

Jadwiga Holewa, Magdalena Szlęk

Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Wpływ parametrów metody analitycznej na powtarzalność wyznaczonych na jej podstawie właściwości fizykochemicznych gazu, na przykładzie ciepła spalania

Jednym ze sposobów wyznaczania parametrów energetycznych gazu jest metoda obliczeniowa wykorzystująca skład gazu oznaczony na podstawie przeprowadzonej analizy chromatograficznej. Na wyznaczone w ten sposób właściwości fizykochemiczne wpływ będą miały parametry charakteryzujące daną metodę analityczną. W artykule przedstawiono wpływ zakresu stosowanej metody oraz jej powtarzalności na wyznaczone ciepło spalania gazu.

Słowa kluczowe: gaz ziemny, ciepło spalania, niepewność, powtarzalność.

The influence of analytical method parameters on reproducibility of the physicochemical properties of gas determined on its basis by the heat combustion example

One of the methods to determine the energy parameters of gas is by using a computational method based on gas chromatographic analysis. Parameters characterizing a selected analytical method will have an influence on physicochemical parameters determined in such way. This paper presents the impact of the scope of the used method and its repeatability on the determined heat of combustion gas.

Key words: natural gas, heat of combustion, uncertainty, repeatability.

Wstęp

Zmiany zachodzące w prawie, zarówno w zakresie rozliczenia gazu w jednostkach energii, jak i raportowania wielkości emisji tlenku węgla(IV) do atmosfery, powodują, że coraz większą uwagę przywiązuje się do obliczania parametrów fizykochemicznych gazu, w tym jego parametrów energetycznych (takich jak: ciepło spalania, wartość opałowa), które są obliczane na podstawie składu gazu. Parametry te stanowią podstawę do prowadzenia rozliczeń finansowych, stąd też powinny być określane w sposób dokładny i powtarzalny, a jakość wyników nie może budzić wątpliwości.

Podstawą do wyznaczania parametrów fizykochemicznych gazu są wyniki analiz jego składu. Skład ten jest najczęściej

określany przy użyciu metod chromatografii gazowej. W większości przypadków metody te są znormalizowane, a ich opis i parametry charakteryzujące metodę można znaleźć w wielu dokumentach normalizacyjnych wydawanych przez różnego typu organizacje zajmujące się normalizacją. Mnogość znormalizowanych rozwiązań w zakresie oznaczania składu gazu ziemnego metodą chromatografii gazowej powoduje, że na rynku dostępnych jest wiele układów analitycznych, które mogą znaleźć zastosowanie do tego celu. Nasuwa się więc pytanie, czym kierować się przy wyborze konkretnego układu analitycznego i które z właściwości charakteryzujących metodę analityczną będą mieć istotny wpływ na końcowy wynik wyznaczenia parametrów energetycznych gazu.

Parametry metody – istotne z punktu widzenia obliczania ciepła spalania gazu

Metoda analityczna w analizie chemicznej to sposób oznaczania zawartości określonych substancji w próbce. W analizie gazu ziemnego wykorzystywane są głównie różnego typu chromatograficzne metody analityczne. Każdą z nich charakteryzuje wiele różnych parametrów, takich jak: specyficzność, precyzja (powtarzalność i odtwarzalność), dokładność, liniowość oraz zakres analityczny metody [1]. Podczas procesu walidacji metody analitycznej sprawdza się, czy parametry te są odpowiednie dla wybranego zastosowania [2].

Wszystkie znormalizowane metody analityczne stosowane do oznaczania składu gazu metodą chromatografii gazowej zwalidowano w zakresie ich stosowania. Jednak każda z tych metod w połączeniu z dostępnymi na rynku chromatografami gazowymi i odpowiednimi gazowymi mieszaninami wzorcowymi charakteryzuje się własnymi parametrami, tak więc powinny one zostać sprawdzone i ocenione po zainstalowaniu urządzenia w miejscu jego docelowej pracy. Już na etapie wyboru konkretnego rozwiązania można zwrócić uwagę na niektóre elementy metody analitycznej, które mogą mieć wpływ na obliczane na podstawie jej wyników ciepło spalania gazu.

Norma PN-EN ISO 6976 *Gaz ziemny – Obliczanie wartości kalorycznych, gęstości, gęstości względnej i liczby Wobbego na podstawie składu* podaje pewne wskazówki dotyczące tego, jakie parametry metody wpływać mogą na poprawność i powtarzalność otrzymywanych wyników. Poprawność obliczeń przeprowadzonych zgodnie z normą PN-EN ISO 6976 nie przekracza 0,1%, jeśli podczas analizy uwzględnione zostaną następujące ograniczenia [3]:

- suma ułamków molowych powinna zostać zaokrąglona do jedności z dokładnością do 0,0001,
- w obliczeniach należy uwzględnić wszystkie składniki, których zawartość przekracza 50 ppm, dlatego też stosowana metoda analityczna powinna umożliwiać oznaczenie wszystkich składników gazu ziemnego, których zawartość może przekraczać wyżej wskazaną wielkość; na tym poziomie też powinna znajdować się granica oznaczalności dla wszystkich analizowanych składników,
- w gazie, dla którego prowadzone będą obliczenia, nie powinny być przekroczone zawartości azotu (30%), tlenu

węgla(IV) i etanu (15%), a poziom każdego z pozostałych składników nie powinien być wyższy niż 5%.

W przypadku typowych gazów ziemnych ograniczenia te są z reguły spełnione. Jednak bardzo często algorytmy obliczeniowe podane w tej normie są wykorzystywane do prowadzenia obliczeń dla innych paliw gazowych, w których zawartość poszczególnych składników nie mieści się w ww. wymaganiach. W takich sytuacjach należy pamiętać, że poprawność obliczeń może być znacznie mniejsza. Drugim z istotnych parametrów metody, o którym wspomina norma, jest powtarzalność wyników analiz, wpływająca na powtarzalność wyznaczania parametrów fizykochemicznych gazu.

Zgodnie z normą PN-EN ISO 6976, powtarzalność obliczeń wartości kalorycznej (np. ciepła spalania) można wyznaczyć poprzez określenie odchylenia standardowego dla serii wyników oznaczonej wartości lub wyliczyć na podstawie następującego wzoru [3]:

$$\Delta H_{mix}^0 = \left\{ \sum_{j=1}^N \left[\Delta x_j^* (H_j^0 - H_{mix}^0) \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

gdzie:

ΔH_{mix}^0 – powtarzalność obliczonej wartości kalorycznej odniesionej do 1 mola lub do jednostki objętości mieszaniny, uznawanej za gaz doskonały,

Δx_j^* – powtarzalność ułamka molowego składnika j w mieszaninie zawierającej N składników przed przeprowadzeniem normalizacji,

H_j^0 – wartość kaloryczna składnika j , uznawanego za gaz doskonały.

Na powtarzalność obliczeń ciepła spalania wpływa zatem powtarzalność pomiarów nieznormalizowanych ułamków molowych otrzymywanych w wyniku analizy chromatograficznej, czyli powtarzalność metody analitycznej przekładać się będzie na powtarzalność prowadzonych obliczeń.

Biorąc pod uwagę dwa najistotniejsze parametry metody analitycznej, które mają wpływ na jakość otrzymywanych wyników obliczeń parametrów energetycznych gazu, w dalszej części artykułu pokazano ich wpływ na wyniki obliczeń ciepła spalania gazu ziemnego.

Wpływ zakresu metody analitycznej na wyniki obliczeń ciepła spalania gazu ziemnego

Podczas analiz chromatograficznych gazu ziemnego najczęściej oznaczane są następujące składniki: węglowodory od metanu do pentanu, węglowodory cięższe od pentanu, jak pseudoskładnik C_{6+} , azot i tlenek węgla(IV).

Jednak obok tej metody w analizach gazu wykorzystywane są również techniki, które pozwalają na szerszy zakres oznaczeń. Metody te umożliwiają oznaczenie dodatkowo składników nieorganicznych takich jak: tlen i hel oraz roz-

bicie pseudoskładnika C_{6+} na poszczególne grupy węglowodorów. Metody chromatograficzne stosowane w analizie gazu ziemnego różnią się nie tylko zakresem oznaczanych składników, ale – dzięki zastosowaniu różnego typu detektorów – również dolną i górną granicą oznaczalności. Chromatografy wyposażone w detektor TCD pozwalają standardowo na oznaczenie związków występujących na poziomie około 50 ppm, chociaż obecnie spotyka się bardziej czułe detektory TCD. Natomiast zastosowanie detektorów FID pozwala na obniżenie granicy oznaczalności nawet do 1 ppm. Różne zakresy analityczne poszczególnych metod chromatograficznych mogą wpływać na uzyskiwane wyniki oznaczeń, a tym samym – na wyznaczone na tej podstawie ciepło spalania. W Laboratorium Analityki i Fizykochemii Paliw Węglowodorowych INiG – PIB porównano wyniki obliczeń ciepła spalania gazu, uzyskane przy użyciu trzech różnych metod analitycznych, którymi dysponuje laboratorium. Wszystkie wymienione poniżej metody są metodami akredytowanymi według procedur własnych Laboratorium:

- metoda 1 – chromatografii gazowej GC-TCD, zakres oznaczanych składników: węglowodory C_1 – C_5 , oraz C_{6+} , azot, tlenek węgla(IV),
- metoda 2 – chromatografii gazowej GC-TCD/TCD/FID, zakres oznaczanych składników: węglowodory C_1 – C_5 , oraz C_{6+} , azot, tlen, hel, wodór, tlenek węgla(IV), tlenek węgla(II),
- metoda 3 – chromatografii gazowej GC-TCD/FID i GC-FID, zakres oznaczanych składników: węglowodory C_1 – C_{12} , azot, tlenek węgla(IV).

Ze względu na to, że podczas prowadzenia rozliczeń wielkości emisji tlenku węgla(IV) dopuszcza się w zatwierdzonych planach monitorowania rozwiązania pozwalające na analizę gazu ziemnego jedynie w zakresie węglowodorów C_1 – C_3 oraz azotu i tlenku węgla(IV), porównano również wyniki ciepła spalania otrzymane dla takich założeń (metoda 4). Ponieważ Laboratorium Analityki i Fizykochemii Paliw Węglowodorowych INiG – PIB nie dysponuje metodą analityczną, która pozwala na oznaczenie składu gazu jedynie w tym zakresie, w celu wyznaczenia składu próbki wykorzystano nieznormalizowane wyniki, w interesującym zakresie otrzymane metodą 1, które następnie znormalizowano. Takie rozwiązanie w pełni odpowiada wskazanej metodzie 4, gdyż często do jej realizacji stosowane są układy analityczne typowe dla gazu ziemnego wywzorcowane jednak w węższym zakresie oznaczanych składników. Przykładowe wyniki obliczonych wartości ciepła spalania dla gazu E przedstawiono w tablicy 1.

Analizując dane przedstawione w tablicy 1, można stwierdzić, że najniższym ciepłem spalania charakteryzują się wyniki otrzymane na podstawie analiz o największym zakresie oznaczanych składników (metoda 4). Najwyższe wartości ciepła spalania uzyskano natomiast na podstawie analiz wykonanych metodą 3, gdzie badane były poszczególne węglowodory w zakresie C_1 – C_{12} , zamiast pseudoskładnika C_{6+} . Różnice między wartościami ciepła spalania uzyskanymi metodami 3 i 4 wynosiły od 0,44 do 0,86 MJ/m³. Porównując metody 1 i 2, można stwierdzić, że dały one najbardziej zbliżone wyniki wartości ciepła spalania, co ma związek z podobnym zakresem obu metod analitycznych. Mimo że metoda 1 charakteryzuje się wyższą, czyli gorszą, granicą oznaczalności węglowodorów niż metoda 2, nie spowodowało to pominięcia któregoś z oznaczanych węglowodorów. Również możliwość rozdzielania tlenu od azotu w metodzie 2 nie wpłynęła znacząco na otrzymane wartości ciepła spalania. Różnice pomiędzy wartościami tego parametru otrzymanymi metodą 1 i 2 mieszczą się w zakresie od 0,02 do 0,12 MJ/m³. Są one znacznie mniejsze niż niepewność wyznaczenia wartości ciepła spalania, która dla Laboratorium Analityki i Fizykochemii Paliw Węglowodorowych INiG – PIB wynosi dla gazu E około 0,25 MJ/m³. Można zatem założyć, że uzyskane metodami 1 i 2 wyniki obliczeń ciepła spalania są tożsame. Przyjmuje się, że zakres analiz, jaki stosowano w metodzie 1 i 2, jest wystarczający do prawidłowego określenia parametrów energetycznych gazu ziemnego, jednak rozszerzenie zakresu analitycznego metody i oznaczenie wszystkich węglowodorów do C_{12} spowodowało zwiększenie obliczonego ciepła spalania gazu. Dlatego też, stosując w analizie gazu ziemnego metody, w których węglowodory cięższe od pentanów oznaczane są jako sumaryczny składnik C_{6+} , należy podczas obliczania ciepła spalania gazu uwzględnić przybliżony skład pseudoskładnika C_{6+} zamiast przypisywać mu wartości ciepła spalania odpowiednie dla n-heksanu. Pozwoli to na otrzymanie dokładniejszych wyników odliczeń. Podczas podziału piku C_{6+} można wykorzystać informację np. z wykonywanych wcześniej pełnych analiz składu gazu – takie rozwiązania są obecnie powszechnie stosowane.

Tablica 1. Ciepło spalania [MJ/m³] próbek gazu ziemnego oznaczonych czterema metodami

Nr próbki	Metoda 1	Metoda 2	Metoda 3	Metoda 4	Średnia	Odchylenie standardowe
Gaz E 1	40,21	40,09	40,57	40,06	40,23	0,20
Gaz E 2	40,18	40,13	40,52	40,02	40,21	0,19
Gaz E 3	39,81	39,79	40,52	39,66	39,95	0,34
Gaz E 4	40,20	40,25	40,52	40,06	40,26	0,17
Gaz E 5	40,24	40,18	40,53	40,09	40,26	0,16

Wpływ powtarzalności metody analitycznej na wyniki obliczeń ciepła spalania gazu ziemnego

Drugim istotnym parametrem charakteryzującym metodę analityczną, który ma wpływ na jakość otrzymywanych wyników obliczeń ciepła spalania, jest powtarzalność analiz. Powtarzalność analiz w zakresie otrzymywania nieznormalizowanych ułamków molowych składu gazu przekłada się na powtarzalność obliczeń ciepła spalania zgodnie ze wzorem (1). Stosując ten wzór obliczono powtarzalność otrzymanego ciepła spalania dla przykładowej próbki gazu ziemnego typu E. Powtarzalność pomiarów nieznormalizowanych ułamków molowych otrzymano na podstawie dwunastu niezależnych analiz próbki gazu wykonanych metodą 1, a wyniki obliczeń przedstawiono w tabelicy 2.

Obliczona zgodnie z normą PN-EN ISO 6976 powtarzalność wartości ciepła spalania wynosi 0,006 MJ/m³ i stanowi 0,015% jego wyznaczonej wartości. Na otrzymaną powtarzalność określanych ułamków molowych poszczególnych składników duży wpływ mają warunki środowiskowe występujące podczas prowadzenia analiz, a w szczególności ciśnienie atmosferyczne. W tabelicy 3 przedstawiono wpływ powtarzalności uzyskanych nieznormalizowanych ułamków molowych na powtarzalność obliczonego na podstawie

składu gazu ciepła spalania, przy założeniu takiego samego składu gazu ziemnego jak przedstawiony w tabelicy 2.

Analizując wzór (1) oraz dane przedstawiane w tabelicy 3, można zauważyć, że największy wkład w powtarzalność wartości ciepła spalania mają te składniki, dla których różnica pomiędzy wartością kaloryczną odniesioną do 1 mola danego składnika a wartością kaloryczną mieszaniny gazowej jest

Tabela 2. Powtarzalność ciepła spalania wyznaczona dla próbki gazu ziemnego typu E

Składnik	Ciepło spalania [MJ/m ³]	Ułamek molowy nieznormalizowany	Powtarzalność nieznormalizowanego ułamka molowego (SD)
metan	39,735	0,956688	0,0028436
etan	69,630	0,010066	0,0000805
propan	99,010	0,002689	0,0000739
n-butan	128,370	0,000297	0,0000087
i-butan	127,960	0,000343	0,0000113
n-pentan	157,750	0,000033	0,0000022
i-pentan	157,440	0,000054	0,0000033
neo-pentan	156,800	nie stwierdzono	-
azot	0	0,010012	0,0000810
tlenek węgla(IV)	0	0,000568	0,0000213
C ₆₊ jako n-heksan	187,160	0,000158	0,0000087
H ⁰ _{mix} [MJ/m ³]	39,97		
ΔH ⁰ _{mix} [MJ/m ³]	0,006		

Uwaga 1: przedstawione w tabelicy 2 parametry energetyczne gazu wyliczono dla następujących warunków odniesienia: T = 25°C, p = 101,325 kPa dla procesu spalania, T = 0°C i p = 101,325 kPa dla pomiaru objętości.

Uwaga 2: Podane w tabelicy 2 ciepło spalania (H⁰_{mix}) zostało wyliczone dla znormalizowanych ułamków molowych.

Tabela 3. Wpływ powtarzalności nieznormalizowanych ułamków molowych na powtarzalność obliczonego ciepła spalania

Składnik	Powtarzalność nieznormalizowanego ułamka molowego (SD)			
	otrzymana przez laboratorium	dwukrotny wzrost SD dla wszystkich składników	dwukrotny wzrost SD dla metanu	dwukrotny wzrost SD dla składników niepalnych
metan	0,0028436	0,0056870	0,0056870	0,0028440
etan	0,0000805	0,0001610	0,0000805	0,0000805
propan	0,0000739	0,0001480	0,0000739	0,0000739
n-butan	0,0000087	0,0000174	0,0000087	0,0000087
i-butan	0,0000113	0,0000226	0,0000113	0,0000113
n-pentan	0,0000022	0,0000044	0,0000022	0,0000022
i-pentan	0,0000033	0,0000066	0,0000033	0,0000033
neo-pentan	-	-	-	-
azot	0,0000810	0,0001620	0,0000810	0,0001620
tlenek węgla(IV)	0,0000213	0,0000426	0,0000213	0,0000426
C ₆₊ jako n-heksan	0,0000087	0,0000174	0,0000087	0,0000087
ΔH ⁰ _{mix} [MJ/m ³]	0,0063000	0,0126000	0,0064000	0,0086000

największa. W przypadku gazu ziemnego takimi składnikami są komponenty niepalne, np. azot i tlenek węgla(IV). Mimo że substancje te stanowią znikomy procent zawartości próbki, a sumaryczna zawartość składników niepalnych stanowi 1,0580% mol/mol, to jednak powtarzalność wyznaczenia tych komponentów najbardziej wpływa na powtarzalność otrzymanego ciepła spalania obliczonego na podstawie składu gazu. Świadczy o tym może fakt, że dwukrotny wzrost odchylenia

standardowego wyznaczonego dla nieznormalizowanych ułamków molowych azotu i tlenku węgla(IV) (przy zachowaniu wszystkich innych parametrów) spowoduje spadek powtarzalności obliczonego ciepła spalania o 0,0023 MJ/m³ w stosunku do pierwotnie obliczonej wartości. Natomiast taki sam spadek powtarzalności wyznaczonego ułamka molowego dla metanu przyczyni się do obniżenia określonej powtarzalności ciepła spalania tylko o 0,0001 MJ/m³.

Podsumowanie

Oznaczanie składu gazu ziemnego metodą chromatografii gazowej jest procedurą dobrze znaną, znormalizowaną i wdrożoną do praktyki laboratoryjnej w wielu laboratoriach nie tylko gazowniczych.

Należy pamiętać o tym, że wyniki oznaczenia składu gazu ziemnego bardzo rzadko stanowią interesujący nas wynik. O wiele częściej stanowią one podstawę do obliczeń parametrów fizykochemicznych gazu i z tego punktu widzenia powinna być oceniana przydatność poszczególnych metod analitycznych. Patrząc z punktu widzenia obliczania parametrów energetycznych gazu, takich jak np. ciepło spalania, najbardziej istotnymi cechami charakteryzującymi metodę są zakres analityczny i jej powtarzalność. Zakres analityczny metody powinien być dobrany do rodzaju analizowanego gazu i jeśli to możliwe uwzględniać wszystkie składniki, których zawartość w gazie przekracza 50 ppm – pozwala to na otrzymanie wg normy PN-EN ISO 6976:2008P wyników charakteryzujących się poprawnością nie gorszą niż 0,1%. Jak pokazano w niniejszym artykule, to właśnie zakres

stosowanej metody ma szczególnie istotny wpływ na otrzymywane wyniki obliczeń ciepła spalania. Jeśli stosowana metoda analityczna nie daje użytkownikowi takich możliwości, jak wymaga norma PN-EN ISO 6976:2008P warto do obliczeń parametrów energetycznych gazu wykorzystać dodatkowe informacje (np. dotyczące zawartości cięższych węglowodorów) zaczerpnięte np. z wykonanych pełnych analiz składu gazu. Taki zabieg pozwala na uzyskanie dokładniejszych wyników ciepła spalania. Drugi, nieco mniej istotny parametr to powtarzalność metody. Parametr ten wpływa na powtarzalność wyliczonych na podstawie składu parametrów energetycznych gazu. Jak wiadomo w przypadku metod chromatograficznych składniki występujące w próbce w niewielkich stężeniach oznaczane są z reguły z dużo gorszą powtarzalnością niż składniki główne. Należy jednak zwrócić szczególną uwagę na powtarzalność z jaką oznaczane są obecne w gazie składniki niepalne, gdyż to właśnie ona ma najbardziej istotny wpływ na powtarzalność obliczanego parametru fizykochemicznego gazu.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2014, nr 7, s. 439–443

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Dobór analizatorów gazu pod kątem optymalizacji niepewności wyznaczenia parametrów energetycznych gazu* – praca INiG na zlecenie MNiSW; nr archiwalny: DK-4100-11/13.

Literatura

- [1] Kania M., Janiga M.: *Elementy walidacji metody analitycznej oznaczania w mieszaninie gazowej związków węglowodorowych oraz N₂, O₂, CO i CO₂ za pomocą dwukanalowego, zaworowego chromatografu gazowego AGILENT 7890A*. Nafta-Gaz 2011, nr 11, s. 812–824.
- [2] Mazur-Badura X.: *Zapewnienie jakości przy oznaczaniu WWA w cząstkach stałych emitowanych z silników wysokoprężnych*. Nafta-Gaz 2010, nr 11, s. 1062–1069.
- [3] PN-EN ISO 6976:2008P *Gaz ziemny – Obliczanie wartości kalorycznych, gestosci, gestosci względnej i liczby Wobbe'go na podstawie składu*.

Mgr Jadwiga HOLEWA
Asystent w Zakładzie Ochrony Środowiska.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: jadwiga.holewa@inig.pl



Magdalena SZŁEK
Specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie
Ochrony Środowiska.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: magdalena.szlek@inig.pl