

Szymon Lisman, Anna Huszał

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

## Dostosowanie prototypu przystawki odorymetrycznej sprzężonej z chromatografem gazowym do badania zapachowej jakości gazów

W artykule omówiono podstawowe metody kontroli nawonienia paliw gazowych. Przedstawiono proces powstania koncepcji, a następnie – budowy prototypu przystawki odorymetrycznej sprzężonej z chromatografem gazowym i przeznaczonej do określania jakości zapachu gazów ziemnych. Przeprowadzono również wstępne badania przydatności aparatu odorymetrycznego, zaprojektowanego w INiG – PIB do celów ocen jakości paliw gazowych wykonywanych w Zakładzie Nawaniania Paliw Gazowych Instytutu. Na podstawie otrzymanych wyników opracowano krzywą zapachową wybranego gazu ziemnego.

Słowa kluczowe: chromatografia gazowa, gaz ziemny, nawanianie.

### Adaptation of the prototype odorimeter snap coupled with a gas chromatograph for the determination of the quality of gas odor

The article reviews the basic methods of gas odorization control. Additionally in the article the process of conception and construction of a prototype odorimeter snap coupled with a gas chromatograph and intended to perform odorimetry measurement of natural gases is presented. Preliminary studies of the usability of the odorimeter snap for quality assessment of gaseous fuels were conducted in the Department of Odorizing Gaseous Fuels INiG – PIB. Based on the research results, the relationship between perceived odour intensity and odour concentration of natural gas was made.

Key words: gas chromatography, natural gas, odorization.

### Wprowadzenie

Bezpieczne użytkowanie gazu z sieci dystrybucyjnej jest możliwe wówczas, gdy zapewnione są wymagania jakościowe odnośnie intensywności jego zapachu. Pozwala to na wczesne wykrycie niekontrolowanego wycieku gazu z sieci, instalacji i urządzeń zasilanych tym gazem. Odpowiednie regulacje prawne [5] obligują operatora sieci dystrybucyjnej do okresowej kontroli poziomu nawonienia.

Najczęściej stosowaną w kraju metodą kontroli poziomu nawonienia gazu jest chromatograficzne oznaczanie stężenia środka nawaniającego w gazie. Badania stężenia powszechnie stosowanego nawaniacza (tetrahydrotiofenu – THT) prowadzi się zwykle w trybach: off-line (pobór próbki gazu i jej transport do laboratorium, gdzie przeprowadzana jest analiza

stężenia) oraz on-line – przy pomocy urządzeń pomiarowych zainstalowanych na obiektach sieciowych [2].

Pomiary stężenia nawaniacza, chociaż stanowią nieodzowną formę kontroli nawonienia paliwa gazowego i wykonywane są przy użyciu specjalistycznej aparatury pomiarowej przez wysoko wykwalifikowany personel, nie zawsze dają prawidłowe wyobrażenie o intensywności zapachu tego paliwa. Jest to konsekwencją wielu zależności, w tym m.in. wpływu innych substancji zapachowych obecnych w gazie na intensywność zapachu paliwa gazowego u jego odbiorcy. Zatem kontrola poziomu i jakości zapachu paliwa gazowego u odbiorców jest czynnością niezbędną, by spełnić wymagania prawne stawiane przez ustawodawcę.

Kontrolę taką, poprzez pomiar stopnia intensywności zapachu paliwa gazowego, wykonuje się, stosując metody

z grupy analiz sensorycznych: metody olfaktometryczne lub odorymetryczne.

### Przegląd metod wykrywania, identyfikacji i oznaczania stężenia zapachów

Wykrywanie, identyfikacja i oznaczanie stężenia zapachów jest postępowaniem skomplikowanym, ponieważ zwykle przedmiotem oceny jest zapach mieszaniny związków odorowych, której parametry są trudne do przewidzenia. Nie są one wynikiem prostego sumowania się zapachów pojedynczych składników. W mieszaninach dochodzi do różnych oddziaływań olfaktorycznych, tj. maskowania, zmiany charakteru czy potęgowania zapachu.

Biorąc pod uwagę gaz ziemny, można zauważyć, że tego typu wpływy zachodzą np.: w przypadku obecności substancji maskujących (np. siarkowodoru i metanotolu w gazociągu), które są często przyczyną niespójnej charakterystyki zapachowej gazów nawonionych, zwiększając zazwyczaj intensywność ich zapachu. Fakt ten związany jest z bardzo niską wartością progową wyczuwalności zapachu siarkowodoru i metanotolu, niższą niż dla THT, dla którego wartość ta wynosi około 1 ppb ( $\approx 3,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) [1]. Dlatego też w przypadku, gdy wykorzystanie metod umożliwiających pomiary stężenia związków nawaniających w mieszaninie gazowej nie wystarcza do przewidzenia charakteru zapachu tej mieszaniny, nieodzowna jest analiza sensoryczna.

Istniejące metody pomiaru zapachu można podzielić na dwie grupy:

- metody sensoryczne – bazujące na ocenie wrażeń zapachowych odbieranych przez ludzki zmysł powonienia, których wyniki przedstawiane są zwykle w postaci intensywności zapachowej, stężenia progowego czy stężenia zapachowego,
- metody instrumentalne – mające na celu określenie stężenia poszczególnych składników odorotwórczych mieszaniny gazowej; wśród metod tych przoduje chromatografia gazowa sprzężona z olfaktometrią.

W metodach odorymetrycznych do oceny jakości gazu (poprzez ocenę wrażenia zapachowego) jako „detektor” służy ludzki nos. Powonienie to zmysł, którego funkcjonowanie charakteryzuje się zróżnicowaniem osobniczym, stąd zapach jest odbierany w sposób subiektywny. Wpływ na to mają uwarunkowania wrodzone (genetyczne), stan zdrowia, palenie tytoniu i wiele innych czynników. Konieczne jest zatem w metodach odorymetrycznych stosowanie procedur dających powtarzal-

ne i obiektywne wyniki. Pomiary zapachu dotyczą głównie określania jego „mocy”. Z kolei „moc” zapachu wyrażana jest najczęściej w postaci jego intensywności bądź stężenia substancji odorotwórczej w mieszaninie z powietrzem.

Wymogi normy ZN-G-5004:2001 [7] wskazują jako właściwą ocenę stopnia nawonienia paliw gazowych tę, która uwzględnia przynajmniej dwie spośród trzech wymienionych w normie metod pomiarowych.

Zaleca się, aby badania intensywności zapachu gazu nawonionego obejmowały:

- określenie intensywności zapachu ( $I$ ) mieszaniny gazu z powietrzem, gdy stężenie gazu w mieszaninie jest równe stężeniu alarmowemu ( $X_{g,a}$  [% V/V]) – metoda bezpośrednia,
- wykonanie pomiarów najniższego stężenia gazu ziemnego w mieszaninie z powietrzem ( $(X_g)_{min}$  [% V/V]), przy którym mieszanina gazu ma zapach ostrzegawczy ( $I = 2$ ) i określenie intensywności zapachu tej mieszaniny, w oparciu o wcześniej sporządzony indywidualny profil wrażliwości powonienia osoby wykonującej pomiary – metoda profilu wrażliwości powonienia.

Intensywność zapachu nawonionego gazu należy oceniać według umownej skali zapachowej, wyrażanej w stopniach od 0 do 5 [7]:

- 0 – zapach niewyczuwalny,
- 1 – słaby zapach,
- 2 – zapach wyraźnie wyczuwalny (poziom ostrzegawczy),
- 3 – silny zapach,
- 4 – bardzo silny zapach,
- 5 – górna granica wyczuwalności zapachu.

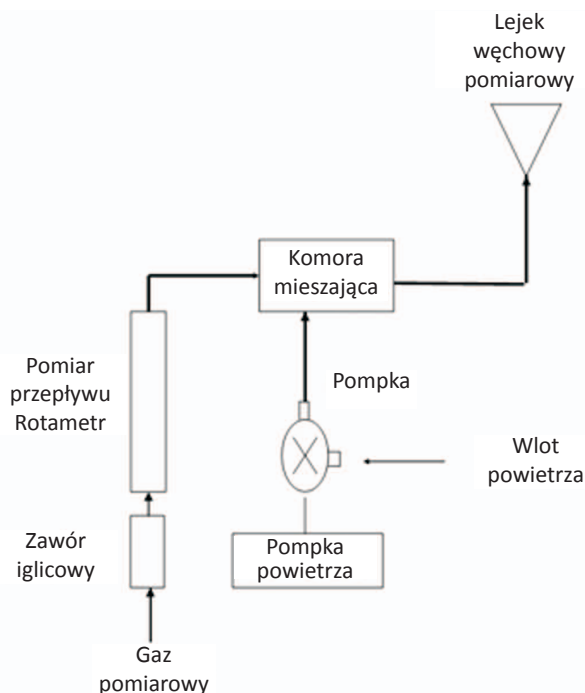
Pomiary odorymetryczne zapachu paliw gazowych polegają na ocenie wrażeń zapachowych zespołu ekspertów (osób testujących), rejestrowanych przy użyciu znormalizowanych metod badawczych, a następnie analizowanych statystycznie. Do pomiarów tych stosuje się urządzenia zwane odorymetrami. Zasada ich działania polega na rozcieńczaniu próbek substancji zapachowej gazem bezwonny (zwykle czystym powietrzem) w ściśle określonym stosunku objętościowym. Otrzymana mieszanina jest następnie poddawana ocenie jakości zapachu przez zespół ekspertów.

### Elementy odorymetrycznego układu analitycznego sprzężonego z GC

Przy konstruowaniu aparatu odorymetrycznego przez INiG – PIB (Zakład Nawaniania Paliw Gazowych) kierowano

się budową odorymetru stosowanego dotychczas w rutynowych pomiarach intensywności zapachowej paliw gazowych.

Schematyczną konstrukcję urządzenia przedstawiono na rysunku 1 [3].



Rys. 1. Schemat ideowy odorymetru – wersja INiG – PIB

Gaz pomiarowy (badany) przepływa przez zawór iglicowy, rotametr, a następnie trafia do komory mieszającej, gdzie miesza się z powietrzem w ustalonym stosunku objętościowym. Zwiększając stopniowo przepływ badanego gazu za pomocą zaworu iglicowego, operator ocenia zapach mieszaniny gazu z powietrzem wypływającej z lejka pomiarowego. Z chwilą, gdy zapach mieszaniny gaz badany–powietrze staje się wyczuwalny w stopniu wymaganym, należy przerwać pomiar i odczytać wskazania rotametru. Z dołączonej krzywej kalibracyjnej odczytuje się wówczas zawartość substancji odorotwórczej w mieszaninie z powietrzem, której odpowiada właściwa intensywność zapachu badanego gazu, lub bezpośrednio ocenia się jego zapach.

Przy doborze poszczególnych elementów konstruowanego aparatu odorymetrycznego kierowano się zasadą, że powinny być one wykonane z materiałów obojętnych chemicznie, odpornych na działanie potencjalnych składników badanych próbek gazu, w tym głównie na działanie związków siarki.

### Krzywa zapachowa gazu ziemnego dla układu GC-O INiG

Krzywa zapachowa gazu ziemnego przedstawia zależność intensywności zapachu mieszaniny gazu ziemnego z powietrzem od stężenia środka nawanianego w gazie, gdy stężenie gazu ziemnego w mieszaninie z powietrzem jest równe stężeniu alarmowemu.

Metodyka wyznaczania krzywych intensywności zapachu

Nowo zaprojektowany aparat odorymetryczny INiG – PIB (fotografia 1 i 2) sprzężono z chromatografem gazowym (GC-O INiG) wyposażonym w kanał pomiarowy z detektorem termokonduktometrycznym (TCD), przeznaczony do pomiaru podstawowego składu próbki gazowej, tj. oznaczania zawartości węglowodorów w próbkach gazów ziemnych (zwalidowana przez INiG – PIB metoda pomiarowa). Aparat odorymetryczny włączono do układu chromatograficznego z detektorem TCD za pomocą przewodu teflonowego. W ten sposób próbka mieszaniny gaz badany–gaz rozcieńczający pobierana jest do pętli dozującej dozownika chromatografu gazowego za pomocą pompki ssącej.



Fot. 1. Aparat odorymetryczny (przystawka odorymetryczna) opracowany w INiG – PIB



Fot. 2. Układ sprzężony: GC – aparat odorymetryczny (przystawka odorymetryczna) INiG – PIB

gazów ziemnych została wytypowana i zoptymalizowana przez INiG – PIB w wyniku prac własnych [4]. Elementy metody zawierają normy ZN-G-5001:2001 [6] i ZN-G-5004:2001 [7], odnoszące się do okresowych kontroli poziomu nawonienia paliw gazowych w oparciu o wyznaczone krzywe zapachowe.

Podstawą metody wyznaczania krzywych intensywności zapachu gazu, opracowanej przez INiG – PIB, jest prawo Webera-Fechnera, określające zależność pomiędzy intensywnością odczuwanego zapachu a stężeniem wywołującej go substancji, opisywane równaniem:

$$I = A \cdot \log c + B$$

gdzie:

$I$  – intensywność zapachu,

$c$  – stężenie środka zapachowego w powietrzu,

$A$  – współczynnik nachylenia krzywej,

$B$  – współczynnik przesunięcia krzywej.

Wyznaczone w oparciu o powyższą zależność równanie krzywej zapachowej gazu nawonionego THT przybiera postać:

$$I_n = A_{g,n} \cdot \log (c_{THTg})_n + B_{g,n}$$

Współczynniki  $A_{g,n}$  i  $B_{g,n}$  powyższego równania należy obliczyć w oparciu o otrzymane na podstawie pomiarów odorymetrycznych wartości granicznych stężenia wyczuwalności zapachu THT w mieszaninie  $n$ -tego gazu z powietrzem ( $G_n$ ) oraz wartości minimalnego stężenia ostrzegawczego THT w  $n$ -tym gazie ziemnym ( $K_n$ ).

W celu weryfikacji nowo skonstruowanego układu GC-O INiG do pomiarów intensywności zapachu oraz oceny jego przydatności w standardowych pomiarach odorymetrycznych zapachu gazów ziemnych przeprowadzono pomiary dla próbek rzeczywistych gazu ziemnego wysokometanowego, pochodzącego ze źródeł krajowych. Dla badanego gazu przygotowano cztery mieszaniny wzorcowe o różnym poziomie nawonienia, w których stężenie THT w gazie mieściło się w granicach  $8,5 \div 40,4 \text{ mg/m}^3$ . Dla przygotowanych mieszanin gazowych przeprowadzono pomiary odorymetryczne ich charakterystyki zapachowej, zgodnie z następującą procedurą badawczą:

1) wyznaczenie krzywych zapachowych na podstawie badań statystycznych:

w ramach pierwszej serii badań dla każdej z przygotowanych mieszanin THT w badanym gazie dokonano pomiarów odorymetrycznych intensywności zapachu gazu w oparciu o wybraną grupę ankietowanych. Na podstawie wyników przeprowadzonych pomiarów, dla każdego z gazów wyznaczono graniczne oraz minimalne ostrzegawcze stężenia THT w gazie. Wartości tych wielkości były podstawą do wykreślenia krzywej zapachowej gazu;

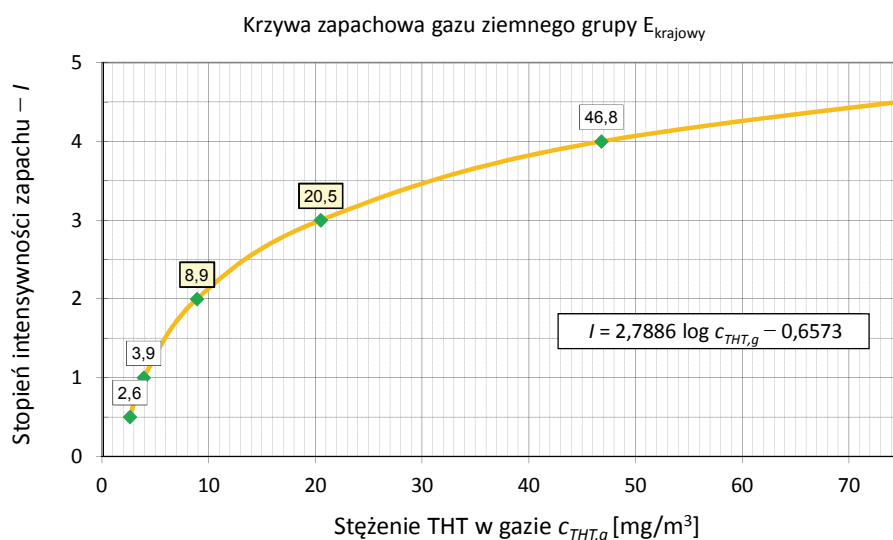
2) pomiary indywidualne:

badania intensywności zapachu gazu zrealizowane w tej serii pomiarów posłużyły do wykonania nomogramów profili wrażliwości powonienia ekspertów wykonujących badanie, które są niezbędne przy przeprowadzaniu odorymetrycznych pomiarów kontrolnych zapachu gazu, zgodnie z normą ZN-G-5004 [7].

W oparciu o uzyskane dane pomiarowe otrzymano następujące równanie krzywej zapachowej badanego gazu:

$$I = 2,7886 \log c_{THT,g} - 0,6573$$

Graficznie równanie krzywej zapachowej obrazuje rysunek 2.



Rys. 2. Krzywa zapachowa gazu ziemnego typu E (wysokometanowego) ze źródeł krajowych

### Porównanie krzywych zapachowych otrzymanych w Zakładzie Nawaniania Paliw Gazowych standardową metodą odorymetryczną oraz metodą odorymetryczną w nowo skonstruowanym układzie pomiarowym

Porównanie krzywej zapachowej otrzymanej przy użyciu nowo skonstruowanego układu z krzywą zapachową uzyskaną metodą standardową, z wykorzystaniem powszechnie stosowanego w przemyśle gazowniczym odorymetru firmy Bacharach Inc., pozwoliło potwierdzić podobieństwo między

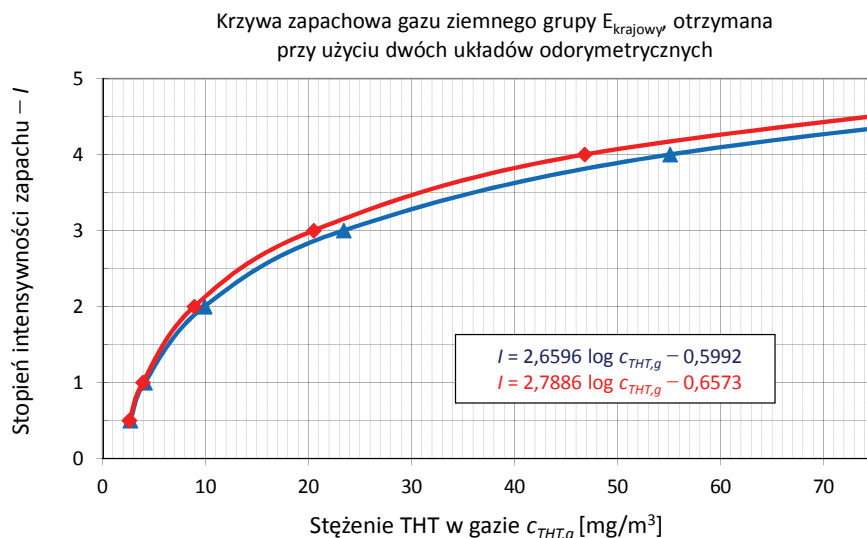
metodami. Opracowaną technikę należy uznać za równoważną metodzie stosowanej powszechnie w pomiarach intensywności zapachu gazu. Równania uzyskane za pomocą obu metod krzywych zapachowych dla gazu ziemnego grupy E przedstawiają się w następujący sposób:



- metoda z użyciem odorymetru Bacharach Inc.:  $I = 2,6596 \log c_{THT,g} - 0,5992$ ,
- metoda z użyciem układu GC-O INiG:  $I = 2,7886 \log c_{THT,g} - 0,6573$ .

Graficzne porównanie obu krzywych zapachowych uzyskanych przy użyciu dwóch różnych układów odorymetrycznych przedstawiono na rysunku 3.

W oparciu o powyższe wyniki można uznać obie metody pomiaru jakości zapachu gazu za równoważne i stosować je zamiennie w pomiarach odorymetrycznych paliw gazowych.



Rys. 3. Porównanie krzywych zapachowych uzyskanych w oparciu o dwa aparaty odorymetryczne

### Podsumowanie

Prezentowana w artykule praca badawcza INiG – PIB (wykonana przez Zakład Nawaniania Paliw Gazowych) obejmowała swoim zakresem proces powstawania koncepcji, a następnie budowę prototypu aparatu odorymetrycznego INiG – PIB (GC-O INiG), sprzężonego z chromatografem gazowym i przeznaczonego do badań odorymetrycznych zapachu gazów ziemnych. Nowo skonstruowany układ przetestowano w Laboratorium Zakładu WN oraz zoptymalizowano parametry jego pracy. Przeprowadzono również wstępne

badania przydatności aparatu odorymetrycznego GC-O INiG do celów ocen jakości paliw gazowych standardowo wykonywanych w Zakładzie WN. Otrzymane rezultaty porównano z wynikami uzyskanymi przy użyciu dostępnego handlowo oraz powszechnie stosowanego w przemyśle gazowniczym odorymetru. Wyniki badań nie wykazały istotnych różnic dla obu testowanych urządzeń, stąd wnioskować można o przydatności opracowanego aparatu odorymetrycznego INiG do realizacji powyżej przedstawionych celów.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2015, nr 3, s. 190–194

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Dostosowanie prototypu przystawki odorymetrycznej sprzężonej z chromatografem gazowym do oznaczeń zapachowej jakości gazów* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0005/WN/13, nr archiwalny: DK-4100-5/13.

### Literatura

- [1] Huszał A.: *Usuwanie THT z nawonionego gazu ziemnego, rozprowadzanego siecią przesyłową, z użyciem sorbentów ciekłych*. Nafta-Gaz 2010, nr 5, s. 373–378.
- [2] Huszał A.: *Wykorzystanie pomiarów on-line stężenia THT do celów rozliczeń usługi nawaniania*. Nafta-Gaz 2012, nr 12, s. 1023–1029.
- [3] Kucinska K., Falecka K. i in.: *Przegląd metod pomiaru stopnia intensywności zapachu nawonionych paliw gazowych, zakup i badanie dwóch wytypowanych odorymetrow. Opracowanie koncepcji aparatu typu odorymetr*. Praca własna INiG. Warszawa 1998.
- [4] Kucinska K.: *Opracowanie metodyki wykonywania pomiarów*

*odorymetrycznych i przygotowanie programu szkoleniowego*. Praca własna INiG. Warszawa 2000.

### Akty prawne i normatywne

- [5] *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 2 lipca 2010 r. w sprawie szczegółowych warunków funkcjonowania systemu gazowego* (Dz.U. z 2010 r., Nr 133, poz. 891).
- [6] ZN-G-5001:2001 *Gazownictwo. Nawanianie paliw gazowych. Wymagania ogólne dotyczące nawaniania gazu ziemnego*.
- [7] ZN-G-5004:2001 *Gazownictwo. Nawanianie paliw gazowych. Kontrola nawonienia gazu ziemnego metodami odorymetrycznymi*.



Mgr inż. Szymon LISMAN  
Specjalista inżynierjno-techniczny w Zakładzie Nawaniania Paliw Gazowych.  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25A  
31-503 Kraków  
E-mail: [lisman@inig.pl](mailto:lisman@inig.pl)



Dr Anna HUSZAŁ  
Adiunkt; kierownik Zakładu Nawaniania Paliw Gazowych.  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25A  
31-503 Kraków  
E-mail: [huszal@inig.pl](mailto:huszal@inig.pl)