



Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Wydział Techniki Morskiej i Transportu
Katedra Technicznego Zabezpieczenia Okrętów

TRANSPORT ŁADUNKÓW NIEBEZPIECZNYCH – LABORATORIUM

INSTRUKCJE DO ĆWICZEŃ

Spis treści

| | strona |
|--|--------|
| 1. Oznaczanie temperatury zapłonu w tyglu zamkniętym metodą Martensa - Pensky'ego | 3 |
| 2. Oznaczanie temperatury zapłonu w tyglu otwartym metodą Marcussona | 7 |
| 3. Oznaczanie temperatury zapalenia tworzyw sztucznych | 12 |
| 4. Wzorcowanie analizatora gazów palnych (eksplozometru) | 15 |
| 5. Pomiar stężeń mieszanin gazów palnych i toksycznych w powietrzu metodą chromatografii gazowej | 19 |
| 6. Pomiar stężenia zapylenia | 26 |

Oznaczanie temperatury zapłonu w tyglu zamkniętym metodą Martensa - Pensky'ego

1. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie temperatury zapłonu oleju opałowego (karta charakterystyki produktu w załączniku 1) w tyglu zamkniętym.

Temperatura zapłonu jest to najniższa temperatura, w której pary badanego produktu ogrzanego w ściśle określony sposób, tworzą z powietrzem mieszaninę zapalającą się przy zbliżeniu płomienia.

2. Zasada metody

Zasada metody polega na ogrzewaniu badanego produktu w tyglu zamkniętym w warunkach ustalonych w normie, zbliżaniu do tygla płomienia w równych odstępach czasu (ustalonych w normie), aż do zapalenia się par produktu.

Najniższą temperaturę, w której nastąpi zapalenie się par badanego produktu przyjmuje się za temperaturę zapłonu.

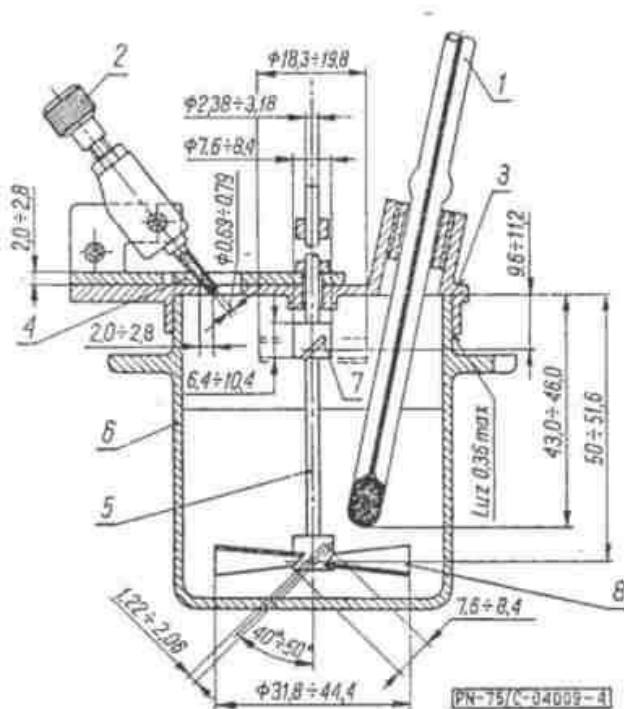
3. Budowa stanowiska

W skład stanowiska wchodzi:

- przyrząd Martensa – Pensky'ego
- butla z gazem
- zawór iglicowy do regulacji natężenia przepływu gazu
- termometr
- sekundomierz
- próbki oleju napędowego

Aparat Martensa – Pensky'ego:

- tygiel miedziany (6) z kołnierzem i uchwytami
- pokrywa miedziana (3) szczelnie dopasowana do tygla (w pokrywie znajdują się cztery otwory, z których jeden zaopatrzony jest w tulejkę na termometr (1))
- zasuwka miedziana obrotowa (4)
- urządzenie zapalające, składające się z palnika (2) zsynchronizowanego tak z zasuwką, że przy otwarciu otworów w pokrywie palniczki obniża się do otworu
- mieszadło (5)
- gałka poruszająca zasuwką
- termostat
- termometr (1)
- sekundomierz
- blok elektryczny



4. Przebieg ćwiczenia

Przed rozpoczęciem pomiaru zanotować wysokość ciśnienia barometrycznego, Do czystego i osuszonego tygla ustawionego poziomo wlać badany produkt do poziomu zaznaczonego wskaźnikiem, na tygiel nałożyć pokrywę z termometrem, po czym umieścić całość w termostacie, Sprawdzić szczelność zamknięcia pokrywy oraz zasuwę obrotowej, rozpocząć ogrzewanie i mieszanie badanego produktu. Ogrzewanie należy tak uregulować, aby przyrost temperatury wynosił $5\div 6^{\circ}\text{C}/\text{min}$, mieszadło uregulować tak, aby prędkość obrotowa wynosiła $90\div 120$ obr/min.

Zapalić palnik i uregulować jego płomień tak, aby miał kształt zbliżony do kulki o średnicy 4mm. Próbę zapłonu przeprowadzić następująco: przez przekręcenie gałki palnik z płomieniem wprowadzić w ciągu 0,5s do wnętrza tygla, pozostawić w nim przez 1s, po czym szybko podnieść do położenia wyjściowego. W czasie przeprowadzania próby mieszanie należy przerwać, Pierwszą próbę temperatury zapłonu należy przeprowadzać w temperaturze o 17°C niższej od przewidywanej temperatury zapłonu. Następne próby produktów o przewidywanej temperaturze zapłonu niższej niż 104°C przeprowadzać przy każdym przyroście temperatury o 1°C , a produktów o temperaturze zapłonu wyższej niż 104°C po każdym, przyroście temperatury o 3°C .

Za temperaturę zapłonu badanego produktu należy przyjąć temperaturę, przy której nastąpi pierwsze nagłe zapalenie się par produktu wewnątrz tygla (niebieski płomień nad całą powierzchnią produktu). Zapaleniu towarzyszy zazwyczaj lekki wybuch i zgaśnięcie płomienia palnika.

W przypadku badania nieznanego produktu należy wykonać wstępne, orientacyjne oznaczanie temperatury zapłonu. Po ustaleniu przybliżonej temperatury zapłonu wykonać oznaczanie w sposób opisany wyżej.

W przypadku, gdy pomiar jest wykonywany przy ciśnieniu barometrycznym różnym od 101,3 kPa (1,013 bara), należy obliczyć poprawkę do oznaczanej temperatury zapłonu, w °C wg wzoru:

$$\Delta t = \frac{101,3 - p}{3,3} \cdot 0,9$$

p – ciśnienie barometryczne, przy którym wykonano oznaczenie wyrażone w Kpa

5. Opracowanie wyników

Tabela wyników

| Temperatura zapłonu °C | | | | Poprawka temperatury (ΔT) °C | Wynik końcowy |
|------------------------|----------|----------|------------|------------------------------|---------------|
| pomiar 1 | pomiar 2 | pomiar 3 | pomiar śr. | | |
| | | | | | |

Sprawozdanie z ćwiczenia powinno zawierać:

1. Cel ćwiczenia
2. Schemat blokowy stanowiska
3. Przebieg ćwiczenia
4. Wyniki i opracowanie wyników
5. Wnioski

Literatura:

PN-75/C-04009

Zagadnienia na zaliczenie:

1. Co to jest temperatura zapłonu cieczy palnych i w jakim celu się ją wyznacza
2. Przebieg badania, budowa aparatu, schemat blokowy stanowiska
3. Jakie czynniki mogą mieć wpływ na wyniki badania

Oznaczanie temperatury zapłonu w tyglu otwartym metodą Marcussona

1. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie temperatury zapłonu oleju opałowego (karta charakterystyki produktu w załączniku 1) w tyglu otwartym.

Temperatura zapłonu jest to najniższa temperatura przy ciśnieniu 101,3 kPa, w której pary badanego produktu ogrzanego w warunkach określonych w normie tworzą z powietrzem mieszaninę zapalającą się przy zbliżeniu płomienia.

2. Zasada metody

Zasada metody polega na ogrzewaniu badanego produktu w tyglu otwartym w warunkach ustalonych w normie, zbliżaniu do tygla płomienia w temperaturach bliskich temperaturze zapłonu w odstępach co 1 °C wzrostu temperatury aż do zapalenia się par produktu.

Najniższą temperaturę, w której nastąpi zapalenie się par badanego produktu przyjmuje się za temperaturę zapłonu.

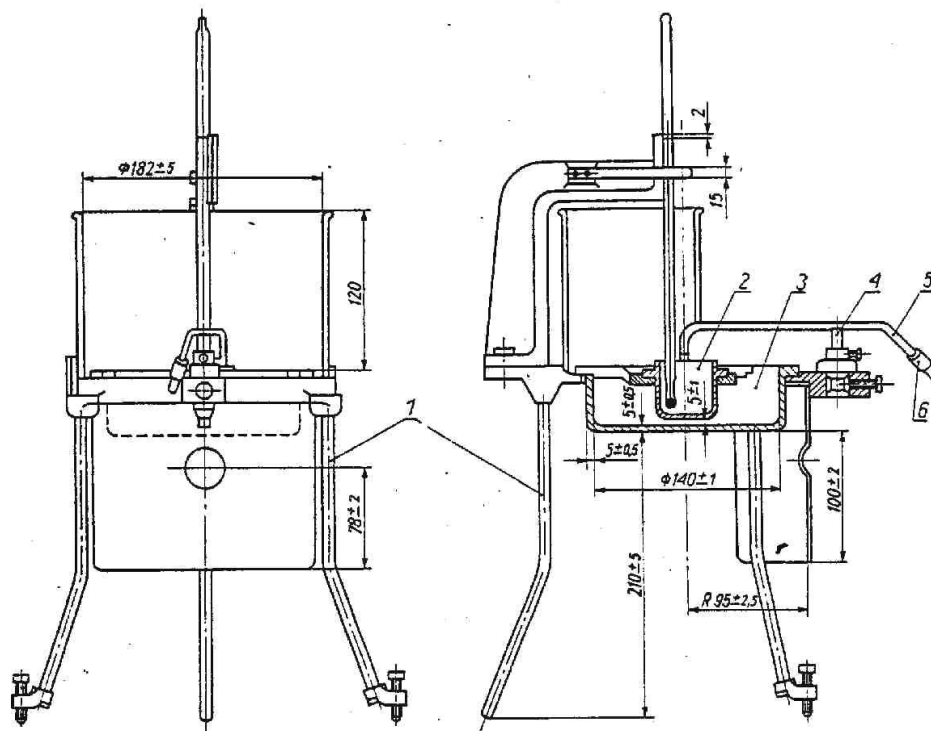
3. Budowa stanowiska

W skład stanowiska wchodzi:

- przyrząd Marcussona
- butla z gazem
- zawór iglicowy do regulacji natężenia przepływu gazu
- termometr
- sekundomierz
- próbki oleju napędowego

Przyrząd Marcussona do oznaczania temperatury zapłonu:

- a) trójnóg (1), z osłonami i śrubami do poziomowania,
- b) tygiel porcelanowy lub, w przypadku badania asfaltów, ze stali nierdzewnej, o powierzchniach, wewnętrznej i zewnętrznej, polerowanych, z dwiema kreskami na wewnętrznej powierzchni tygla: czarnej w odległości 10 mm i czerwonej w odległości 15 mm od górnej krawędzi tygla,
- c) łaźnia powietrzna, w przypadku ogrzewania elektrycznego (3),
- d) płytki z przesuwanymi zaciskami, z otworem na tygiel,
- e) urządzenie zapalające (5) z palnikiem (6) obracające się wokół osi (4) w taki sposób, że palnik przesuwa się poziomo w płaszczyźnie górnej krawędzi tygla prawie jej nie dotykając; palnik jest zaopatrzone w urządzenie do regulacji płomienia umożliwiające uzyskanie płomienia nie świecącego,
- f) uchwyt na termometr,



4. Przebieg ćwiczenia

Tygiel napełnić badanym produktem do poziomu. dolnej (czerwonej) kreski, przy badaniu produktów o temperaturze zapłonu powyżej 250 °C, zaś do poziomu górnej (czarnej) kreski - przy badaniu pozostałych produktów.

Przy napełnieniu tygla uważać, aby w produkcie nie pozostały pęcherzyki powietrza. Jeżeli przy napełnianiu ścianki tygla zostaną zwilżone, produktem powyżej poziomu napełnienia, czynności napełniania powtórzyć, stosując czysty i suchy tygiel.

Napełniony tygiel umieścić w przyrządzie Marcussona. W tyglu umieścić termometr, dokładnie w pozycji pionowej, zbiornik rtęci termometru powinien znajdować się w odległości 5 mm od ścianek i 2 mm od dna tygla.

Uregulować ustawienie urządzenia zapalającego, tak aby przy przesunięciu palnika środek płomienia znajdował się na osi tygla, a dolny brzeg płomienia - dokładnie w płaszczyźnie górnej krawędzi tygla. Długość płomienia nastawić możliwie dokładnie na 10 mm i kontrolować kilkakrotnie w czasie wykonywania oznaczania. Płomień powinien być nieświecący.

Rozpocząć ogrzewanie łaźni i tak je uregulować, aby w początkowym okresie przyrost temperatury produktu wynosił $6 \pm 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Po osiągnięciu temperatury niższej o 30°C (przy temperaturze zapłonu poniżej 250°C) lub o 50°C (przy temperaturze zapłonu powyżej 250°C) od przewidywanej temperatury zapłonu, ogrzewanie zmniejszyć, tak aby przyrost temperatury wynosił $3 \pm 0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Jednocześnie z osiągnięciem temperatury o 30 lub 50°C niższej od temperatury zapłonu, przesuwać płomień urządzenia zapalającego nad powierzchnią tygla tam i z powrotem jednostajnym ruchem i tak, aby czas przebywania płomienia nad powierzchnią tygla w jednym kierunku wynosił 1 s. Zatrzymywanie płomienia nad powierzchnią tygla jest niedopuszczalne.

Próby zapłonu powtarzać w odstępach co 1°C . W czasie prób zapłonu unikać wszelkich niepotrzebnych ruchów w pobliżu tygla, aby nie spowodować zaburzenia wytwarzających się par produktu naftowego.

Za temperaturę zapłonu badanego produktu przyjąć temperaturę, w której następuje pierwsze zapalenie się par produktu.

Jeżeli oznaczanie wykonywane jest przy ciśnieniu atmosferycznym różniącym się od 101,3 kPa więcej niż o 2,0 kPa, do odczytanej temperatury zapłonu należy wprowadzić poprawkę wg wzoru

$$\Delta T = 0,25 (101,3 - p)$$

w którym p - zmierzone ciśnienie atmosferyczne, kPa.

Dopuszcza się stosowanie poprawek podanych w tabl. 1.

Tablica 1.

| Ciśnienie atmosferyczne (p) kPa | Poprawka temperatury (ΔT) °C |
|------------------------------------|---|
| 84,0 ÷ 87,7 | +4 |
| 87.8 ÷ 91.6 | +3 |
| 91.7 ÷ 95.6 | +2 |
| 95.7 ÷ 99.3 | +1 |
| 103.3 ÷ 107,0 | -1 |

Należy uwzględnić również poprawki na wskazania termometru.

W przypadku gdy nie jest znana przybliżona temperatura zapłonu badanego produktu, należy wykonać oznaczanie wstępne w celu jej określenia. W pomiarze wstępnym przyrost temperatury przez cały czas ogrzewania produktu powinien wynosić $6 \pm ^\circ\text{C}/\text{min}$. a próby zapłonu należy powtarzać w odstępach co $2 ^\circ\text{C}$.

5. Opracowanie wyników

Tabela wyników

| Temperatura zapłonu °C | | | | Poprawka temperatury (ΔT) °C | Wynik końcowy |
|------------------------|----------|----------|------------|--|---------------|
| pomiar 1 | pomiar 2 | pomiar 3 | pomiar śr. | | |
| | | | | | |

Literatura:

PN-82 /C-04008

Sprawozdanie z ćwiczenia powinno zawierać:

1. Cel ćwiczenia
2. Schemat blokowy stanowiska
3. Przebieg ćwiczenia
4. Wyniki i opracowanie wyników
5. Wnioski

Zagadnienia na zaliczenie:

1. Co to jest temperatura zapłonu cieczy palnych i w jakim celu się ją wyznacza
2. Przebieg badania, budowa aparatu, schemat blokowy stanowiska
3. Jakie czynniki mogą mieć wpływ na wyniki badania

Oznaczanie temperatury zapalenia tworzyw sztucznych

1. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest oznaczenie temperatury zapalenia tworzyw sztucznych.

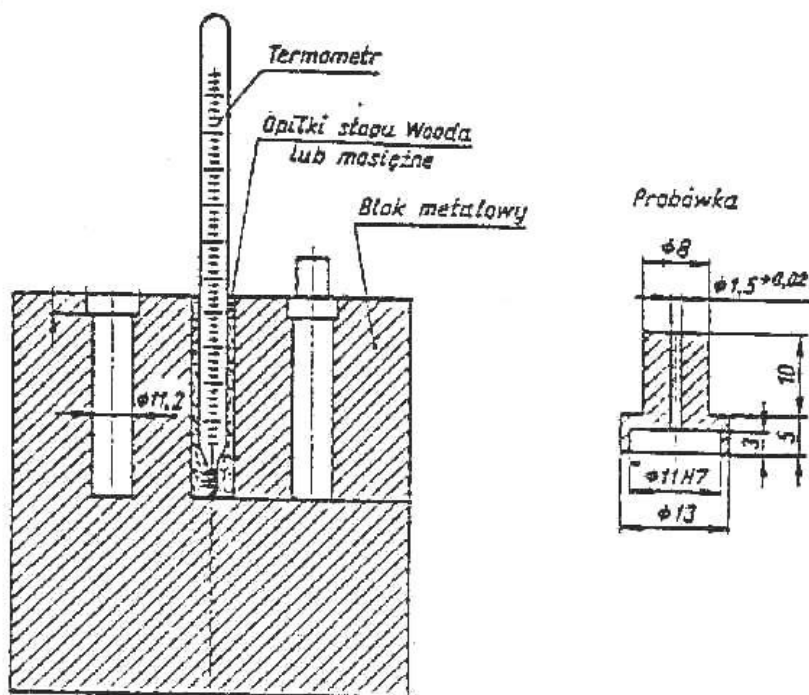
2. Zasada metody

Zasada metody polega na ogrzaniu próbki badanego tworzywa do temperatury o 10°C niższej od spodziewanej temperatury rozkładu i na próbie zapalenia wydzielających się gazów. Za temperaturę zapalenia przyjmuje się najniższą temperaturę, w której nad wylotem przykrywki probówki można zaobserwować płomień nie znikający co najmniej przez 5 s.

3. Budowa stanowiska

W skład stanowiska wchodzi:

- metalowy blok do podgrzewania próbek
- probówka ze stali kwasoodpornej, wyposażona w przykrywkę z otworem, przez który może uchodzić gaz z ogrzewanego materiału
- termometr
- palnik
- butla z gazem
- sekundomierz



4. Przebieg ćwiczenia

Blok metalowy należy podgrzać do temperatury niższej o 10°C od spodziewanej temperatury zapalenia tworzywa. 1g badanego tworzywa rozdrobnić i umieścić w próbówce. Następnie próbówkę zamknąć przykrywką i umieścić w metalowym bloku. Za pomocą palnika o płomieniu o długości 1 cm należy spróbować zapalić gazy wydzielające się przez otwór przykrywki. Jeżeli po pierwszych 5 minutach nie pokaże się płomień, który będzie się utrzymywał po odsunięciu palnika przez 5 s, to należy powtórzyć badanie po podwyższeniu temperatury bloku o 10°C używając świeżej próbki. Za temperaturę zapalenia przyjmuje się najniższą temperaturę, w której nad wylotem przykrywki pojawi się płomień na co najmniej 5 s. jeżeli tworzywo w czasie badania topi się i pieni należy masę próbki zmniejszyć do 0,5g. Za wynik przyjmowana jest średnia arytmetyczna trzech oznaczeń, różniących się od siebie o nie więcej niż 10°C .

5. Opracowanie wyników

Tabela wyników

| Temperatura zapalenia °C | | | |
|--------------------------|----------|----------|------------|
| pomiar 1 | pomiar 2 | pomiar 3 | pomiar śr. |
| | | | |

Literatura:

PN-69/C-89022

Sprawozdanie z ćwiczenia powinno zawierać:

1. Cel ćwiczenia
2. Schemat blokowy stanowiska
3. Przebieg ćwiczenia
4. Wyniki i opracowanie wyników
5. Wnioski

Zagadnienia na zaliczenie:

1. Definicja temperatury zapalenia tworzyw sztucznych. W jakim celu się wyznacza temperaturę zapalenia tworzyw sztucznych?
2. Przebieg badania, schemat blokowy stanowiska.
3. Jakie czynniki mogą wpłynąć na otrzymane wyniki badań temperatury zapalenia?

Wzorcowanie analizatora gazów palnych (eksplozometru)

1. Podstawowe zagadnienia i definicje

dolna granica wybuchowości, górna granica wybuchowości, eksplozymetry (rodzaje i zasada działania), wzorcowanie eksplozometru

2. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wzorcowanie eksplozometru, czyli ustalenie zależności między stężeniem wzorcowym a stężeniem mierzonym przez eksplozometr oraz wyznaczenie błędu, z jakim wskazuje aparat.

Gazem wzorcowym jest propan (karta charakterystyki produktu w załączniku 2)

3. Budowa stanowiska

- szklane zbiorniki o łącznej objętości 50 dm^3
- pompka
- 2 zawory trójdrożne
- pipety gazowe o różnej objętości
- przewody
- eksplozometr
- statyw do umocowania pipet gazowych

4. Przebieg ćwiczenia

- pipetę gazową napełnić gazem wzorcowym i podłączyć do układu pomiarowego,
- zawory trójdrożne ustawić w takiej pozycji, aby układ pomiarowy był zamknięty,

- odkręcić zawory w pipecie gazowej i jednocześnie włączyć pompkę wymuszająca obieg gazu w układzie,
- odczekać ok. 10 minut, aż gaz wzorcowy z pipety przedostanie się do układu pomiarowego i stężenie tego gazu będzie jednakowe w całym układzie,
- w tym czasie włączyć eksplozometr i przygotować go do pomiaru,
- do jednego zaworu trójdrożnego zbliżyć czujnik eksplozometru
- odkręcić zawory trójdrożne i zmierzyć maksymalne stężenie w układzie za pomocą eksplozometru (drugi zawór trójdrożny służy do wyrównania ciśnienia w układzie podczas pobierania próbki eksplozometrem)
- przepuścić przez eksplozometr czyste powietrze, aż eksplozometr będzie wskazywał 0%,
- oczyścić układ pomiarowy.

Badanie wykonać dla trzech różnych objętości pipet gazowych. Wyniki zebrać w tabeli, obliczyć stężenie gazu wzorcowego w układzie pomiarowym oraz sporządzić wykresy:

- 1) zależności stężenia wzorcowego (obliczonego) od stężenia wskazywanego przez eksplozometr,
- 2) zależności błędu wskazań od stężenia wzorcowego

5. Tabela wyników

| objętość pipety gazowej V_x , dm^3 | objętość układu pomiarowego V , dm^3 | stężenie mieszaniny zmierzone c_{zm} , %DGW | |
|---|---|---|----------|
| | | pomiar 1 | pomiar 2 |
| 0 | | | |
| 0,125 | | | |
| 0,250 | | | |
| 0,375 | | | |

6. Opracowanie wyników

| stężenie mieszaniny obliczone c_v , %DGW | stężenie mieszaniny zmierzone c_{zm} , % DGW | | | Δc |
|--|--|----------|------------------|------------|
| | pomiar 1 | pomiar 2 | średnia pomiarów | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

$$\Delta c = c_{zm} - c_v$$

Stężenie mieszaniny w układzie należy obliczyć ze wzoru:

$$c_v = \left(\frac{V_x}{V} \cdot 100 \right) \cdot \frac{100}{DGW}, \quad \% DGW$$

gdzie:

c_v - stężenie mieszaniny obliczone, % DGW

V_x - objętość pipety gazowej, dm^3

V - objętość układu pomiarowego, dm^3

DGW - dolna granica wybuchowości badanego gazu, % obj. (wg Tabeli 1).

Tabela 1. Dolna granica wybuchowości wybranych gazów

| Badany gaz | DGW, % obj. |
|------------|-------------|
| metan | 5,0 |
| propan | 2,1 |
| butan | 1,6 |

DGW **mieszaniny gazów** wyznacza się z wzoru:

$$DGW = \frac{100}{\frac{V_1}{DGW_1} + \frac{V_2}{DGW_2}}, \% \text{ obj.}$$

gdzie:

DGW - dolna granica wybuchowości mieszaniny, % obj.

DGW_1, DGW_2 - dolna granica wybuchowości składników mieszaniny, % obj.

V_1, V_2 - stężenie składników mieszaniny, % obj.

Sprawozdanie z ćwiczenia powinno zawierać:

1. Cel ćwiczenia
2. Schemat blokowy stanowiska
3. Przebieg ćwiczenia
4. Tabelę wyników i ich opracowanie
5. Wykresy:
 - a) zależności stężenia wzorcowego od stężenia wskazywanego przez eksplozometr,
 - b) zależności błędu wskazań od stężenia wzorcowego
6. Wnioski z przeprowadzonego ćwiczenia (jakie czynniki mają wpływ na otrzymane wyniki wzorcowania)

Literatura:

1. „Zapobieganie wybuchom, pożarom i zatruciom w stocznicach, portach i na statkach”, Naczelna Organizacja Techniczna Oddział Wojewódzki w Szczecinie, Szczecin 1985

Zagadnienia na zaliczenie:

1. Definicja dolnej i górnej granicy wybuchowości
2. Budowa i zasada działania eksplozometru z detektorem katalitycznym
3. Rodzaje eksplozometrów
4. Cel wzorcowania, przebieg, schemat blokowy stanowiska
5. W jaki sposób zmierzyć stężenie gazu wybuchowego za pomocą eksplozometru

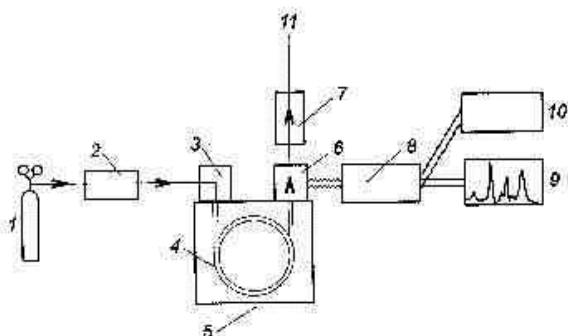
Pomiar stężeń mieszanin gazów palnych i toksycznych w powietrzu metodą chromatografii gazowej

1. Zasada metody

Chromatografia gazowa jest chromatograficzną metodą analityczną wykorzystywaną do rozdziału i analiz złożonych mieszanin związków chemicznych, zwłaszcza lotnych związków organicznych i nieorganicznych. W chromatografii gazowej jako fazę ruchomą wykorzystuje się gaz (najczęściej He lub H₂, rzadziej N₂ lub Ar). Ten gaz, zwany gazem nośnym przepływa przez najważniejsze elementy chromatografu gazowego: **dozownik**, umieszczoną w termostatowanym piecu **kolumnę** zawierającą fazę nieruchomą (stacjonarną), oraz **detektor**.

Dozownik umożliwia wprowadzenie próbki badanej mieszaniny do strumienia gazu nośnego. W kolumnie zachodzi chromatograficzny rozdział mieszaniny: składniki lżejsze i słabiej oddziałujące z fazą stacjonarną są szybciej unoszone przez gaz nośny niż składniki cięższe i oddziałujące silniej. Poszczególne składniki opuszczające kolumnę trafiają do detektora, który generuje sygnał uzależniony od zmian składu gazu nośnego w czasie analizy, zwany chromatogramem. Liczba, położenie i intensywności maksimów na chromatogramie zawierają informacje o liczbie i właściwościach składników mieszaniny oraz ich zawartościach. Sygnał z detektora jest rejestrowany i przetwarzany przez integrator lub komputerowy system obliczeniowy (*data station*)

Aparatura



Rys.1. Schemat chromatografu gazowego; 1 - zbiornik, 2 - regulator przepływu gazu, 3 - dozownik, 4 - kolumna, 5 - termostat, 6 - detektor, 7 - przepływomierz, 8 - wzmacniacz, 9 - rejestrator, 10 - integrator, 11 - wylot gazów

Dozowniki

Dozownik służy do wprowadzania analizowanej próbki do strumienia gazu nośnego. Do wprowadzania próbek ciekłych wykorzystuje się dozowniki wyposażone w elastyczną uszczelkę (*septum*), umożliwiającą wielokrotne wbijanie igły strzykawki chromatograficznej. Do analiz próbek gazowych stosuje się specjalne zawory dozujące.

Typ dozownika zależy od rodzaju wykorzystywanej kolumny, a także od rodzaju analizowanych próbek. W przypadku kolumn kapilarnych o małej pojemności często stosuje się dozowniki umożliwiające podział próbki (*split*) i analizę jej małej części (ok. 1 %).

Kolumny pakowane

Kolumna pakowana to cienka rurka (śr. zewn. 3-6 mm, dł. 2-5 m) wypełniona drobnymi cząstkami ciała stałego, pełniącego rolę fazy stacjonarnej. Najczęściej jest to porowaty polimer organiczny, albo porowaty nośnik pokryty filmem cieczy organicznej o dużej lepkości (np. olejem silikonowym), lub też zeolitowe sita molekularne. Kolumny pakowane są obecnie zastępowane przez kolumny kapilarne lub kolumny typu PLOT (*porous layer open tubular*)

Kolumny kapilarne

Kolumna kapilarna to bardzo cienka i długa rurka (śr. wewn. 0.15-0.78 mm, dł. 15-60 m) wykonana najczęściej z kwarcu (*fused silica*) lub ze stali nierdzewnej. Wewnętrzne ścianki kolumny pokrywa faza stacjonarna, zwykle jest to cienki film polimeru organicznego albo, w przypadku kolumn typu PLOT, cienka warstwa drobnych cząstek porowatego adsorbentu.

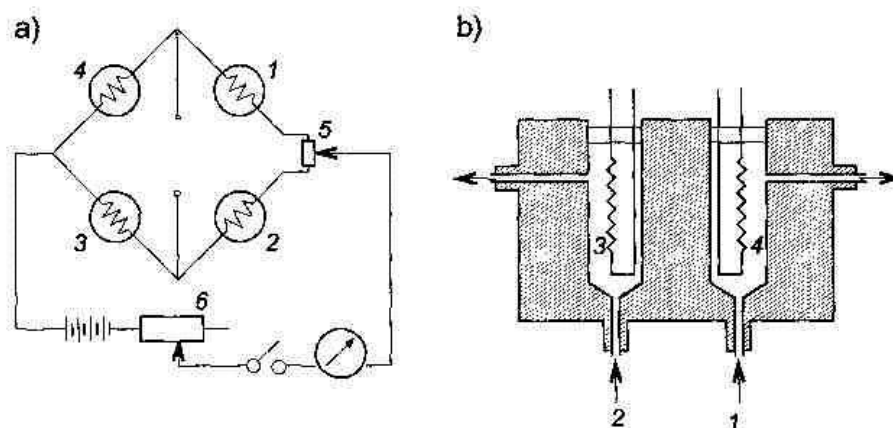
Właściwości analityczne kolumny określa cały szereg parametrów, m.in. długość, średnica, rodzaj fazy stacjonarnej, grubość jej filmu. Długość i średnica kolumny wyznaczają zdolność rozdzielczą kolumny. Długie (50-60 m) i cienkie kolumny (śr. wewn. 0.15-0.32 mm) o dużej zdolności rozdzielczej są przeznaczone do dokładnych analiz złożonych mieszanin. Krótsze i grubsze kolumny (15-30 m, śr. wewn. 0,53-0,78 mm) są wykorzystywane do oznaczeń rutynowych lub do analiz mieszanin zawierających mniejszą liczbę składników. Kolumny o większej średnicy umożliwiają stosowanie większych szybkości przepływu gazu nośnego i analizy większych próbek.

Optimalny typ fazy stacjonarnej jest uzależniony od rodzaju analizowanej mieszaniny, zwłaszcza od temperatur wrzenia oraz polarności jej składników. Wybór fazy stacjonarnej jest dość trudnym zadaniem, pomocą w tym służą publikowane w katalogach kolumn chromatograficznych przykładowe chromatogramy.

Detektor

TCD – detektor termokonduktometryczny (katarometr)

Detektor przewodnictwa cieplnego (*TCD - thermal conductivity detector, HWD - hot wire detector*) jest powszechnie stosowanym detektorem uniwersalnym, umożliwiającym analizy wszystkich substancji (poza gazem nośnym). Jego działanie polega na porównaniu przewodnictwa cieplnego danego składnika mieszaniny i gazu nośnego. Detektor zawiera ogrzewane elektrycznie włókno (*filament*), które jest omywane przez gaz nośny. Temperatura włókna jest stabilizowana. Obecność składnika mieszaniny w gazie nośnym powoduje zmianę przewodnictwa cieplnego gazu, zatem i zmianę szybkości odprowadzania ciepła z włókna. Układ stabilizujący temperaturę zmienia natężenie prądu płynącego przez włókno odpowiednio do przewodnictwa cieplnego gazu.



Rys. 2. Schemat katarometru. a) Schemat elektryczny mostka Wheatstone'a; 1 i 2 - elementy wzorcowe, 3 i 4 - czujniki, S - potencjometr regulacji zera, 6 - potencjometr regulacji prądu. b) Schemat komórki analitycznej i komórki odniesienia; 1 - strumień gazu odniesienia, 2 - strumień gazu z kolumny, 3 - opornik analityczny, 4 - opornik odniesienia

Zastosowania

Chromatografia gazowa jest uniwersalną metodą analityczną - umożliwia wykonywanie analiz składu złożonych mieszanin większości związków organicznych, a także wielu związków nieorganicznych, zwłaszcza gazów. Nadaje się do oznaczania trwałych związków o temperaturach wrzenia poniżej ok. 500°C. Ponadto niektóre związki nietłne lub ulegające rozkładowi (np. węglowodany) można za pomocą reakcji chemicznych przeprowadzić w pochodne nadające się do analiz chromatograficznych.

Chromatografia gazowa jest szeroko wykorzystywana w badaniach laboratoryjnych, kontroli jakości oraz sterowaniu procesowym. Najczęściej jest wykorzystywana

- w ochronie środowiska (m.in. do oznaczania zanieczyszczeń powietrza, wody i gleby - np. węglowodorów ropopochodnych, lotnych związków organicznych i pestycydów)
- w przemyśle spożywczym i kosmetycznym (np. do oznaczania alkoholi, estrów kwasów tłuszczowych, substancji zapachowych)
- w przemyśle chemicznym (do oznaczania zawartości rozpuszczalników i innych związków organicznych, gazów)
- w przemyśle farmaceutycznym oraz analizach medycznych (do analiz leków)
- w przemyśle rafineryjnym i petrochemicznym (do analiz gazu ziemnego, ropy naftowej, benzyny).

Proponowana literatura

Z. Witkiewicz, *Podstawy chromatografii*, WNT 1995

2. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest analiza ilościowa metanu metodą wzorca zewnętrznego.

3. Przebieg ćwiczenia

3.1. Analiza jakościowa

Analiza jakościowa ma na celu rozpoznanie gazów wchodzących w skład badanej mieszaniny gazowej. Aby zidentyfikować składniki mieszaniny gazowej należy wprowadzić próbkę do chromatografu gazowego i określić czasy retencji poszczególnych składników próbki. Czas retencji jest to czas mierzony od wprowadzenia próbki do chromatografu gazowego do zakończenia adsorpcji gazu na kolumnie chromatografu (czyli do pojawienia się maksimum piku na chromatogramie). Następnie czasy retencji składników próbki porównuje się z czasami retencji wzorców. Dwukrotną analizę próbki i wzorców należy wykonać w takich samych warunkach chromatograficznych na dwóch różnych kolumnach. Jeżeli czas retencji składnika próbki jest taki

sam jak czas retencji wzorca, to można uznać, że substancja została zidentyfikowana.

3.2. Analiza ilościowa

Analiza ilościowa ma na celu określenie stężeń badanych próbek na podstawie krzywej kalibracyjnej.

Krzywa kalibracyjna

Aby stworzyć krzywą kalibracyjną należy wprowadzić do kolumny chromatografu znane objętości wzorca, następnie przedstawić na wykresie zależność masy wzorca od powierzchni piku.

Pomiar stężenia próbki

Do kolumny chromatografu wprowadza się określoną objętość próbki i odczytuje powierzchnię piku. Za pomocą krzywej kalibracyjnej można na podstawie powierzchni piku badanej próbki określić jej stężenie.

Należy zwrócić uwagę, aby krzywą kalibracyjną i analizę stężenia próbki wykonać w tych samych warunkach chromatograficznych.

4. Opracowanie wyników

4.1. Krzywa kalibracyjna

Tabela wyników

| objętość wzorca wprowadzonego na kolumnę V [ml] | objętość wzorca wprowadzonego na kolumnę V [dm ³] | masa wzorca m [mg] | Powierzchnia piku A | | | |
|--|--|----------------------------|---------------------|-------|-------|-----------------|
| | | | A_1 | A_2 | A_3 | A_{sr} |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0,2 | | | | | | |
| 0,4 | | | | | | |
| 0,6 | | | | | | |
| 0,8 | | | | | | |
| 1,0 | | | | | | |

Masę wzorca obliczyć według wzorów:

$$m = \rho \cdot V \quad [\text{g}]$$

$$\rho_o = \frac{M}{22.4} \quad [\text{g/dm}^3]$$

$$\rho = \rho_o \frac{pT_o}{p_oT} \quad [\text{g/dm}^3]$$

gdzie:

M - masa cząsteczkowa [g/mol]

p - ciśnienie atmosferyczne [hPa]

p_o - ciśnienie odniesienia [hPa]

T - temperatura otoczenia [K]

T_o - temperatura odniesienia [K]

ρ - gęstość metanu [g/dm³]

ρ_o - gęstość metanu w warunkach normalnych [g/dm³]

22,4 – objętość gazów w warunkach normalnych [dm³/mol]

Należy sporządzić wykres zależności masy wzorca m [mg] od powierzchni piku A_{sr}

4.2. Pomiar stężenia próbki

| Objętość próbki [ml] | Powierzchnia piku A | | | | masa otrzymana z krzywej kalibracyjnej [mg] | stężenie substancji [mg/m ³] |
|----------------------|---------------------|----------------|----------------|-----------------|---|--|
| | A ₁ | A ₂ | A ₃ | A _{sr} | | |
| | | | | | | |

Obliczenie stężenia próbki:

$$C = \frac{m}{V_p \cdot 10^{-6}} \quad [\text{mg/m}^3]$$

C - stężenie substancji

V_p - objętość próbki wprowadzonej na kolumnę [ml]

m - masa próbki otrzymana z krzywej kalibracyjnej [mg]

Sprawozdanie z ćwiczenia powinno zawierać:

1. Cel ćwiczenia
2. Schemat blokowy stanowiska
3. Przebieg ćwiczenia
4. Tabelę wyników i opracowanie wyników
5. Wykres zależności masy wzorca m [mg] od powierzchni piku A_{sr}
6. Wnioski z przeprowadzonego ćwiczenia (określić jakie czynniki mogą mieć wpływ na błąd pomiaru)

Pomiar stężenia zapylenia

1. Podstawowe definicje i zagadnienia

zapylenie, źródła zapylenia powietrza, działanie pyłów na organizm człowieka, czynniki wpływające na szkodliwość pyłów, rodzaje pyłomierzy, stężenie zapylenia

2. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest pomiar stężenia zapylenia za pomocą filtrów mierniczych i określenie czynników wpływających na dokładność pomiarów.

3. Zasada metody

Metoda pomiaru stężenia zapylenia za pomocą filtrów mierniczych polega na przepuszczeniu (ze stałym natężeniem przepływu) zapyłonego powietrza przez filtr bibułowy o określonej uprzednio masie. Podczas przepływu powietrza pył unoszący się w powietrzu osadza się na filtrze bibułowym. Różnica mas filtra przed badaniem i po badaniu (masa pyłu) odniesiona do jednostki objętości przepuszczonego powietrza daje wartość stężenia zapylenia powietrza.

4. Budowa stanowiska

W skład stanowiska do pomiarów stężenia pyłów w powietrzu wchodzi:

- aspirator z regulacją natężenia przepływu powietrza
- głowica do montowania filtrów bibułowych
- filtry bibułowe
- sekundnik

- waga analityczna

5. Przebieg ćwiczenia

- filtr bibułowy należy zważyć na wadze analitycznej. Należy przy tym uważać, żeby filtr nie został przypadkowo zanieczyszczony lub zawilgocony
- włączyć aspirator i ustawić określone natężenie przepływu powietrza
- po wyłączeniu aspiratora zainstalować w głowicy filtr bibułowy
- ponownie włączyć aspirator i sekundnik
- po upływie określonego czasu pomiaru należy wyłączyć aspirator, delikatnie wyjąć filtr i ponownie go zważyć.
- pomiary stężenia zapylenia wykonać trzy razy (do każdego pomiaru zastosować czysty filtr)
- obliczyć stężenie zapylenia i określić jakie czynniki mogą mieć wpływ na dokładność pomiarów.

6. Opracowanie wyników

Tabela wyników:

| | Masa filtra przed badaniem | Masa filtra po badaniu | Masa pyłu | Natężenie przepływu powietrza | Czas badania | Objętość powietrza przepuszczona podczas badania | Stężenie zapylenia |
|----------------|----------------------------|------------------------|-----------|-------------------------------|--------------|--|--------------------|
| jednostka | g | g | g | dm ³ /min | min | dm ³ | mg/m ³ |
| filtr 1 | | | | | | | |
| filtr 2 | | | | | | | |
| filtr 3 | | | | | | | |

Przykład obliczeń:

Przed badaniem zważono filtr bibułowy i jego masa wynosiła 0,0123 g. Powietrze było przepuszczane przez aspirator z natężeniem przepływu 40 dm³/min. Pomiar trwał 30 minut. Masa filtra po badaniu wynosiła 0,01295 g.

$$m_p = m_{f2} - m_{f1}$$

m_p - masa pyłu

m_{f1} - masa filtra przed badaniem

m_{f2} - masa filtra po badaniu

$$m_p = 0,01295 - 0,0123 = 0,00065 \text{ g}$$

Objętość przepuszczonego powietrza podczas badania= $40 \times 30 = 1200 \text{ dm}^3$

Stężenie zapylenia oblicza się:

$$C_p = \frac{m_p}{V}$$

C_p - stężenie zapylenia, g/m^3

m_p - masa pyłu, g

V - objętość przepuszczonego powietrza podczas badania, m^3

W tym przypadku stężenie zapylenia wynosi $0,542 \text{ [mg/m}^3\text{]}$

Sprawozdanie z ćwiczenia powinno zawierać:

1. Cel ćwiczenia
2. Schemat blokowy stanowiska
3. Przebieg ćwiczenia
4. Tabelę wyników i opracowanie wyników
5. Wnioski z przeprowadzonego ćwiczenia (określić jakie czynniki mogą mieć wpływ na błąd pomiaru)

Literatura:

J. Juda, „Pomiary zapylenia i technika odpylania”