

gotowanej podzielnii 5. W czasie analizy przyłącza się analizator do zaworu trójdrogowego 1, otwiera zawór 3. Po podniesieniu butli 4 ponad poziom butli 2, ciecz przepływa w odwrotnym kierunku, wypierając spaliny.

6.3. RODZAJE ANALIZATORÓW

W zależności od zjawiska, na podstawie którego dokonuje się pomiaru składu gazu, analizatory można podzielić na chemiczne i fizyczne. Analizatory fizyczne wykorzystują różnice właściwości fizycznych między gazem badanym i porównawczym (powietrze, azot) i dzielą się na:

- analizatory elektryczne,
- analizatory magnetyczne,
- analizatory optyczno-absorpcyjne.

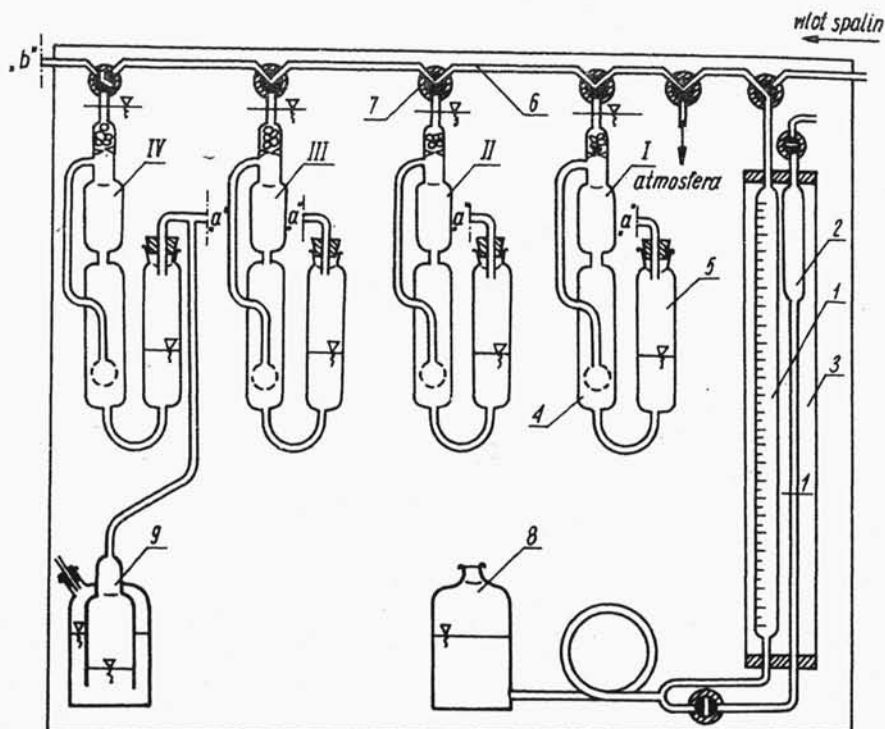
Ze względu na dokładność pomiaru wyróżnia się przyrządy laboratoryjne i przemysłowe (mniej dokładne).

6.3.1. ANALIZATORY CHEMICZNE

Najbardziej rozpowszechnionym przedstawicielem tej grupy przyrządów jest analizator Orsata.

Analizator Orsata działa na zasadzie selektywnego pochłaniania składników spalin przez specjalnie przygotowane roztwory. Ze względu na dokładność pomiaru (0,1%) i dość kłopotliwą obsługę, analizator ten stosuje się w pomiarach laboratoryjnych oraz jako przyrząd kontrolny dla analizatorów przemysłowych. Schemat analizatora Orsata pokazano na rys.6.3. Przyrząd składa się z obudowy, wewnątrz której znajduje się biureta 1 z rurką korekcyjną 2 oraz cztery płuczki absorpcyjne 4. Płuczki wykonane wg Trama połączone są za pomocą rurek kapilarnych 6 i kurków trójdrogowych 7. Biureta i rurka korekcyjna znajdują się w termostacie wodnym 3. Do zasysania spalin służy butelka poziomowa 8. Zadaniem zamknięcia wodnego 9 jest uniemożliwienie dostępu powietrza atmosferycznego do odczynników znajdujących się w płuczkach, dzięki czemu przedłuża się ich trwałość.

Przygotowanie analizatora Orsata do pomiarów polega na napełnieniu termostatu 2 wodą destylowaną oraz sprawdzeniu działania i szczelności kurków.



Rys.6.3. Analizator typu Orsata: 1 - biureta, 2 - rurka korekcyjna, 3 - termostaat wodny, 4 - płuczka absorpcyjna, 5 - część przelewowa płuczki, 6 - rurki kapilarne, 7 - kurek trójdrogowy, 8 - butelka poziomowa, 9 - zamknięcie wodne

Po wykonaniu wyżej opisanych czynności napełnia się przyrząd odczynnikami. Kolejność absorpcji składników spalin jest następująca:

1. Dwutlenek węgla (CO_2) pochłania w płuczce I - 35% roztwór wodorotlenku potasowego. Pochłanianie zachodzi według następującej reakcji



Oprócz dwutlenku węgla roztwór ten pochłania również takie składniki, jak: SO_2 , SO_3 i H_2S . Zdolność pochłaniania KOH wynosi około $160 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$ w 1 cm^3 roztworu, praktycznie zdolność tę wykorzystuje się jedynie w 25%, przyjmując że 1 cm^3 roztworu pochłania $40 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$.

2. Tlen (O_2) pochłania w płuczce II - alkaliczny roztwór pirogalolu - $C_6H_3(OH)_3$. Zdolność pochłaniania tlenu przez roztwór pirogalolu wynosi około $2\text{ cm}^3 O_2$ w 1 cm^3 roztworu.

3. Tlenek węgla (CO) oznacza się dwustopniowo w płuczce III i IV.

Do oznaczenia można stosować dwa odczynniki:

a. Amoniakalny roztwór chlorku miedziawego; roztwór ten wiąże CO wg reakcji



Reakcja jest odwracalna i przy zetknięciu gazu o małej zawartości CO ze użytym roztworem, tlenek węgla może przechodzić z roztworu do gazu. W roztworze amoniakalnym zachodzi powoli reakcja, która usuwa związek tlenku węgla z chlorkiem miedziawym



Jednak i ta reakcja nie zwiększa wyraźnie trwałości roztworu i dlatego zaleca się pochłanianie dwustopniowe - najpierw w płuczce ze użytym roztworem, a następnie ze świeżym. Amoniakalny roztwór tlenku miedziawego pochłania oprócz CO również takie składniki jak CO_2 , O_2 , węglowodory ciężkie, C_2H_4 , C_2H_2 . Praktyczna zdolność pochłaniania wynosi $3 \div 4\text{ cm}^3$ CO przez 1 cm^3 roztworu.

b. Zawiesina pięciotlenku jodu J_2O_5 w kwasie siarkowym. Roztwór ten utlenia tlenek węgla do CO_2



Powstający dwutlenek węgla oraz dymy SO_3 pochłania się następnie w roztworze wodorotlenku potasowego. Odczynnik należy wymienić na świeży, jeżeli pojawiające się żółtobrunatne zabarwienie w czasie utleniania CO nie znika natychmiast.

Sposób przygotowania odczynników (wg PN-73/C-04759, ark.01).

1. Do pochłaniania CO_2 :

35% roztwór wodorotlenku potasowego KOH otrzymuje się rozpuszczając w 500 cm^3 wody destylowanej 270 g KOH.

2. Do pochłaniania O_2 :

Alkaliczny roztwór pirogalolu uzyskuje się drogą zmieszania 25% roztworu wodnego pirogalolu i 35% roztworu wodorotlenku potasowego. W celu otrzymania 25% roztworu pirogalolu rozpuszcza się w 100 cm^3 ciepłej wody destylowanej 34 g pirogalolu. Tak przygotowany roztwór miesza się bezpośrednio przed użyciem z 35% roztworem wodorotlenku potasowego w stosunku 1:4.

3. Do pochłaniania CO:

a. Amoniakalny roztwór chlorku miedziawego przygotowuje się rozpuszczając w 750 cm^3 wody destylowanej 200 g chlorku miedziawego CuCl i 250 g chlorku amonowego NH_4Cl . Do roztworu dodaje się 50 cm^3 28% kwasu solnego HCl o gęstości 1,14 oraz zanurza się 3 ÷ 4 spirale z drutu miedziawego tak, aby ich końce wystawały ponad poziom roztworu. Szczelnie zamkniętą butlę z roztworem pozostawia się w temperaturze $30 \div 35^\circ\text{C}$ przez kilka dni, aż do całkowitego odbarwienia. Tak przygotowany roztwór można długo przechowywać. Przed użyciem miesza się go ze stężonym amoniakiem (wodą amoniakalną) o gęstości $\rho = 0,910 \text{ g/cm}^3$ w takiej ilości, aby rozpuścił się osad, po czym dodaje się jeszcze około 10 cm^3 wody amoniakalnej na każde 100 cm^3 roztworu (28% kwas solny otrzymuje się rozpuszczając powoli, ostrożnie - 100 cm^3 36% stężonego HCl w 33 cm^3 wody destylowanej).

b. Zawiesinę pięciotlenku jodu J_2O_5 otrzymuje się ucie-
rając 32 g J_2O_5 w moździerzu, a następnie dodając małymi porcjami, ciągle mieszając, 150 cm^3 stężonego (98%) kwasu siarkowego H_2SO_4 . Po wlaniu do ciemnej butli z doszlifowanym korkiem dodaje się 150 cm^3 20% dymiącego kwasu siarkowego (oleum). Odczynnik miesza się starannie przez kilka godzin w zamkniętej butelce tak, aby mieszanina nie rozwarstwiała się przed upływem 3 godzin. Roztwór jest nietrwały i należy go przygotowywać bezpośrednio przed napełnieniem analizatora.

4. Ciecz do napełniania butelki poziomej i zamknięcia wodnego wykonuje się jako roztwór nasycony chlorku sodu (NaCl)

zakwaszony kilkoma kroplami kwasu solnego (HCl) i zabarwiony oranżem metylowym.

Bezpośrednio przed przystąpieniem do analizy należy sprawdzić szczelność analizatora oraz podnieść poziom odczynników w płuczkach do kreski na rurce kapilarnej, przed kurkiem odcinającym. Czynności te wykonuje się za pomocą butelki poziomej. Tak przygotowany analizator jest gotowy do pracy i można go połączyć z układem do pobierania spalin szklanymi lub elastycznymi przewodami. Przy dokładnych pomiarach na drodze spalin przed analizatorem włącza się płuczkę wodną, aby nasycić spaliny parą wodną do $\varphi = 100\%$. Dzięki utrzymaniu stałej temperatury i ciśnienia spalin w czasie analizy, ciśnienie cząstkowe pary wodnej w stanie nasycenia, a tym samym ciśnienie spalin suchych, jest stałe. W miarę absorbowania poszczególnych składników nadmiar pary wodnej wykrapla się w analizatorze. Korzystając z równania Clapeyrona, można otrzymać dla stanu przed i po absorpcji jednego składnika gazu następujące zależności

$$p_g V = n_g B T \quad (6.2)$$

oraz

$$p_g (V - \Delta V) = (n_g - \Delta n_g) B T, \quad (6.3)$$

gdzie:

p_g - ciśnienie cząstkowe spalin suchych,

V - objętość początkowa gazu,

ΔV - objętość pochłoniętego gazu,

n_g - ilość kilomoli gazu suchego przed absorpcją,

Δn_g - ilość kilomoli zaabsorbowanego składnika.

Dzieląc równania (6.2) i (6.3) stronami otrzymamy

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta n_g}{n_g} = u^{ss}. \quad (6.4)$$

Z równania (6.4) wynika, że stosunek ubytku objętości gazu do objętości początkowej jest udziałem objętościowym składnika w spalinach suchych.

Wyniki otrzymywane za pomocą analizatora Orsata są udziałami objętościowymi składników w spalinach suchych.

Sposób wykonania pomiaru

W celu określenia składu spalin pobiera się kilkakrotnie (od 4 do 6 razy) świeże spaliny do biurety, a następnie wydmuchuje się je do atmosfery. Przepływ spalin uzyskuje się przez podnoszenie i obniżanie butelki poziomowej. Kilkakrotne płukanie analizatora ma na celu doprowadzenie świeżych spalin i usunięcie z analizatora pozostałości po poprzedniej analizie.

Pobierając ostatni raz spaliny, należy doprowadzić poziom cieczy w biurecie do około $2 \div 3$ cm poniżej kreski zerowej, wówczas odcina się dopływ spalin i wyrównuje się poziomy. Po spłynięciu cieczy ze ścianek biurety (około 30 s) łączy się układ z atmosferą i powoli podnosi butelkę poziomową tak, aby dolny menisk cieczy zamykającej ustalił się na kresce zerowej, przy wyrównanych poziomach w biurecie i butelce poziomowej. Po zamknięciu zaworu w biurecie znajduje się 100 cm^3 spalin. Następnie układ łączy się z pierwszą płuczką (I) i przetłacza się kilkakrotnie (około 4 razy) spaliny do tej płuczki, obniżając i podnosząc butelkę poziomową.

Podczas tej czynności należy uważać, aby nie przelać cieczy w układzie, gdyż oznaczenie jest wówczas błędne, a przyrząd trzeba powtórnie napełniać roztworami pochłaniającymi.

Po doprowadzeniu cieczy pochłaniającej do górnej kreski i wyrównaniu poziomów w biurecie i butelce, odczytuje się ubytek składnika gazu w spalinach. Odczyt wykonuje się po spłynięciu cieczy zamykającej ze ścianek biurety. Ubytek gazu w cm^3 lub % jest miarą zawartości CO_2 w spalinach suchych i oznacza się przez $[\text{CO}_2]$. W celu sprawdzenia poprawności oznaczenia CO_2 dokonuje się powtórnej analizy. Wynik analizy uważa się za poprawny, jeżeli różnica w odczytach nie przekracza $0,1\text{ cm}^3$ (0,1%). Po pochłonięciu CO_2 i odczytaniu jego zawartości, przetłacza się gaz do następnej płuczki (II) w celu oznaczenia zawartości tlenu (O_2). W przypadku oznaczania udziału tlenu, spaliny wprowadza się do płuczki około 10 razy. Sposób odczytu ubytku objętości spalin oraz kontrolę poprawności oznaczenia wykonuje się według zasad podanych przy pochłanianiu CO_2 . Wynik w tym przypadku oznacza sumaryczny udział

objętościowy dwutlenku węgla i tlenu. Zatem udział objętościowy tlenu w spalinach suchych obliczamy z zależności

$$[O_2] = [CO_2 + O_2] - [CO_2], \quad \%, \quad (6.5)$$

gdzie:

$[CO_2 + O_2]$ - wynik odczytany z analizatora po pochłonięciu tlenu, %,

$[CO_2]$ - udział objętościowy dwutlenku węgla w spalinach suchych, %.

Oznaczenie tlenu węgla (CO) wykonuje się przetłaczając pozostałą część spalin 12÷15-krotnie przez płuczkę III. W przypadku zużycia się odczynnika przetłacza się najpierw kilkakrotnie gaz przez płuczkę III, a następnie przez płuczkę IV ze świeżym odczynnikiem, co pozwala na przedłużenie okresu eksploatacji roztworów. Sposób odczytów i kontroli oznaczenia wykonuje się według poprzednio podanych zasad.

Udział objętościowy azotu $[N_2]$ w spalinach suchych obliczamy jako pozostałość po analizie spalin z zależności

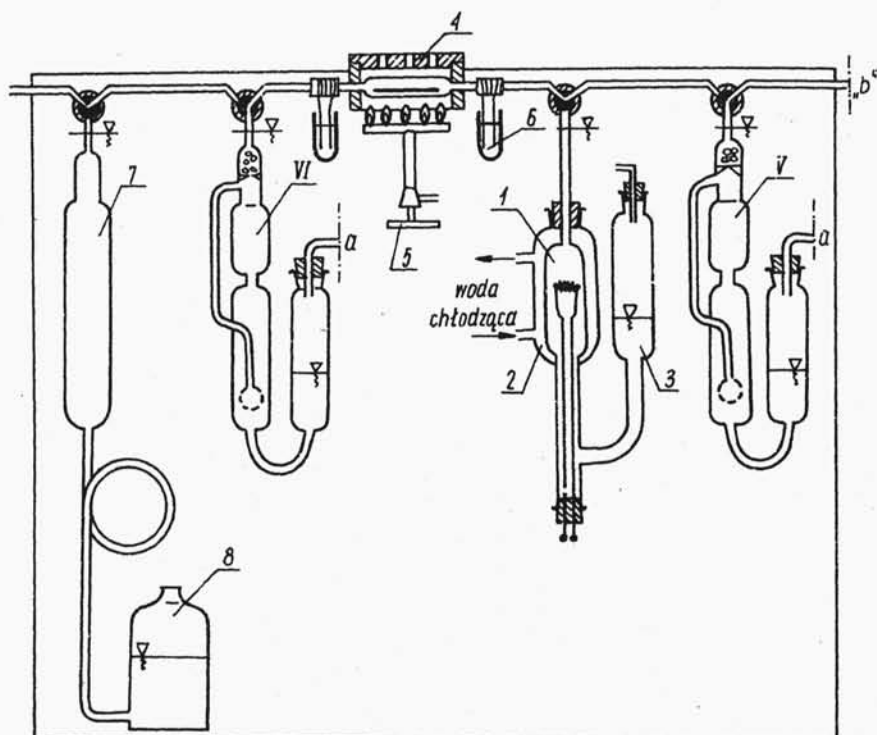
$$[N_2] = 100 - \{ [CO_2] + [O_2] + [CO] \}, \quad \%. \quad (6.6)$$

W celu otrzymania poprawnych wyników temperatura gazu w czasie przeprowadzania analizy powinna być stała. Zmiana temperatury gazu o 3 K powoduje błąd rzędu 1%. Wpływ temperatury na wynik oznaczania składników spalin określa się za pomocą rurki korekcyjnej 2 (rys.6.3). W tym celu przed pomiarem otwiera się kurki na obydwóch końcach rurki korekcyjnej, po czym ustawia się - za pomocą butelki 8 - dolny menisk cieczy zamykającej na kresce zerowej. Po zamknięciu kurków przystępuje się do pobierania spalin do analizy. Poprawne wyniki otrzymuje się mnożąc każdorazowo odczytany wynik z biurety pomiarowej przez współczynnik odczytany z rurki korekcyjnej.

Rozszerzony analizator Orsata

Rozszerzony analizator Orsata jest wyposażony w dodatkowe urządzenia do spalania gazu oraz większą ilość płuczek w porównaniu z analizatorem czteronaczyniowym (rys.6.3).

Schemat dodatkowych urządzeń, które są przyłączone do analizatora czteronaczyniowego w punkcie b pokazano na rys. 6.4. Rozszerzona konstrukcja analizatora umożliwia określenie składu nie tylko spalin, ale również gazów przemysłowych.



Rys.6.4. Schemat instalacji do oznaczania zawartości gazów palnych w rozszerzonym analizatorze Orsata: 1 - pipeta ze spiralą, 2 - chłodnica wodna, 3 - część przelewowa pipety, 4 - piecyk Jágera z rurką kwarcową, 6 - naczynka z wodą do chłodzenia węży gumowych, 7 - naczynie przerzutowe, 8 - butelka poziomowa

W czasie analizy można określić na drodze absorpcji zawartość $[\text{CO}_2]$, $[\text{O}_2]$, zaś po spaleniu pozostałości oznacza się metan $[\text{CH}_4]$, wodór $[\text{H}_2]$ oraz $[\text{CO}]$. Sposób przygotowania przyrządu do pomiarów oraz kontrolę szczelności układu wykonuje się zgodnie ze wskazówkami podanymi poprzednio dla analizatora czteronaczyniowego.

Kolejność absorpcji składników gazu jest następująca:

1. Dwutlenek węgla (CO_2) pochłania się w płucze I, stosując 35% roztwór wodorotlenku potasowego (KOH).

2. Węglowodory ciężkie (C_nH_m) pochłania się w płuczce II, stosując:

- a) 20% lub 25% kwas siarkowy dymiący (20% lub 25% oleum),
lub
- b) roztwór nasycony wody bromowej.

3. Tlen (O_2) pochłania się w płuczce III alkalicznym roztworem pirogalolu.

4. Tlenek węgla (CO) oznacza się napełniając płuczki IV i V odczynnikami:

- a) amoniakalnym roztworem tlenku miedziawego,
lub
- b) zawiesiną pięciotlenku jodu J_2O_5 w 10% kwasie siarkowym dymiącym (oleum).

Następnie pozostały gaz poddaje się procesowi spalania i oblicza zawartość CH_4 , H_2 i ewentualnie CO na podstawie ilości powstałego dwutlenku węgla i wielkości kontrakcji gazu po spalaniu.

Sposób przygotowania odczynników wg PN-73/C-04759, ark.01

Wskazówki dotyczące przygotowania odczynników do oznaczania CO_2 , O_2 i CO oraz cieczy zamykającej, zostały podane poprzednio dla czteronaczyniowego analizatora Orsata.

Do pochłaniania węglowodorów ciężkich (C_nH_m) należy przygotować jeden z niżej podanych odczynników:

- a) 20% lub 25% kwas siarkowy dymiący (20% lub 25% oleum), który jest odczynnikiem znajdującym się w handlu
lub

- b) nasycony roztwór wody bromowej, który uzyskuje się rozpuszczając brom w wodzie destylowanej, aż do uzyskania jasnoczerwonego zabarwienia roztworu.

Uwaga: Obydwa podane odczynniki są trujące i silnie parzące, dlatego należy je przygotowywać, przechowywać i napełniać płuczki w sprawnie działającym dygestorium. Należy również stosować odzież ochronną (rękawice gumowe, okulary) i nabierać odczynniki jedynie pipetami z gumową gruszką.

Po wykonaniu odczynników napełnia się nimi płuczki w podanej wcześniej kolejności, pipetę do spalań napełnia się wodą destylowaną, zaś naczynie przerzutowe - połączone z drugą butelką poziomą - cieczą zamykającą.

Sposób wykonania pomiaru

Analiza gazów polega na selektywnym pochłanianiu CO_2 , węglowodorów ciężkich, O_2 , CO kolejno w płuczkach od I do V. Pochłanianie węglowodorów ciężkich przeprowadza się w płuczce II. Przed wykonaniem odczytu mieszaninę gazów pozostałą po pochłonięciu węglowodorów ciężkich przepuszcza się kilkakrotnie przez płuczkę z roztworem KOH , w celu związania wolnego SO_3 . Gazy palne CH_4 , H_2 , pozostałe po oznaczeniu składników mieszaniny na drodze absorpcji, poddaje się procesowi spalania w piecu do spalań lub piecyku Jägera (rys.6.4). Jeżeli ilość CO występująca w gazie jest niewielka i wynosi $2\% \div 3\%$, to można go oznaczyć również po spaleniu, a nie na drodze absorpcji. Tlen potrzebny do procesu spalania pobiera się do analizatora Orsata z aspiratora lub pozostałą mieszaninę gazów uzupełnia się powietrzem.

Oznaczanie zawartości składników palnych

W celu spalania w piecu gazu pozostałego po procesie pochłaniania, należy najpierw przetłoczyć go do naczynia przerzutowego 7 (rys.6.4), a następnie pobrać tlen (lub powietrze) i napełnić nim pipetę do spalań. W praktyce przyjmuje się, że ilość tlenu potrzebna do spalania wynosi 1,5 objętości gazu. Ilość gazu pozostawiona do spalania powinna być taka, aby łącznie z tlenem nie przekraczała 100 cm^3 (objętość biurety). Jeżeli mieszaninę uzupełnia się powietrzem, to jego ilość wynosi $7 \div 7,5 \text{ cm}^3$ na 1 cm^3 gazu. Ilość gazu pozostawionego do spalania jest w tym przypadku znacznie mniejsza, gdyż łącznie z powietrzem nie może przekroczyć objętości biurety. Spirale zapłonową znajdującą się w piecu zasila się ze źródła prądu 6V. Wielkość napięcia reguluje się za pomocą szeregowo włączonego opornika suwakowego w ten sposób, aby rozżarzyć spiralę do koloru jasnożółtego ($\text{ok. } 900^\circ\text{C}$). W celu ochrony pipety przed przegrzaniem chłodzi się ją w czasie spalania wodą.

Po wykonaniu ww. czynności pobiera się do biurety wymaganą ilość gazu z naczynia przerzutowego, a następnie doprowadza się gaz małymi porcjami do pipety. Czynność tę należy wykonywać bardzo powoli tak, aby nie przekroczyć dolnej granicy wybucho-

wości mieszaniny. Po spaleniu ochładza się mieszaninę do temperatury początkowej i określa wielkość kontrakcji, która powstała na skutek spalania oraz zawartość dwutlenku węgla V''_{CO_2} .

Zawartość CH_4 i H_2 można oznaczać również w piecyku Jägera. Utlenianie związków palnych następuje wówczas w rurze kwarcowej napełnionej tlenkiem miedziowym, który podgrzewa się palnikiem gazowym.

Obliczenie zawartości składników palnych

W przypadku uzupełnienia mieszaniny gazów palnych powietrzem, można zapisać powstały skład równaniem

$$V' + p' = V_{H_2} + V_{CH_4} + V_{CO} + V_{N_2} + o' + n', \quad (6.7)$$

gdzie:

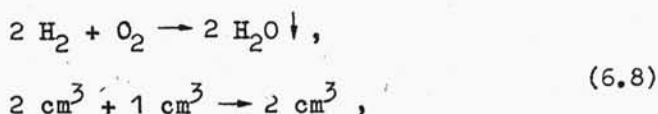
V' - objętość spalanych gazów, cm^3 ,

p' - objętość powietrza, którym uzupełniono mieszaninę, cm^3 ,

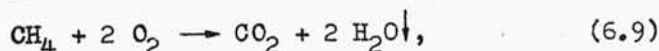
o' - objętość tlenu w powietrzu p' , cm^3 ,

n' - objętość azotu w powietrzu p' , cm^3 .

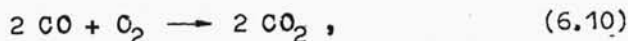
W czasie spalania zachodzą reakcje



ponieważ para wodna ulega wykropleniu, zatem kontrakcja spalin wynosi $3/2 V_{H_2}$



kontrakcja wynosi $2 V_{CH_4}$



kontrakcja wynosi $1/2 V_{CO}$.

Objętość gazu po spalaniu można zapisać równaniem

$$V'' = V''_{\text{CO}_2} + V_{\text{N}_2} + o'' + n', \quad \text{cm}^3, \quad (6.11)$$

gdzie: V''_{CO_2} - objętość dwutlenku węgla po spalaniu gazu.

Uwzględniając zależności (6.7) i (6.11), wielkość kontrakcji można zapisać wzorem

$$\Delta V = V' + p' - V'' = V_{\text{H}_2} + V_{\text{CH}_4} + \\ + V_{\text{CC}} + o' - V''_{\text{CO}_2} - o'', \quad \text{cm}^3. \quad (6.12)$$

Na podstawie zależności (6.9) i (6.10) objętość CO_2 po spalaniu wynosi

$$V''_{\text{CO}_2} = V_{\text{CH}_4} + V_{\text{CO}}, \quad \text{cm}^3, \quad (6.13)$$

po podstawieniu do zależności (6.12) otrzymuje się

$$\Delta V = V_{\text{H}_2} + o' - o'', \quad \text{cm}^3, \quad (6.14)$$

stąd

$$V_{\text{H}_2} = \Delta V - o_z, \quad \text{cm}^3. \quad (6.15)$$

Udział objętościowy wodoru w analizowanym gazie wynosi

$$\boxed{[H_2] = \frac{V_{\text{H}_2}}{V} \cdot 100 = \Delta V - o_z, \quad \%,} \quad (6.16)$$

gdzie:

o_z - objętość tlenu zużytego do spalania, $a_z = O' - o'$, cm^3 ,

V - objętość gazu pobrana na wstępie do analizy (objętość biurety), $V = 100 \text{ cm}^3$.

Ponieważ z równań (6.8) do (6.10) wynika, że całkowita kontrakcja wynosi

$$\Delta V = \frac{3}{2} V_{\text{H}_2} + 2 V_{\text{CH}_4} + \frac{1}{2} V_{\text{CO}}, \quad \text{cm}^3 \quad (6.17)$$

podstawiając zależności (6.13) i (6.15) otrzymuje się

$$\Delta V = \frac{3}{2}(\Delta V - o_z) + 2 v_{CH_4} + (v_{CO_2}'' - v_{CH_4}), \quad \text{cm}^3, \quad (6.18)$$

stąd

$$v_{CH_4} = o_z - \frac{\Delta V + v_{CO_2}''}{3}, \quad \text{cm}^3. \quad (6.19)$$

Udział objętościowy metanu w analizowanym gazie wynosi zatem

$$\boxed{[CH_4] = o_z - \frac{\Delta V + v_{CO_2}''}{3}, \quad \%}, \quad (6.20)$$

Z równań (6.13) i (6.19) otrzymuje się

$$v_{CO} = \frac{4}{3} v_{CO_2}'' - o_z + \frac{1}{3} \Delta V, \quad \text{cm}^3. \quad (6.21)$$

Udział objętościowy tlenku węgla w analizowanym gazie wynosi

$$\boxed{[CO] = \frac{4}{3} v_{CO}'' - o_z + \frac{1}{3} \Delta V, \quad \%}. \quad (6.22)$$

W przypadku, gdy do spalania dostarcza się czysty tlen, w równaniach (6.7) i (6.11) brak jest wyrazu n' a zatem zależności (6.12) i następne pozostają niezmiennione.

Jeżeli tlenek węgla oznacza się na drodze pochłaniania, to z zależności (6.21) otrzymuje się dla $[CO] = 0$

$$o_z = \frac{1}{3} \Delta V + \frac{4}{3} v_{CO_2}'', \quad \text{cm}^3,$$

po podstawieniu do zależności (6.16) i (6.20)

$$\boxed{[H_2] = \frac{2}{3} \Delta V - 2 v_{CO_2}'', \quad \%}, \quad (6.23)$$

$$\boxed{[CH_4] = v_{CO_2}'', \quad \%}. \quad (6.24)$$

W przypadku, gdy do spalania pobiera się tylko część gazu z naczynia przerzutowego, wówczas wyniki otrzymane za pomocą wzorów (6.16), (6.20) i (6.22) lub (6.23) i (6.24) należy pomnożyć przez współczynnik k

$$k = \frac{V'_1}{V'_2}, \quad (6.25)$$

gdzie:

V'_1 - objętość gazu pozostałego po procesie pochłaniania, cm^3 ,

V'_2 - objętość gazu wprowadzanego do pipety ze spiralą, cm^3 .

Powyższy współczynnik ma prawie zawsze zastosowanie w przypadku uzupełniania mieszaniny gazów palnych powietrzem.

Udział objętościowy azotu oblicza się jako uzupełnienie do 100%

$$[N_2] = 100 - \left\{ [CO_2] + [C_nH_m] + [O_2] + [CO] + [H_2] + [CH_4] \right\}, \quad \% \quad (6.26)$$

Przykład wykonania analizy gazu

Ilość gazu pobrana do analizy	100,0 cm^3	→ 100,0%
1. Ubytek gazu po absorpcji CO_2 odczytany na biurecie	1,8 cm^3	→ 1,8%
2. Po absorpcji węglowodorów ciężkich odczytano na biurecie 2,4, stąd ilość węglowodorów wynosi 2,4 - 1,8 =	0,6 cm^3	→ 0,6%
3. Po absorpcji tlenu odczytano 3,3, stąd ilość O_2 wynosi 3,3 - 2,4 =	0,9 cm^3	→ 0,9%
4. Po absorpcji tlenku węgla odczytano 11,5 stąd ilość CO 11,5 - 3,3 =	8,2 cm^3	→ 8,2%
Pozostałą ilość gazu $V'_1 = 88,5 \text{ cm}^3$ przetłoczono do naczynia przerzutowe- go, a następnie dobrano do biurety 86,0 cm^3 powietrza, które przetłoczono do pipety ze spiralą. Po rozżarzeniu spiralii pobrano z naczynia przerzutowego $V'_2 = 13,2 \text{ cm}^3$ gazu, który powoli spalono. Po ochłodzeniu spalin do temperatury początkowej odczytano na biurecie 78,1 cm^3 , a za- tem kontrakcja gazu w czasie spala- nia wynosi		
$\Delta V = 13,2 + 86,0 - 78,1 = 21,1 \text{ cm}^3$.		
Po powtórnej absorpcji dwutlenku wę- gla odczytano 74,3, a zatem ilość V'_{CO_2} wynosi 78,1 - 74,3 = 3,8 cm^3 .		

5. Ilość H_2 obliczona za pomocą wzoru (6.23), z uwzględnieniem współczynnika k wynosi

$$[H_2] = \frac{2}{3}(21,1 - 2 \cdot 3,8) \frac{88,5}{13,2} = 60,3 \text{ cm}^3 \rightarrow 60,3\%$$

6. Ilość CH_4 obliczona za pomocą wzoru (6.24), z uwzględnieniem współczynnika k wynosi

$$[CH_4] = 3,8 \frac{88,5}{13,2} = 25,5 \text{ cm}^3 \rightarrow 25,5\%$$

7. Ilość N_2 wynosi $[N_2] = 100,0 -$

$$= (1,8 + 0,6 + 0,9 + 8,2 + 60,3 + 25,5) =$$

$$= 2,7 \text{ cm}^3 \rightarrow 2,7\%$$

Suma 100,0%

6.3.2. ANALIZATOR ELEKTRYCZNY

W analizatorach elektrycznych wykorzystuje się różnicę przewodności cieplnej dwutlenku węgla i gazu porównawczego, jakim jest powietrze. Stosunek $\lambda_{CO_2} / \lambda_{\text{powietrza}} = 0,68$. Z podanych wyżej powodów analizatory elektryczne bywają używane do oznaczania zawartości CO_2 , a przy zastosowaniu dodatkowych urządzeń można określić również zawartość $CO+H_2$. Pomiaru CO_2 dokonuje się w układzie mostka niezrównoważonego, którego oporniki znajdują się w cylindrycznych komorach, wykonanych w jednolitym bloku metalowym. Oporniki mostka są cienkimi drutami platynowymi o średnicy $\varnothing = 0,05 \text{ mm}$; ogrzewają się one do temperatury $100 \div 150^\circ C$.

Temperatura drutu platynowego, a tym samym jego opór zależy od ilości ciepła przekazywanego do otoczenia. Bezpośredni wpływ na wartość strumienia ciepła, a więc intensywność chłodzenia oporu, ma współczynnik przewodności cieplnej gazu znajdującego się w komorze. Oporniki r_1 i r_3 znajdują się w komorze, przez którą przepływa badany gaz, zaś oporniki r_2 i r_4 omywane są strumieniem powietrza. Takie połączenie oporników powoduje zwiększenie napięcia niezrównoważenia mostka wywołanego różnicami w chłodzeniu oporników. Schemat elek-