnie pików oznaczanego składnika na chromatogramie próbki wzorcowej, mm.

2.11. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną dwóch pomiarów nie odbiegających więcej niż wartości podane niżej:

10% przy zawartości składnika 0 ÷ 0,5% objętości,

5% przy zawartości składnika 0,5 ÷ 2% objętości,

2% przy zawartości składnika 2 ÷ 10% objętości,

0,5% przy zawartości składnika powyżej 10% objętości.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Techniki Geologicznej, Warszawa.

2. Normy związane

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

3. Autor projektu normy — mgr Janina Daniel, Katowickie Przedsiębiorstwo Geologiczne, Katowice.