

Szymon Lisman, Anna Huszał

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

## Badania jakości zapachu gazów ziemnych przy użyciu przystawki odorymetrycznej INiG – PIB sprzężonej z analizatorem chromatograficznym wyposażonym w detektor elektrochemiczny

W artykule przedstawiono podstawową metodę kontroli nawonienia paliw gazowych, jaką jest pomiar ich zapachu. Omówiono proces powstawania koncepcji, a następnie opisano budowę układu analitycznego – przystawki odorymetrycznej sprzężonej z analizatorem chromatograficznym wyposażonym w detektor elektrochemiczny i przeznaczonej do badań jakości zapachu gazów ziemnych oraz oznaczania związków siarki w gazie. Przeprowadzono również wstępne badania przydatności opracowanego układu analitycznego, zaprojektowanego w INiG – PIB do celów ocen jakości paliw gazowych wykonywanych w Zakładzie Nawaniania Paliw Gazowych INiG – PIB. Zrealizowano badania porównawcze różnych metod pomiaru zapachowej jakości gazów ziemnych rozprowadzanych krajowymi sieciami gazowymi.

Słowa kluczowe: chromatografia gazowa, gaz ziemny, nawanianie.

### Study on the quality of gas odor using odorimeter snap coupled with a chromatographic analyzer with an electrochemical detector

This article presents the basic methodology of gas odorization control. It discusses the process of conception and construction of the analytical system: odorimeter snap coupled with a chromatographic analyzer with an electrochemical detector, intended for the assessment of odor quality of natural gases and the determination of sulfur compounds in the gas. Preliminary studies were also carried out to prove the usefulness of the analytical system developed by the Department of Gaseous Fuel Odorizing INiG – PIB. A comparative study of different methods for measuring odor quality of natural gases used in the Department was carried out.

Key words: gas chromatography, natural gas, odorization.

### Wprowadzenie

Konieczność zagwarantowania bezpieczeństwa w czasie rozprowadzania i użytkowania gazów ziemnych, przeznaczonych dla odbiorców komunalnych i domowych, wymaga zapewnienia odpowiedniego poziomu nawonienia tych gazów [7]. Normy, zarówno krajowe, jak i zagraniczne, jednoznacznie definiują wymagania w tym zakresie [8, 9]. Gaz ziemny rozprowadzany wspólną siecią gazową musi być tak nawoniony, aby przy stężeniu w powietrzu równym jednej piątej stężenia odpowiadającego dolnej granicy wybuchowości

jego zapach był wyraźnie wyczuwany przez każdego człowieka o przeciętnym węchu i normalnej kondycji fizycznej. Stopień intensywności tego zapachu określa się według umownej pięciostopniowej skali intensywności zapachu [8], jako odpowiadający stopniowi od dwóch do trzech.

W Polsce najpowszechniej stosowaną metodą kontroli nawonienia gazu ziemnego jest pomiar stężenia środka nawoniania, jakim jest tetrahydrotiofen. Analizy te nie opatrują jednak w wiedzę na temat wyglądu charakterystyki

zapachowej badanego gazu. W celu uzyskania dokładnej informacji o jakości zapachu dystrybuowanego gazu ziemnego konieczne jest przeprowadzanie pomiarów odorymetrycznych. Aby wykonać tego typu analizy, niezbędne jest posiadanie sprawdzonych i wiarygodnych metod pomiarowych. Używane powszechnie odorymetry pozwalają na przeprowadzenie pomiarów zapachu gazu, ale w celu pełnej oceny

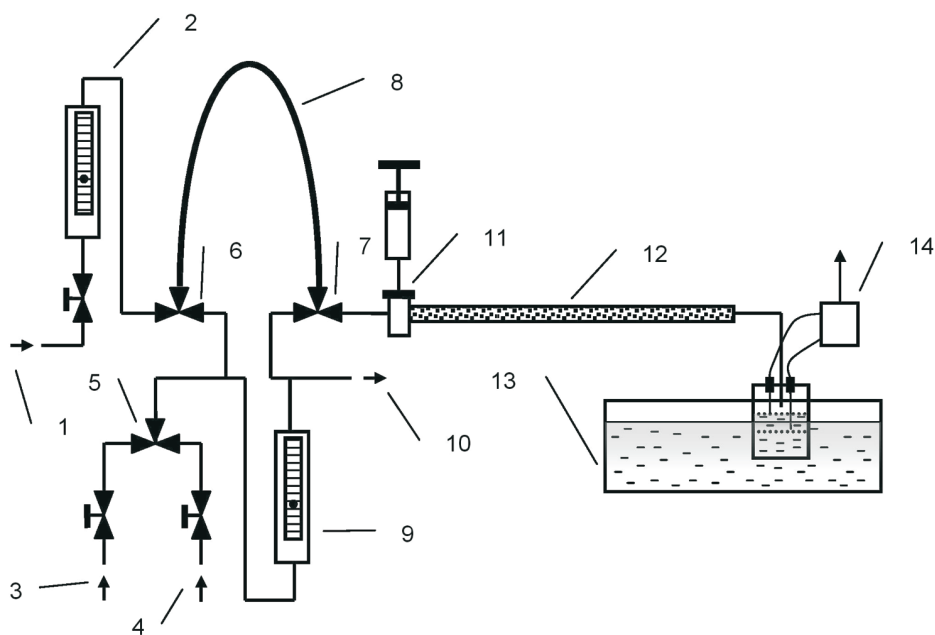
jakości tego zapachu wymagany jest dodatkowo także pomiar stężenia środka nawaniającego w gazie. Wychodząc naprzeciw tym problemom, zrealizowano opisaną w poniższej publikacji pracę badawczą, mającą na celu stworzenie uniwersalnego układu analitycznego, dzięki któremu możliwe będzie jednocześnie oznaczanie zawartości nawaniacza w gazie i realizowanie pomiarów odorymetrycznych.

### Budowa układu analitycznego: chromatograficzny analizator związków siarki w gazie z detektorem elektrochemicznym – przystawka odorymetryczna GCED-O

Podczas budowy opisywanego układu analitycznego wykorzystano wiedzę i doświadczenie zdobyte przy realizacji wcześniejszych prac INiG – PIB prowadzonych w tym zakresie i przedstawionych w opracowaniach [2 i 3]. Jednym z głównych celów badań realizowanych w INiG – PIB opisywanych w niniejszym artykule było stworzenie układu, w którym możliwe jest równoległe oznaczanie zawartości substancji nawaniającej (tetrahydrotiofen – THT) w gazie i intensywności zapachu tego gazu w mieszaninie z powietrzem, na drodze pomiarów odorymetrycznych. W tym celu konieczne jest stosowanie urządzeń pomiarowych o szerokim zakresie pomiarowym oznaczanego analitu, w tym wypadku tetrahydrotiofenu. W wyniku rozcieńczenia próbki w trakcie pomiarów odorymetrycznych stężenie THT w mieszaninach z powietrzem jest co najmniej dwa rzędy wielkości niższe niż stężenie THT w gazie. Sytuacja ta wymaga zastosowania aparatury analitycznej charakteryzującej się zarówno wysoką czułością, jak i zadowalającą powtarzalnością. Takimi urządzeniami w przypadku oznaczania lotnych związków siarki, do których należy THT, są chromatografy gazowe z detektorem elektrochemicznym. Jednym z nich jest analizator typu MEDOR. Za jego pomocą możliwe jest oznaczanie stężenia związków siarki w przedziale  $0,1 \div 100 \text{ mg/m}^3$  [6]. Szeroki zakres pomiarowy urządzenia pozwala na jego wykorzystanie do ilościowego oznaczania nawaniacza w gazie ziemnym, jak i w mieszaninach tego gazu z powietrzem (używanych w pomiarach jakości zapachu). Jednoczesne zastosowanie dwóch metod pomiarowych, tj. metody pomiaru stężenia oraz pomiaru zapachu paliwa gazowego, przy użyciu tylko jednego analizatora, przyczynia się do

znacznego skrócenia czasu analiz i przyspieszenia wykonywania badań zapachowej jakości gazów. Schemat konstrukcyjny analizatora chromatograficznego typu MEDOR, oznaczony skrótem GCED, przedstawiono na rysunku 1.

Detektor elektrochemiczny (ED) zainstalowany w analizatorze MEDOR składa się z pojemnika wykonanego z tworzywa sztucznego, z rurką szklaną wyposażoną w dwie siateczki platynowe o gęstym utkaniu. Każda z siateczek jest oddzielnie podłączona do rejestratora danych. Elektrolit, czyli roztwór ( $0,66 \text{ mol/l}$ ) tlenku chromu(VI) w wodzie, znajduje się w naczyniu, w którym zanurzono rurkę z elektrodami na taką głębokość, że roztwór jest utrzymywany siłami kapilarnymi wewnątrz rurki na poziomie górnej siatki – poziom cieczy w naczyniu znajduje się w przybliżeniu w połowie odległości pomiędzy dwiema siatkami. Gaz eluujący z kolumny chromatograficznej jest wprowadzany przez szklaną



Rys. 1. Schemat ideowy analizatora chromatograficznego z detektorem elektrochemicznym typu MEDOR: 1 – wlot gazu nośnego, 2 – regulacja przepływu gazu nośnego, 3 – wlot gazu wzorcowego, 4 – wlot gazu badanego, 5, 6, 7 – zawory elektromagnetyczne, 8 – pętla dozująca, 9 – rotametr, 10 – wylot gazu badanego/wzorcowego, 11 – dozowanie strzykawką, 12 – kolumna chromatograficzna, 13 – detektor elektrochemiczny, 14 – przetwornik sygnału do komputera

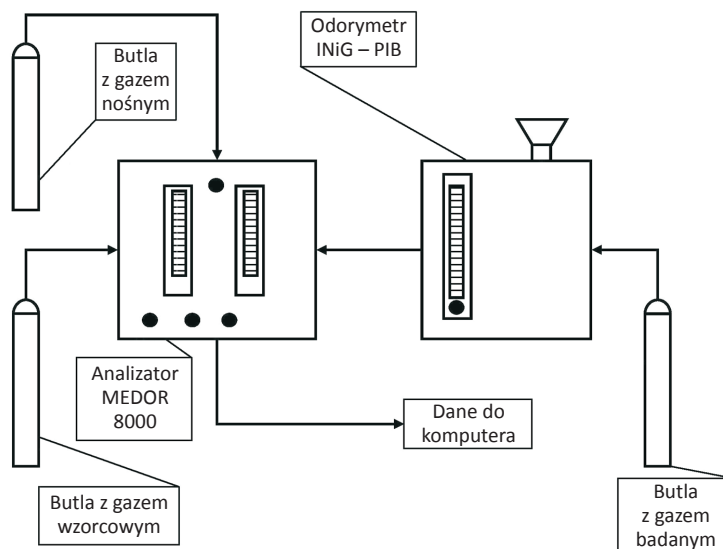
rukę około 5 mm powyżej środka górnej siatki. W momencie, gdy wymywany jest związek siarki, na powierzchni elektrody zachodzi reakcja utleniania–redukcji powodująca powstanie różnicy potencjału między dwiema elektrodami, a w konsekwencji – przepływ prądu, który jest mierzony w obwodzie pomiarowym. Dla tetrahydrotiofenu reakcję utleniania–redukcji zachodzącą w układzie można zapisać następująco (1):



Bazując na doświadczeniach badawczych Zakładu Nawaniania Paliw Gazowych INiG – PIB [2, 3], skonstruowano układ analityczny wykorzystujący analizator chromatograficzny z detektorem elektrochemicznym oraz przystawkę odorymetryczną INiG – PIB (oznaczaną jako „O INiG – PIB”). Mając na uwadze rygorystyczne wymagania norm dotyczących analiz gazowych związków siarki [6] oraz urządzeń używanych w pomiarach zapachu [5], konieczne było maksymalne uproszczenie konstrukcji układu w celu zredukowania objętości „martwej” przewodów połączeniowych. Kolejnym wymaganiem stawianym projektowanemu układowi było wykorzystanie materiałów inertnych (np. stal nierdzewna, PTFE) dla lotnych związków siarki, aby wykluczyć możliwość adsorpcji na nich związków siarki,

co negatywnie wpłynęłoby na powtarzalność i poprawność wyników oznaczeń.

Na rysunku 2 zaprezentowano skonstruowany układ analizatora chromatograficznego z detektorem elektrochemicznym, sprzężonego z przystawką odorymetryczną INiG – PIB (oznaczany jako „GCED-O INiG – PIB”).



Rys. 2. Schemat ideowo-blokowy zaprojektowanego układu analitycznego: analizator chromatograficzny z detektorem elektrochemicznym – przystawka odorymetryczna INiG – PIB (GCED-O INiG – PIB)

### Badania porównawcze zapachowej jakości gazów ziemnych z użyciem różnych układów analitycznych

Mając do dyspozycji nowo opracowany układ, dostępny handlowo odorymetr firmy Bacharach oraz skonstruowaną w INiG – PIB przystawkę odorymetryczną [2, 3], przystąpiono do badań porównawczych jakości zapachowej gazów ziemnych z użyciem trzech różnych układów analitycznych. Duża różnorodność dostępnych w Zakładzie Nawaniania Paliw Gazowych INiG – PIB sposobów realizacji pomiarów jakości zapachowej gazów ziemnych pozwala na ich selektywny dobór w zależności od potrzeb oraz specyfiki badanego gazu. Umożliwia ona również weryfikację otrzymanych wyników metodą referencyjną, co zwiększa wiarygodność prowadzonych badań.

Analizy porównawcze metod pomiaru zapachowej jakości gazów (opartych na wytycznych norm [7, 8]) prowadzono, porównując wyniki uzyskane za pomocą trzech układów analitycznych:

- 1) odorymetr Bacharach [1],
- 2) układ analityczny: chromatograficzny analizator z detektorem elektrochemicznym – przystawka odorymetryczna INiG – PIB (GCED-O INiG – PIB) [4],
- 3) układ analityczny: chromatograf gazowy z detektorem przewodnościowo-ciepłym TCD – przystawka odorymetryczna INiG – PIB (GCTCD-O INiG – PIB).

Objektem badanym była próbka gazu ziemnego wysokometanowego nawonionego THT o stężeniu  $30,66 \pm 2,1 \text{ mg THT/m}^3$  ( $k = 2$ ; 95%), oznaczonym akredytowaną metodą chromatografii gazowej, stosowaną w Zakładzie Nawaniania Paliw Gazowych INiG – PIB do przeprowadzania rutynowych analiz stężenia THT w gazie. Koncentrację tę przyjęto jako wartość odniesienia (stężenie referencyjne) w analizach porównawczych układów analitycznych dedykowanych pomiarom jakości zapachowej gazu.

Próbkę badanego gazu poddano analizie w układzie badawczym wyposażonym w analizator MEDOR (rysunek 2). Wyznaczona przy użyciu tego analizatora średnia zawartość THT w badanym gazie wyniosła  $29,82 \pm 1,5 \text{ mg THT/m}^3$  ( $k = 2$ ; 95%).

Badania odorymetryczne wymienionej wyżej próbki gazu przeprowadzono dla dwóch charakterystycznych punktów stopnia intensywności zapachu, to jest:  $I = 0,5$  – dolna granica wykrywalności zapachu,  $I = 2$  – zapach ostrzegawczy, według przyjętej skali intensywności zapachu [8]. Dla każdego układu odorymetrycznego odczytano zawartość badanego gazu w mieszaninie z powietrzem dla tego samego stopnia intensywności zapachu. Dla układu GCED-O INiG – PIB

zawartość badanego gazu w mieszaninie z powietrzem obliczono z zależności (2):

$$X_{\frac{G}{p}} = \frac{X_{THT}}{X_{THT}} \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie:

$X_{\frac{G}{p}}$  – stężenie gazu w mieszaninie z powietrzem [%<sub>THT</sub>],

$X_{\frac{THT}{p}}$  – stężenie THT w mieszaninie gazu z powietrzem [mg/m<sup>3</sup>],

$X_{THT}$  – stężenie THT w gazie [mg/m<sup>3</sup>].

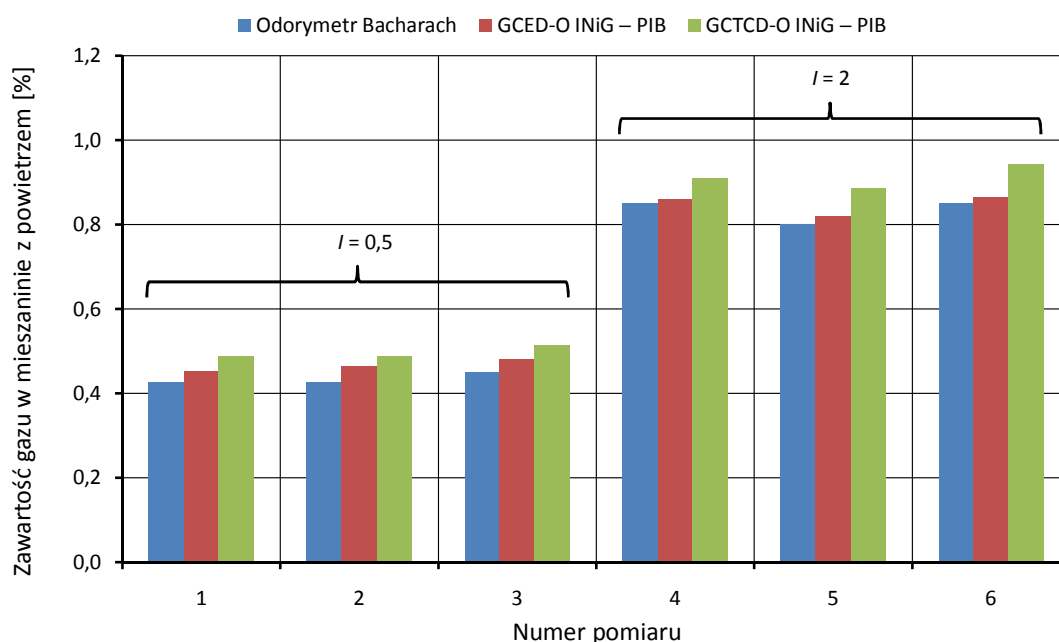
Uśrednione wartości stężenia gazu w mieszaninie z powietrzem, otrzymane dla różnych układów odorymetrycznych,

przedstawiono na rysunku 3. Średnie wartości otrzymane dla wszystkich trzech badanych układów analitycznych zweryfikowano, analizując rozstęp procentowy między wynikami. Jako odniesienie przyjęto wyniki uzyskane przy pomocy używanego powszechnie odorymetru Bacharach. Za dopuszczalny poziom rozstępu uznano 15%. Wyniki umieszczono w tabelicy 1.

Rezultaty rozstępu spełniają założone kryterium akceptacji. Potwierdza to brak istotnych różnic w wynikach pomiaru stężenia gazu w mieszaninie z powietrzem, otrzymanych przy użyciu różnych układów analitycznych dedykowanych pomiarom odorymetrycznym, przedstawionych na rysunku 3. Na podstawie przeprowadzonego porównania można przyjąć możliwość wymiennego stosowania opracowanych w Zakładzie Nawaniania Paliw Gazowych INiG – PIB metod pomiaru zapachu gazów lub wzajemnej weryfikacji otrzymanych przy ich użyciu wyników pomiarów.

Tabela 1. Wyniki analizy porównawczej układów analitycznych dedykowanych odorymetrycznym pomiarom zapachowej jakości gazów ziemnych

Stopień intensywności zapachu		Rozstęp (Bacharach – GCED-O INiG – PIB) [%]	Rozstęp (Bacharach – GCTCD-O INiG – PIB) [%]
I = 0,5	Ekspert 1	6,35	14,82
	Ekspert 2	8,94	14,35
	Ekspert 3	6,67	14,22
I = 2	Ekspert 1	1,06	7,06
	Ekspert 2	2,25	10,63
	Ekspert 3	1,76	10,71



Rys. 3. Badania porównawcze zapachowej jakości gazu ziemnego wysokometanowego, nawionego THT, prowadzone z użyciem trzech różnych układów analitycznych

## Podsumowanie

W toku prowadzonych prac skonstruowano oraz poddano testom układ analityczny składający się z analizatora chromatograficznego z detektorem elektrochemicznym typu MEDOR oraz przystawki odorymetrycznej INiG – PIB [2, 3]. Wykorzystanie możliwości analizatora MEDOR pozwoliło na sprawne wykonywanie wymaganych prawnie pomiarów kontrolnych intensywności zapachu gazu ziemnego z równoległą analizą stężenia substancji zapachowej w tej samej próbce.

Najistotniejszym etapem pracy było dostosowanie do badań odorymetrycznych istniejącego w Zakładzie Nawaniania Paliw Gazowych INiG – PIB stanowiska do pomiarów zawartości związków siarki w gazie. Wykorzystano

do tego skonstruowaną wcześniej w Zakładzie Nawaniania Paliw Gazowych INiG – PIB przystawkę odorymetryczną O INiG – PIB [4].

Opracowany układ poddano badaniom porównawczym, zestawiając go z innymi metodami pomiaru zapachowej jakości gazów ziemnych. Przeprowadzone analizy nie wykazały istotnych różnic w otrzymanych wynikach.

Uniwersalność opracowanej w INiG – PIB przystawki odorymetrycznej, rozumiana jako możliwość pracy z różnego rodzaju analizatorami chromatograficznymi bądź chromatografami gazowymi wyposażonymi w rozmaite detektory, pozwala rozszerzyć możliwości prowadzenia badań w Zakładzie Nawaniania Paliw Gazowych INiG – PIB.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2015, nr 12, s. 1024–1028, DOI: 10.18668/NG2015.12.11

Artykuł nadesłano do Redakcji 12.12.2014 r. Zatwierdzono do druku 20.05.2015 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Badania porównawcze metod pomiaru zapachowej jakości gazów ziemnych w układzie GC-O z zastosowaniem różnego rodzaju detektorów chromatograficznych* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW, nr arch.: DK-4100-5/14, nr zlecenia: 0005/WN/14/01.

## Literatura

- [1] Bacharach, Inc.: <http://www.mybacharach.com/odorometer.htm> (dostęp: kwiecień 2015).
- [2] Lisman Sz., Huszał A. i in.: *Budowa układu do pomiarów intensywności zapachu paliw gazowych oraz zapachowej jakości powietrza*. Praca statutowa INiG – PIB, Warszawa 2012, nr zlecenia: 0044/WN/12, nr archiwalny: DK-4100-44/12.
- [3] Lisman Sz., Huszał A.: *Dostosowanie prototypu przystawki odorymetrycznej sprzecznej z chromatografem gazowym do oznaczeń zapachowej jakości gazów*. Praca statutowa INiG – PIB, Warszawa 2013, nr zlecenia: 0005/WN/13, nr archiwalny: DK-4100-5/13.
- [4] Lisman Sz., Huszał A.: *Dostosowanie prototypu przystawki odorymetrycznej sprzecznej z chromatografem gazowym do badania zapachowej jakości gazów*. Nafta-Gaz 2015, nr 3, s. 190–194.
- Akty prawne i normatywne:**
- [5] PN-EN 13725:2007 *Jakość powietrza. Oznaczanie stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej*.
- [6] PN-EN ISO 19739:2010 *Gaz ziemny. Oznaczanie związków siarki metodą chromatografii gazowej*.
- [7] *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 2 lipca 2010 r. w sprawie szczegółowych warunków funkcjonowania systemu gazowego* (Dz.U. z 2010 roku nr 133, poz. 891).
- [8] Standard Techniczny IGG ST-IGG-0704:2014 *Nawanianie paliw gazowych. Kontrola nawaniania paliw gazowych metodami odorymetrycznymi*.
- [9] Standard Techniczny IGG ST-IGG-0705:2012 *Nawanianie paliw gazowych. Metody oznaczania zawartości tetrahydrotiofenu (THT)*.



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