

METODA POPRAWY PRECYZJI ANALIZ CHROMATOGRAFICZNYCH GAZÓW ZIEMNYCH POPRZEZ KONTROLOWANY SPOSÓB WPROWADZANIA PRÓBKI NA ANALIZATOR W WARUNKACH „BAROSTATYCZNYCH”

**Pracownia Pomiarów Fizykochemicznych (PFC), Centralne Laboratorium
Pomiarowo-Badawcze (CLPB), PGNiG S.A.**

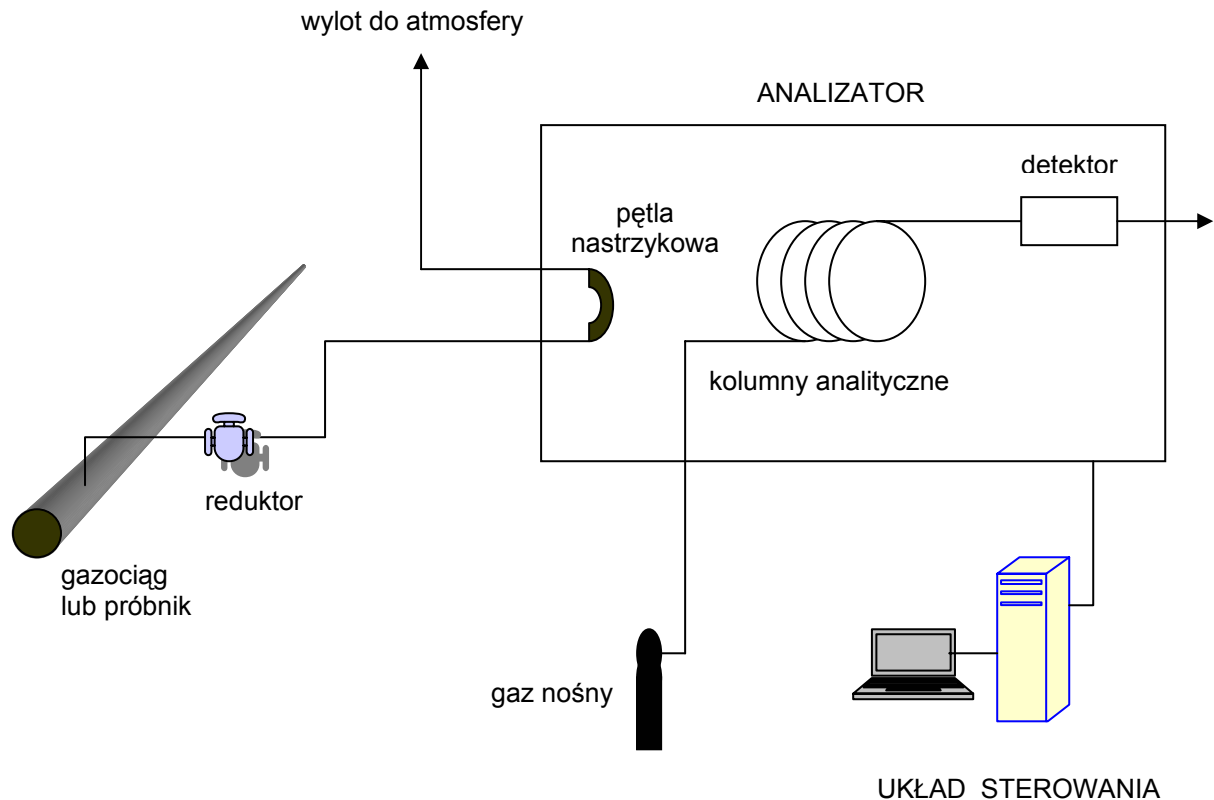
dr Grzegorz Rosłonek, mgr Janusz Bojewski, dr inż. Marcin Sobczak

Metoda chromatografii gazowej jest aktualnie najpowszechniejszą metodą stosowaną do analizy i kontroli jakości gazów ziemnych. Oprócz rozpoznania jakości paliwa gazowego metoda ta dostarcza również ważnych parametrów fizykochemicznych gazu, niezbędnych do celów rozliczeniowych. Parametrami tymi są: wartości kaloryczne (ciepło spalania, wartość opałową, liczby Wobbego), gęstość normalna gazu i gęstość względna odniesiona do powietrza. Dokładność oszacowania tych parametrów jest ściśle związana z dokładnością samej analizy chromatograficznej, w tym precyzją oznaczenia stężeń poszczególnych składników gazu ziemnego.

Bardzo często uważa się, że wyniki analiz chromatograficznych są niewrażliwe na wpływ warunków środowiskowych, takich jak: temperatura otoczenia, wilgotność względna, ciśnienie atmosferyczne. Teoretycznie chromatograf gazowy jest układem odizolowanym od otoczenia. O ile temperatura i wilgotność względna otaczającej atmosfery rzeczywiście nie powinny wpływać na jego działanie, to wpływ ciśnienia atmosferycznego nie może być pomijany. Zagadnienie wpływu ciśnienia atmosferycznego na wyniki końcowe analiz chromatograficznych, oraz pośrednio na dokładność oszacowania wartości parametrów fizykochemicznych gazów ziemnych, były przedmiotem badań w PFC CLPB. Zagadnienie to omówiono nieco szerzej w poniższych akapitach.

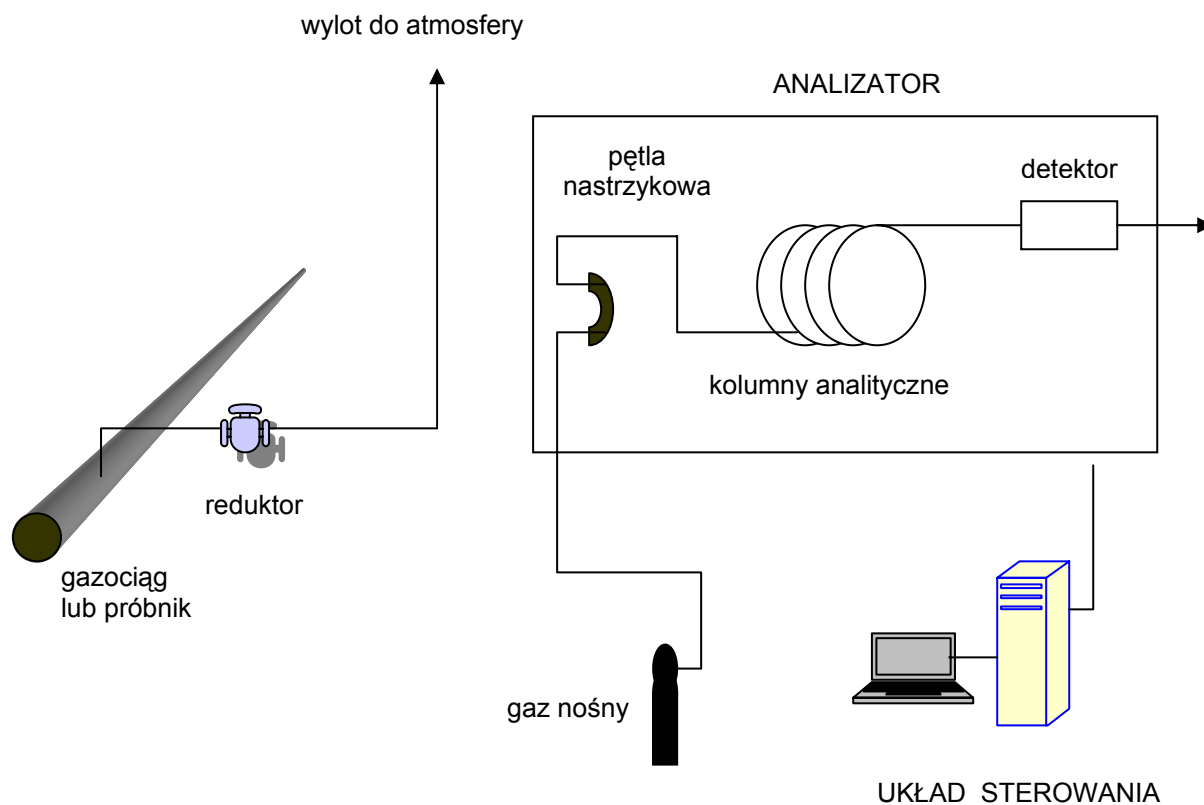
Wpływ ciśnienia atmosferycznego w analizie chromatograficznej może się pojawić już w pierwszym jej elemencie, czyli przy wprowadzaniu próbki na analizator. Typowym sposobem wprowadzania próbki gazu na chromatograf jest stosowanie tzw. pętli nastrzykowych. Pętle te są kawałkami cienkich rurek (kapilar) o bardzo małych i ściśle określonych objętościach, najczęściej rzędu ułamków mililitrów. Przed analizą pętla nastrzykowa przepłukiwana jest gazem przeznaczonym do badania. Po

pewnym czasie przepływania porcja gazu z pętli zostaje dopiero wprowadzona do właściwego modułu analitycznego analizatora. Typowy schemat układu wprowadzania próbki do chromatografu przedstawiono na rys. 1.



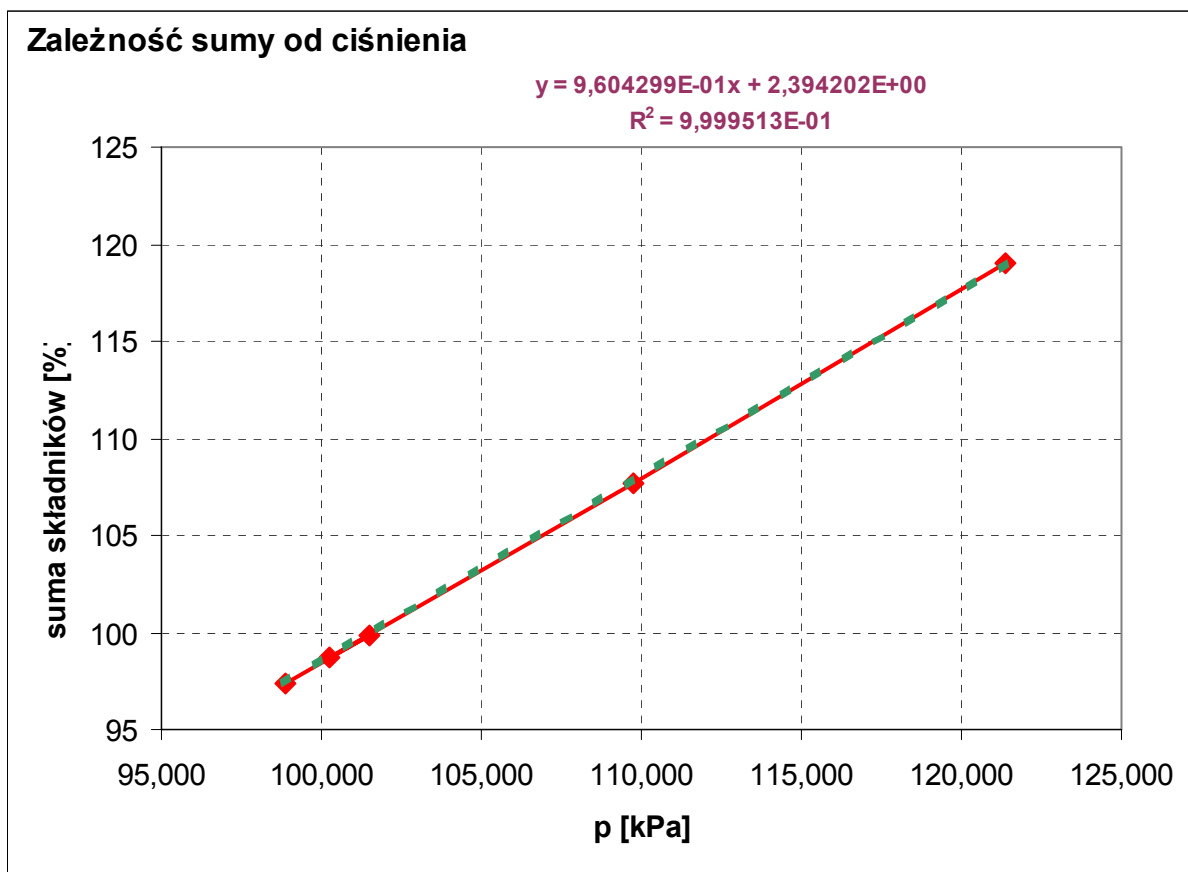
Rys. 1. Schemat układu wprowadzania próbki gazu ziemnego na analizator chromatograficzny. Faza przepływania pętli nastrzykowej.

Już na podstawie powyższego rysunku łatwo można zauważyć, że ciśnienie w pętli nastrzykowej musi być zależne od ciśnienia atmosferycznego. Zmiany ciśnienia atmosfery zewnętrznego pociągają za sobą także zmiany ciśnienia próbki w pętli chromatografu. Im wyższe ciśnienie atmosferyczne tym wyższe ciśnienie w pętli, tym większa liczność materii w pętli i tym większa liczba moli każdego ze składników, która zostanie poddana analizie. Analogiczny schemat układu wprowadzania próbki do chromatografu w fazie nastrzyku zawartości pętli na moduł analityczny urządzenia pokazano na rys 2.



Rys. 2. Schemat układu wprowadzania próbki gazu ziemnego na analizator chromatograficzny. Faza nastrzyku zawartości pętli na właściwy moduł analityczny.

Badania wykonywane w Pracowni Pomiarów Fizykochemicznych, Centralnego Laboratorium Pomiarowo-Badawczego PGNiG S.A. nad zależnością ciśnienia gazu w pętli nastrzykowej (\approx ciśnienia atmosferycznego) od sumy końcowej wyniku analizy próbki gazu, pokazały wyraźną zależność prostoliniową, w zakresie ciśnień 950 mbar – 1050 mbar. Jako sumę końcową należy rozumieć sumę stężeń wszystkich oznaczonych składników przed normalizacją. Przykładowy wykres takiej zależności przedstawiono na rys. 3.



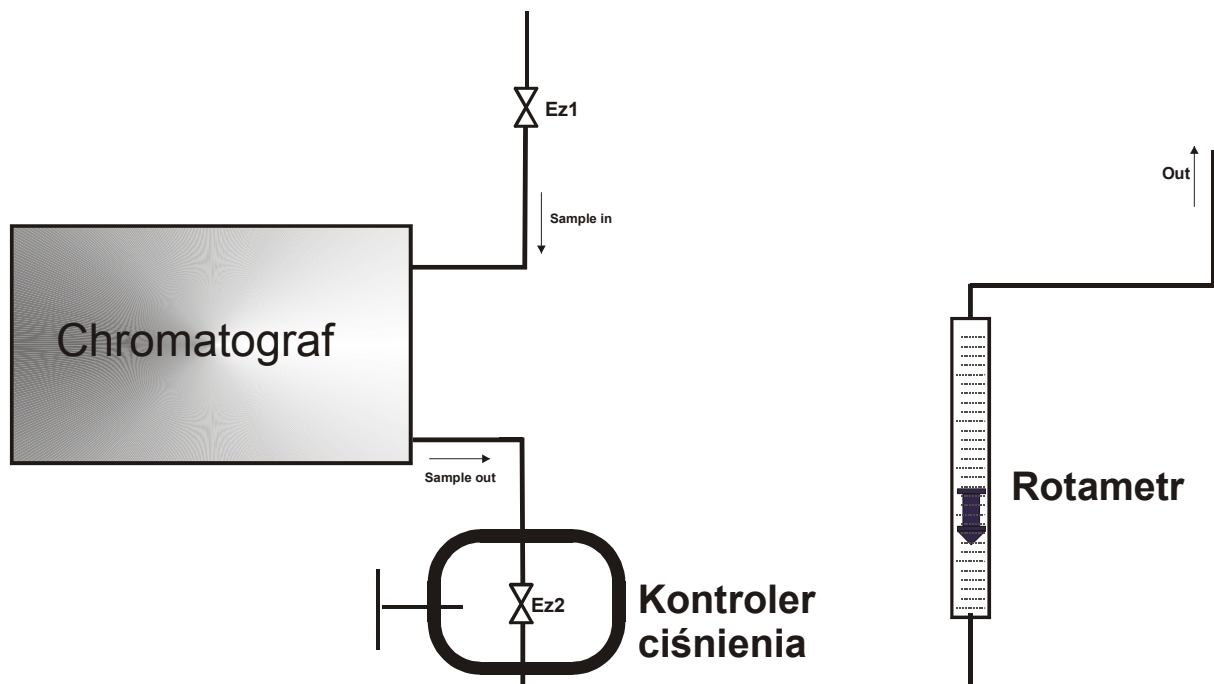
Rys. 3. Zależność sumy końcowej analizy od ciśnienia próbki gazu w pętli nastrzykowej chromatografu.

Z rysunku tego wynika, że w konkretnym analizatorze chromatograficznym istnieje zawsze taka wartość ciśnienia gazu w pętli, dla której wartość sumy końcowej przed normalizacją będzie bardzo zbliżona do teoretycznej wartości 100 %. Dla konkretnego przykładu pokazanego na rys. 3 wartość ta wynosi 102,00 kPa. W praktyce stosując układ z kontrolą ciśnienia nastrzyku udaje się uzyskiwać sumy końcowe analizy z tolerancją $(100,00 \pm 0,25) \%$ przy dokładności ciśnienia nastrzykiwanej próbki $<1 \text{ mbar}$. W typowych analizatorach laboratoryjnych wartości te często wynoszą nawet $(100 \pm 3) \%$. Jedną z przyczyn tej dużej rozbieżności sumy końcowej od wartości teoretycznej jest chociażby fakt, że ciśnienie atmosferyczne w ciągu jednego dnia może wahać się nawet do kilkunastu milibar. Wahania takie muszą z kolei przekładać się na precyzję analiz. Przede wszystkim jednak uwidaczniają się tutaj różnice pomiędzy ciśnieniami próbki, czyli również ciśnieniem atmosferycznym, w czasie wzorcowania chromatografu i w momencie wykonywania

analizy. Warto dodać, że zaleceniem serii Norm ISO 6974-1, -2 [1], oraz ISO 6976 [2] jest, aby sumy końcowe przed normalizacją nie różniły się od wartości teoretycznej o więcej niż 1 %. W przeciwnym razie należy wykonać dodatkową analizę gazowej mieszaniny wzorcowej w celach korekcji sumy końcowej [1]. Cały cykl analityczny trwa wtedy bardzo długo.

Im bardziej suma przed normalizacją zbliżona jest do wartości teoretycznej 100 % tym większa jest dokładność wyniku końcowego po normalizacji. Stosując układ z kontrolą ciśnienia nasytowania można uzyskać bardzo dużą precyzję analizy poszczególnych składników gazów ziemnych i tym samym małą niepewność końcową analizy. Przykładowo, w analizach wykonywanych w PFC CLPB udaje się uzyskiwać precyzję oznaczenia głównego składnika (metanu) nawet na poziomie $\leq 0,01\%$. Tym samym dokładności oszacowania parametrów kalorycznych gazów ziemnych na podstawie analiz chromatograficznych uzyskuje się na poziomie niższym niż $0,01 \text{ MJ/m}^3$. Odpowiednia dokładność oszacowania parametrów gęstościowych wynosi około $0,0002 - 0,0001 \text{ kg/m}^3$.

Schemat układu wprowadzania próbki na analizator chromatograficzny stosowany w PFC CLPB przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. Układ wprowadzania próbki gazu ziemnego na analizator chromatograficzny.

Próbka gazu wchodząca z próbnika lub bezpośrednio z gazociągu (*sample in*) przepływa przez pętlę nastrzykową znajdującą się wewnątrz chromatografu. Wylot gazu przepływającego (*sample out*) następuje poprzez rotometr, który pełni tutaj tylko rolę miernika pomocniczego. Tuż przed rozpoczęciem analizy przepływ zostaje zatrzymany – zamknięcie zaworów Ez1 i Ez2. Następnie, poprzez manipulację zaworem Ez2 – upuszczanie próbki gazu do atmosfery – operator analizatora ustawia żądaną wartość ciśnienia gazu w pętli nastrzykowej. Odczytu ciśnienia próbki gazu w pętli dokonuje się na wyświetlaczu kontrolera ciśnienia. W warunkach PF CLPB zawór Ez2 jest integralną częścią tego kontrolera. Po ustaleniu właściwej wartości ciśnienia próbki gazu następuje jej „nastrzyk” na moduł analityczny analizatora.

Zalety metody wprowadzania próbki z kontrolowanym ciśnieniem nastrzyku przedstawiono poniżej.

1. Wzorcowanie chromatografu odbywa się dokładnie w takich samych warunkach dla każdej mieszaniny wzorcowej, niezależnie od ilości użytych mieszanin. Dzięki temu, praktycznie nie ma potrzeby stosowania innych „krzywych” wzorcowych niż linie opisywane równaniami pierwszego stopnia.
2. Analiza próbek gazu ma miejsce dokładnie w takich samych warunkach w jakich odbywało się wzorcowanie analizatora.
3. Bardzo wysoka precyzja oznaczeń.
4. Praktycznie brak potrzeby stosowania kontrolnych mieszanin gazowych do korekcji wyników analitycznych próbek nieznanymi. Powoduje to eliminację jednego ze źródeł niepewności wyniku końcowego oraz wyraźne skrócenie czasu analizy.

Literatura:

[1] Norma międzynarodowa ISO 6974 cz. 1 i 2.

[2]. Norma międzynarodowa ISO 6976.