|  |  |
| --- | --- |
|  **STANDARD TECHNICZNY**  | **ST-IGG-0208:2018** |
| **Ocena jakości gazów ziemnych. Część 3 – Chromatografy gazowe do oceny zawartości związków siarki w gazie ziemnym** |  |

**PRZEDMOWA**

Standard Techniczny Izby Gospodarczej Gazownictwa został opracowany w celu usystematyzowania i ujednolicenia wymagań, wytycznych, zaleceń, oraz metod oznaczania zawartości związków siarki, które mogą występować w gazach ziemnych i innych paliwach gazowych.

W Standardzie Technicznym uwzględniono wymagania zawarte w aktualnych normach i standardach przedmiotowych, oraz doświadczeń personelu technicznego i analitycznego firm członkowskich zrzeszonych w Izbie Gospodarczej Gazownictwa.

Standard Techniczny zawiera trzy załączniki informacyjne:

Załącznik A (informacyjny) – Zestawienie przykładowych związków siarki, które mogą występować

 w surowych gazach ziemnych.

Załącznik B (informacyjny) – Wykaz skrótów

Załącznik C (informacyjny) – Bibliografia

Zaleca się, aby niniejszy Standard Techniczny został wprowadzony do stosowania przez firmy zrzeszone w Izbie Gospodarczej Gazownictwa.

|  |
| --- |
| **Ustanowiony przez Prezesa Zarządu Izby Gospodarczej Gazownictwa na podstawie uchwały****Nr xx/2018 z dnia xx xxxx 2018r. Zarządu Izby Gospodarczej Gazownictwa w Warszawie** |
| **© Żadna część niniejszego Standardu Technicznego nie może być przedrukowywana ani kopiowana jakąkolwiek techniką bez pisemnej zgody Prezesa Zarządu Izby Gospodarczej Gazownictwa** |

**Spis treści**

1. Zakres standardu
2. Dokumenty powołane
3. Terminy i definicje
4. Postanowienia ogólne
5. Pobieranie próbek
	1. Pobieranie próbek do analizatorów procesowych
		1. Punkt poboru
		2. Linia poboru
		3. Przygotowanie próbki do analizy
	2. Pobieranie próbek do analizy laboratoryjnej
		1. Stosowane próbniki
		2. Pobieranie próbki
		3. Transport próbek
		4. Przygotowanie próbki do analizy
		5. Wprowadzanie próbki do analizatora
6. Zakres analityczny
	1. Zakres analityczny dla chromatograficznych analizatorów procesowych
	2. Zakres analityczny dla chromatograficznych analizatorów laboratoryjnych
	3. Zakres analityczny dla metod innych niż chromatografia gazowa
7. Metody oznaczania związków siarki
8. Analizatory Procesowe
	1. Procesowe chromatografy gazowe z detektorami FPD
		1. Zalecane aplikacje
		2. Dobór wzorcowej mieszaniny gazowej
		3. Wzorcowanie automatyczne
	2. Okresowa kontrola pomiarowo-analityczna analizatorów procesowych do analiz związków siarki
9. Analizatory laboratoryjne
	1. Chromatografy gazowe z selektywnymi detektorami
		1. Wprowadzenie
		2. Dobór mieszaniny wzorcowej
		3. Sposób wykonania wzorcowania
	2. Chromatografy gazowe z detektorami cieplno-przewodnościowymi (TCD)
		1. Wprowadzenie
		2. Dobór mieszaniny wzorcowej
		3. Wzorcowanie jednopunktowe i wielopunktowe
	3. Analiza próbki
	4. Prezentacja wyniku końcowego
	5. Szacowanie niepewności

Załącznik A (informacyjny) – Zestawienie przykładowych związków siarki, które mogą występować w surowych gazach ziemnych.

Załącznik B (informacyjny) – Wykaz skrótów

Załącznik C (informacyjny) – Bibliografia.

# 1 Zakres standardu

W standardzie określono wymagania, wytyczne, zalecenia oraz metody oznaczania zawartości związków siarki występujących w paliwach gazowych, w tym głównie siarkowodoru, tlenosiarczku węgla oraz tioli (merkaptanów) i siarczków alkilowych w zakresie od C1 do C4. W standardzie podano sposoby i wytyczne prowadzenia analiz jakościowo-ilościowych metodą chromatografii gazowej dla oznaczania związków siarki z użyciem metod laboratoryjnych oraz procesowych (on-line), istotne z punktu widzenia kontroli jakości paliw gazowych. W standardzie uwzględniono również inne niż chromatograficzne metody oznaczania związków siarki w paliwach gazowych.

Standard określa zakres stosowania metod, szczegółowe aplikacje wybranych metod, wymagania dla prawidłowego poboru próbek do analiz laboratoryjnych oraz zasady doboru miejsc instalacji analizatorów procesowych do analiz związków siarki występujących w paliwach gazowych w sieciach gazowych.

Niniejszy Standard Techniczny Izby Gospodarczej Gazownictwa nie wyklucza możliwości stosowania go do oznaczeń siarkowych środków nawaniających. Zwraca się jednak uwagę, że środki te nie są naturalnie występującymi składnikami paliw gazowych tylko celowo dodawanymi środkami zapachowymi i do ich oznaczeń są dedykowane inne Standardy Izby Gospodarczej Gazownictwa.

Niniejszy standard nie wyklucza możliwości stosowania nowych analizatorów i metod analitycznych wraz z postępem techniki. Dopuszczalne jest również prowadzenie oznaczeń związków siarki w paliwach gazowych innymi, nieujętymi w niniejszym standardzie metodami pomiarowo-analitycznymi, pod warunkiem, że w wyniku przeprowadzonej walidacji jednoznacznie wykazana zostanie ich przydatność do zamierzonego celu.

# 2 Dokumenty powołane

D niniejszego standardu wprowadzono datowane lub niedatowane powołania i postanowienia zawarte w innych normach i standardach. Powołania te znajdują się w odpowiednich miejscach w tekście standardu, a poniżej podano wykaz tych norm i standardów. W przypadku powołań datowanych późniejsze zmiany lub nowelizacje którejkolwiek powołanej normy mają zastosowanie do niniejszego standardu tylko wówczas, gdy zostaną do niego wprowadzone poprzez zmianę lub nowelizację. W przypadku powołań niedatowanych stosuje się ostatnie wydanie powołanej normy.

**Normy PN-EN ISO**

PN-EN ISO 6326-1:2010 Gaz ziemny - Oznaczanie związków siarki - Część 1: Wprowadzenie.

PN-EN ISO 6326-3:2005 Gaz ziemny - Oznaczanie związków siarki - Część 3: Oznaczanie siarkowodoru, siarki tiolowej i siarki w postaci tlenku siarczku węgla metodą potencjometryczną.

PN-EN ISO 6326-5:2005 Gaz ziemny - Oznaczanie związków siarki - Część 5: Metoda spalania Lingenera.

PN-EN ISO 10715:2005 – Gaz ziemny – Wytyczne pobierania próbek.

PN-EN ISO 16960:2015-01 Gaz ziemny - Oznaczanie związków siarki - Oznaczanie całkowitej siarki metodą mikrokulometrii oksydacyjnej.

PN-EN ISO 19739:2010 gaz ziemny – oznaczanie związków siarki metoda chromatografii gazowej.

**Standardy IGG**

ST-IGG 0205:2015 Ocena jakości gazów ziemnych – Część 1: Chromatografy gazowe procesowe do analizy składu gazu ziemnego.

ST-IGG 0206:2015 Ocena jakości gazów ziemnych – Część 2: Chromatografy gazowe laboratoryjne do analizy składu gazu ziemnego

ST-IGG 0705:2015 Nawanianie paliw gazowych. Metody oznaczania zawartości tetrahydrotiofenu (THT).

**Pozostałe standardy**

ASTM D 6228-98 (reapproved 2003) – Standard test method for determination of sulfur compounds in natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and flame photometric detection.

# 3 Terminy i definicje

Dla potrzeb niniejszego standardu stosuje się niżej wymienione terminy, definicje.

**3.1**

**dobra praktyka laboratoryjna (GLP, ang. Good Laboratory Practice)**

system zapewnienia jakości badań, określający zasady organizacji jednostek analitycznych

**3.2**

**eluowanie (analitu)**

wymywanie analitu z kolumny chromatograficznej

**3.3**

**granica oznaczalności**

najmniejszej ilości lub najmniejszego stężenia możliwych do oznaczenia daną metodą analityczną (wg. [1])

**3.4**

**split**

podział próbki gazu wprowadzanej do analizy do chromatografu gazowego Vw=Vv+Va, gdzie Vw – jest objętością pętli nastrzykowej chromatografu gazowego i faktyczną objętością próbki wprowadzonej do komory nastrzykowej, Vv jest objętością próbki wyprowadzoną na zewnątrz komory nastrzykowej (Vw>Vv), Va jest faktyczną objętością próbki wprowadzoną na kolumny analityczne chromatografu gazowego (Vw>>Va)

**3.5**

**split-splitless (dozownik typu split-splitless)**

moduł wprowadzania próbki do analizatora chromatograficznego umożliwiający podział próbki typu split

**3.6**

**surowy gaz ziemny**

gaz ziemny wydobyty na powierzchnię ziemi bez wstępnego uzdatnienia umożliwiającego wprowadzenie gazu do sieci gazowej

**3.7**

**ślepa próba**

analiza wykonywana w identycznych warunkach jak analiza badanej próbki ale bez substancji oznaczanej (wg. [1]).

UWAGA: ślepa próba w analityce zawartości związków siarki w gazach ziemnych może polegać na analizie gazu obojętnego (bez zawartości jakiegokolwiek związku siarki) pobranego poprzez stosowany rutynowo układ poboru próbek i pobrany do stosowanych rutynowo próbników. Analizy takie wykonuje się okresowo w celu wykrycia ewentualnych procesów trwałej kontaminacji (adsorpcji) związków siarki na elementach systemu poboru próbek.

**3.8**

**tedlar**

Nazwa zastrzeżona firmy Du Pont, oznacza poli-winylo-fluor

**3.9**

**teflon**

Nazwa zastrzeżona firmy Du Pont, oznacza poli-tetra-fluoro-etylen

# 4 Postanowienia ogólne

Surowe gazy ziemne mogą zawierać naturalnie niektóre organiczne związki siarki, siarkowodór i tlenosiarczek węgla. Przykładowe zestawienie związków siarki, które mogą występować w surowym gazie ziemnym podano w Załączniku A do niniejszego standardu.

Przed wprowadzeniem danej partii gazu ziemnego, ze źródeł zasiarczonych, do sieci gazowej należy przeprowadzić jego odsiarczanie. Dopuszczalne zawartości związków siarki w gazach ziemnych o jakości gazociągowej są regulowane odpowiednimi przepisami krajowymi [2].

Opis sposobów wykonania oznaczeń zawartości związków siarki w gazach ziemnych o jakości gazociągowej, włącznie z metodami poboru próbek gazu do analizy oraz sposobami przedstawiania wyników końcowych, stanowi przedmiot niniejszego standardu.

# 5 Pobieranie próbek

**5.1  Pobieranie próbek do analizatorów procesowych**

5.1.1  Punkt poboru

          Wg pkt. 4.2 standardu ST-IGG 0205:2015 [3].

5.1.2  Linia poboru

          Wg pkt. 4.2 standardu ST-IGG 0205:2015 [3]. Należy zapewnić właściwy dobór materiałów, z których wykonana jest linia poboru próbki, aby zminimalizować zjawiska sorpcyjno-desorpcyjne związków siarki.

Zaleca się stosowanie rurek z materiałów minimalizujących prawdopodobieństwo wystąpienia adsorpcji związków siarki na wewnętrznych powierzchniach linii poboru próbki lub ze stali nierdzewnej z wewnętrzna powierzchnią inhibitującą, np. z zastosowaniem pokryć typu: Siltek®, Sulfinert®, Silcosteel®[[1]](#footnote-1) lub materiałów zawartych w pkt. 6 normy PN-EN ISO 10715:2005 [4].

5.1.3. Przygotowanie próbki do analizy

          Wg pkt.4.2 standardu ST-IGG 0205:2015 [3].

**5.2  Pobieranie próbek do analizy laboratoryjnej**

5.2.1  Stosowane próbniki

          Przy pobieraniu próbek przy niskich ciśnieniach (do 2 bar) można stosować poniższe próbniki:

1. worki foliowe wykonane z materiałów inhibitujących, np. typu tedlar™, PVDF lub FEP (zob. Załącznik B),
2. cylindry z ruchomym tłokiem (próbnik tłokowy), z wewnętrzną powloką ochronną, o pojemności minimum 0,5 dm3.

Przy pobieraniu próbek przy wyższych ciśnieniach (> 2 bar) należy stosować próbniki wykonane ze stali nierdzewnej pokryte wewnątrz warstwą inhibitującą zjawiska sorpcji związków siarki. Przy pobieraniu próbek przy wyższych ciśnieniach, powyżej 2 bar, można stosować poniższe próbniki:

1. próbniki stalowe przepływowe dwuzaworowe, z wewnętrzną powłoką ochronną, o pojemności minimum 0,5 dm3,
2. cylindry z ruchomym tłokiem (próbnik tłokowy), z wewnętrzną powloką ochronną, o pojemności minimum 0,5 dm3,
3. jednozaworowe (nie przepływowe) butle stalowe, z wewnętrzną powloką ochronną, o pojemności minimum 0,5 dm3.

Wskazówki odnośnie doboru materiałów inhibitujących zawarte są w pkt. 5.1.2 niniejszego standardu.

Objętość (wielkość próbki) powinna być zależna od rodzaju i ilości wykonywanych oznaczeń. Powinna być taka, aby możliwe było przepłukanie linii doprowadzania próbki do analizatora, oraz wykonanie co najmniej trzech powtarzalnych przebiegów analitycznych (oznaczeń).

5.2.2 Pobieranie próbki

Układ poboru próbki powinien składać się z poniższych elementów.

1. Elementu przyłączeniowego do sieci lub instalacji gazowej zapewniającego szczelne połączenie. W przypadku, gdy punktem poboru próbki jest gniazdo manometryczne, to elementem tym powinna być złączka o odpowiednim gwincie, odpowiadająca gwintowi manometru (najczęściej 20x1,5 lub 12 NPT).
2. Reduktora ciśnienia, w przypadku poboru próbki z wysokiego lub średniego ciśnienia, do próbnika niskociśnieniowego.
3. Elastycznego połączenia elementu przyłączeniowego lub reduktora ciśnienia w przypadku konieczności jego zastosowania, z próbnikiem lub układem zaworowym.
4. Układu zaworowego umożliwiającego sekwencyjne napełnianie i opróżnianie próbnika w przypadku zastosowania butli jednozaworowych.
5. Próbnika, do którego pobierana jest próbka.

Przed pobraniem próbki należy przepłukać linię poboru próbki taką ilością badanego gazu, która odpowiada co najmniej pięciokrotnej objętości linii poboru próbki.

Procedura poboru próbki powinna zgodnie z PN-EN ISO 10715:2005 [4] i składać się z poniższych czynności.

1. Przyłączenia układu poboru próbki do instalacji, z której pobierany będzie gaz.
2. Dokładnego przepłukania układu poboru próbki.
3. Szczelnego podłączenia próbnika gazowego.
4. Przeprowadzenia odpowiedniej ilości sekwencji napełniania i opróżniania próbnika, zgodnie z Tablicą 1 poniżej, dla próbników innych niż z ruchomym tłokiem.

Tablica 1 – Zalecane ilości dla sekwencji napełniania i opróżniania próbnika dla próbników stało-objętościowych (na podstawie PN-EN ISO 10715: 2005, Załącznik D [4]).

|  |  |
| --- | --- |
| **Końcowe ciśnienie absolutne gazu w próbniku [bar]** | **Liczba cykli napełniania i opróżniania** |
| 1 - 2 | 13 |
| 2 - 4 | 8 |
| 4 - 6 | 6 |
| 6 - 10 | 5 |
| 10 - 35 | 4 |
| ≥ 34 | 3 |

UWAGA 1:  w przypadku zastosowania worków foliowych wykonanych z materiałów inhibitujących w celu poboru próbek do analiz zawartości wybranych związków siarki w gazie, występujących na poziomie stężeń poniżej 100 mg/m3, dopuszczalne jest odstępstwo od wartości podanych w Tablicy 1 i wykonanie co najmniej trzech cykli napełniania i opróżniania.

UWAGA 2: worków foliowych wykonanych z materiałów inhibitujących z reguły nie stosuje się do poboru próbek do szczegółowych analiz składu do obliczeń wartości parametrów fizykochemicznych gazu.

UWAGA 3: w przypadku zastosowania próbników z ruchomym tłokiem należy linię poboru próbki przepłukać co najmniej przez 3 min, równym strumieniem gazu, co najmniej pięciokrotną objętością linii poboru próbki i napełnić próbnik jednokrotnie.

1. Dokładnego zamknięcia wszystkich zaworów próbnika, do którego pobrano próbkę.
2. Odłączenia próbnika od układu poboru próbki i odgazowanie linii poboru próbki.
3. Odłączenia układu poboru próbki od instalacji, z której pobierano próbkę.
4. Szczelnego zamknięcia instalacji, z której pobierana była próbka gazu.
5. Wypełnienia protokołu poboru próbki lub innego dokumentu umożliwiającego pełną identyfikację próbki, w którym należy podać istotne dane charakteryzujące próbkę, w tym: datę poboru, miejsce poboru, czas (godzinę poboru), osoby pobierające, parametry gazu w instalacji (ciśnienie, temperatura).

Wyboru próbnika dokonuje personel analityczny laboratorium, lub upoważniona osoba dokonująca pobierania próbki, w zależności od posiadanego wyposażenia, ciśnienia panującego w gazociągu, oraz rodzaju punktu poboru próbki.

Szczegółowe sposoby pobierania próbek gazu do analiz, z uwzględnieniem poszczególnych rodzajów próbników, podane są w PN-EN ISO 10715: 2005 oraz ST-IGG-0705:2012 [5].

5.2.3 Transport próbek

Próbki pobrane do próbników powinny być przewożone w specjalnych pojemnikach (przeznaczonych do określonego typu próbnika), zabezpieczających przed uszkodzeniami mechanicznymi i niekontrolowanym wypływem gazu.

Próbki przekazywane personelowi laboratorium powinny być poddane analizie w czasie możliwie najkrótszym od momentu przekazania. Zaleca się wykonać analizę nie później niż po upływie 24 godzin od momentu poboru próbki. Jeżeli jednak laboratorium wykaże w procesie walidacyjnym metody poboru próbki, że dłuższy czas jaki upływa od momentu pobrania próbki do wykonania analizy nie wpływa na wynik oznaczenia, to czas ten może być odpowiednio wydłużony.

UWAGA: próbniki z gazem podczas przechowywania i transportu powinny znajdować się w warunkach zapewniających stałą przydatność do badań. Warunkami otoczenia mogącymi wpłynąć na zmianę jakościową próbki mogą być zbyt niska lub wysoka temperatura oraz silne nasłonecznienie. Laboratoria w swoich procedurach powinny uwzględnić okresową kontrolę układów poboru próbek oraz próbników, do których pobierane są próbki, po kątem kontaminacji spowodowanej procesem adsorpcji związków siarki (w tym THT). Kontrola taka może być wykonywana np. metodą analiz tzw. ślepych prób.

5.2.4 Przygotowanie próbki do analizy

Przed przystąpieniem do analizy próbkę należy poddać kondycjonowaniu, przez co najmniej 6 godzin w pomieszczeniu laboratoryjnym w temperaturze pokojowej, jeżeli podczas poboru lub transportu temperatura otoczenia była poniżej +10oC. Kondycjonowanie nie jest wymagane jeżeli temperatura otoczenia w miejscu pobierania i podczas transportu była powyżej +10oC.

5.2.5 Wprowadzanie próbki do analizatora

Próbka pobrana wg pkt. 5.2.2 i przygotowana do analizy wg pkt. 5.2.4 wprowadzana jest do analizatora.

Dozowanie próbki gazu na kolumnę chromatograficzną wykonuje się poprzez pętlę dozującą, stanowiącą integralną część wyposażenia analizatora chromatograficznego.

5.2.5.1 Wprowadzanie próbki gazu do analizatora chromatograficznego z próbnika stalowego.

Zarówno w przypadku użycia próbnika stalowego dwuzaworowego (tzw. próbnik przepływowy) jak i próbnika jednozaworowego (tzw. próbnik butlowy) należy wykonać kolejno poniższe czynności.

1. Połączyć próbnik z gazem do układu dozowania próbki analizatora chromatograficznego, opcjonalnie poprzez reduktor, w przypadku konieczności redukcji ciśnienia próbki do wymaganej wartości, oraz rotametr do pomiaru przepływu gazu z próbnika.
2. Otworzyć zawór na próbniku i na reduktorze oraz wyregulować ciśnienie do uzyskania wymaganego przepływu. W przypadku próbników dwuzaworowych drugi zawór pozostaje zawsze zamknięty.
3. W celu przepłukania wstępnego linii podawania próbki do analizatora przepuścić przez układ gaz z próbnika w ilości stanowiącej co najmniej pięciokrotną objętość całego układu dozowania.
4. Zamknąć zawór na reduktorze i odczekać do ustabilizowania się ciśnienia w układzie.

UWAGA 1: jeżeli układ podawania próbki gazu do analizatora chromatograficznego jest wyposażony opcjonalnie w rotametr przepływu, to po zamknięciu zaworu na reduktorze należy odczekać do całkowitego zaniku przepływu gazu w układzie. W przypadku braku rotametru przepływu w układzie podawania próbki do analizatora należy odczekać co najmniej 5s po zamknięciu zaworu odcinającego na linii.

UWAGA 2: alternatywną metodą wprowadzania próbki gazu do analizatora jest wprowadzanie w ciągłym przepływie próbki. W takim przypadku ppkt. d) nie jest wykonywany, ale zalecane jest aby zawsze zachowywać jednakowe strumienie przepływu próbki w układzie podawania próbki. Należy mieć na uwadze, że wprowadzanie próbki w przepływie powoduje większe zużycie próbki w całym cyklu analitycznym.

1. Rozpocząć przebieg analityczny.

5.2.5.2 Wprowadzanie próbki gazu do analizatora chromatograficznego z worków próbnikowych.

Należy wykonać kolejno poniższe czynności.

1. Połączyć próbnik z gazem do układu dozowania próbki analizatora chromatograficznego zawierającego pompkę do wymuszenia przepływu i rotametr do pomiaru przepływu gazu z próbnika.

UWAGA: alternatywą jest stosowanie zamknięcia wodnego na wylocie układu podawania próbki zamiast rotametru. W takim przypadku strumień przepływu próbki w układzie kontroluje się poprzez kontrolę ilości bąbelków gazu w naczynku zamknięcia wodnego w jednostce czasu. Zastosowanie zamknięcia wodnego zamiast rotametru jest z założenia mniej dokładne i mniej powtarzalne w odniesieniu do kontroli strumienia przepływu próbki w układzie.

1. Otworzyć zawór na próbniku, włączyć pompkę, wyregulować przepływ próbki za pomocą rotametru.
2. Przepuścić przez układ gaz z próbnika w ilości co najmniej pięciokrotnej objętości całego układu dozowania, w celu wstępnego przepłukania linii podawania próbki do analizatora.
3. Wyłączyć pompkę i odczekać do zaniku przepływu gazu w układzie w celu ustabilizowania się ciśnienia w układzie.
4. Zamknąć zawór próbnika.
5. Rozpocząć przebieg analityczny.

5.2.5.3 Wprowadzanie próbki gazu do analizatora chromatograficznego z próbnika z ruchomym tłokiem.

Należy wykonać kolejno wszystkie czynności jak w pkt. 5.2.5.1. Jeżeli ciśnienie gazu w komorze próbnika spadnie poniżej wartości, która zapewnia przepływ gazu do analizy w układzie podawania próbki zaleca się zwiększyć to ciśnienie za pomocą tłoka w próbniku. W tym, celu należy:

− zamknąć zawór wylotowy z próbnika

− zwiększyć ciśnienie w próbniku poprzez manualne wymuszenie pozycji tłoka

− zwiększyć ciśnienie w próbniku poprzez wymuszenie pozycji tłoka za pomocą gazu obojętnego (zalecany hel) wprowadzanego od przeciwnej strony tłoka względem gazu badanego.

# 6 Zakres analityczny

**6.1  Zakres analityczny dla chromatograficznych analizatorów procesowych**

Zakres jakościowo-ilościowy dla procesowych analizatorów chromatograficznych podano poniżej:

|  |  |
| --- | --- |
| siarkowodór (H2S)tlenosiarczek węgla (COS)metylotiol (MeSH) etylotiol (EtSH) *tert*-butylo-tiol (TBM)*di*-metylo-siarczek (DMS) *di*-etylo-siarczek (DES) |   |

Dopuszcza się aby sygnały i wyniki analityczne były rejestrowane i przedstawiane grupowo: siarkowodór, grupa tioli, siarka całkowita, w odniesieniu do siarki elementarnej. Współczynniki przeliczeniowe dotyczące zawartości siarki elementarnej dla poszczególnych związków siarki można wyznaczyć na podstawie danych zawartych w Załączniku A.

Zalecany próg oznaczalności dla każdego pojedynczo oznaczanego związku siarki jak i dla oznaczeń grupowych powinien wynosić nie więcej niż 2 ppm.

**6.2  Zakres analityczny dla chromatograficznych analizatorów laboratoryjnych**

Zakres analityczny dla laboratoryjnych analizatorów chromatograficznych, powinien spełniać podstawowe wymagania podane w pkt. 6.1 z rozszerzeniem jakościowym podanym poniżej.

|  |  |
| --- | --- |
| *izo*-propylo-tiol (iPrSH)*tert*-butylo-tiol (TBM)*n*-propylo-tiol (nPrSH)etylo-metylo-siarczek (EMS)*tetra*-hydrotiofen (THT)*di*-etylo-siarczek (DES)*di*-metylo-*di*-siarczek (DMDS)*di*-etylo-*di*-siarczek (DEDS)   |  |

Dopuszcza się aby sygnały i wyniki analityczne były rejestrowane i przedstawiane grupowo: siarkowodór, grupa tioli, siarka całkowita, w odniesieniu do siarki elementarnej. Współczynniki przeliczeniowe dotyczące zawartości siarki elementarnej dla poszczególnych związków siarki można wyznaczyć na podstawie danych zawartych w Załączniku A.

Zalecany próg oznaczalności dla każdego pojedynczo oznaczanego związku siarki, w zakresie podstawowym i rozszerzonym, jak i dla oznaczeń grupowych, powinien wynosić co najwyżej 2 ppm.

**6.3  Zakres analityczny dla metod innych niż chromatografia gazowa**

Zawartość związków siarki w paliwach gazowych może być oceniana metodami innymi niż chromatografia gazowa, także metodami nieinstrumentalnymi. Metoda taka, lub kombinacje tych metod, powinny dać odpowiedź odnośnie zawartości siarkowodoru, tioli i siarki całkowitej. Ilościowy zakres analityczny dla metod niechromatograficznych powinien być zgodny z pkt. 6.1 i 6.2 powyżej.

# 7 Metody oznaczania związków siarki

Zalecane jest, aby zawartość związków siarki w gazach ziemnych była oznaczana metodami chromatografii gazowej.

Dopuszcza się również stasowanie metod innych niż metoda chromatografii gazowej, w tym metod nieinstrumentalnych, opisanych w normach przedmiotowych podanych poniżej, które nie są przedmiotem niniejszego standardu.

PN-EN ISO 16960:2015-01 Gaz ziemny - Oznaczanie związków siarki - Oznaczanie całkowitej siarki metodą mikrokulometrii oksydacyjnej [6].

PN-EN ISO 6326-1:2010 Gaz ziemny - Oznaczanie związków siarki - Część 1: Wprowadzenie [7].

PN-EN ISO 6326-3:2005 Gaz ziemny - Oznaczanie związków siarki - Część 3: Oznaczanie siarkowodoru, siarki tiolowej i siarki w postaci tlenku siarczku węgla metodą potencjometryczną [8].

PN-EN ISO 6326-5:2005 Gaz ziemny - Oznaczanie związków siarki - Część 5: Metoda spalania Lingenera [9].

1. **Analizatory Procesowe**

Analizatory procesowe do analiz zawartości związków siarki w gazach ziemnych oparte są prawie wyłącznie na metodzie chromatografii gazowej ze specyficznymi detektorami płomieniowymi dla związków siarki – detektory FPD (ang. Flame Photometric Detector), dlatego ten rodzaj analizatora jest przedmiotem dalszych części niniejszego standardu. Z uwagi na fakt, że całkowity proces analityczny metodą procesową zachodzi w trybie automatycznym, opisanym szczegółowo w dokumentacji technicznej zestawu analizatora procesowego, dlatego przedmiotem pkt. 8 są jedynie odpowiednie wymagania i rekomendacje.

* 1. **Procesowe chromatografy gazowe z detektorami FPD**

W przypadku procesowych chromatografów gazowych wyposażonych w specyficzne dla związków siarki detektory FPD (Detektor Płomieniowo-Fotometryczny) oznaczane składniki, wypłukiwane (eluowane) z pojedynczej kolumny lub układu kolumn chromatograficznych, ulegają spaleniu w płomieniu detektora o ustalonych proporcach przepływu wodoru (paliwa) do powietrza (utleniacza). Podczas spalenia powstają cząsteczki zawierające wzbudzone atomy siarki, które przechodząc w stan podstawowy emitują kwant energii elektromagnetycznej o określonej długości fali elektromagnetycznej. Za pomocą filtra optycznego sygnał jest filtrowany, wzmacniany na fotopowielaczu i rejestrowany. Dla związków siarki stosowany jest filtr niebiesko-fioletowy przepuszczający promieniowanie o długości fali 393 nm.

Jedną z cech charakterystycznych dla detektorów FPD jest ich nieliniowa zależność odpowiedzi w stosunku do stężenia oznaczanych związków siarki, a dokładniej stężenia samej siarki elementarnej w tych związkach: pochodnych węglowodorowych, siarkowodoru, tlenosiarczku węgla, disiarczku węgla itp. Najczęściej zależność ta ma postać funkcji wykładniczej o wykładniku *n* wynoszącym od 1,7 od 2,2.

UWAGA 1: oprogramowanie sterujące współczesnych procesowych chromatografów gazowych jest na ogół dostosowane do matematycznej „linearyzacji” funkcji odpowiedzi detektorów FPD (z uwzględnieniem realnej wartości wykładnika funkcji odpowiedzi) aby możliwe było wykonywanie prawidłowych oznaczeń z zastosowaniem jednej wzorcowej mieszaniny gazowej.

UWAGA 2: aktualnie na rynku istnieją również detektory PFPD (ang. Pulse Flame Photometric Detector), które są odmianą specyficznego detektora FPD. Wszystkie informacje podane w niniejszym standardzie dotyczące specyficznego detektora FPD odnoszą się również do detektora PFPD.

* + 1. Zalecane aplikacje

Zalecaną aplikacją dla chromatograficznych analizatorów procesowych do oznaczania związków siarki w gazach ziemnych jest aplikacja, dla której możliwy jest rozdział siarkowodoru (H2S) i tlenosiarczku węgla (COS) a dla pozostałych związków siarki występuje jeden wspólny sygnał odpowiedzi (jeden wspólny „pik” chromatograficzny).

Dla gazów ziemnych, w których mogą wystąpić względnie wysokie stężenia określonych związków siarki, istotnych z analitycznego punktu widzenia, aplikację analityczną należy dobierać indywidualnie pod zamierzone cele – np. oznaczanie THT lub analizy gazów ziemnych ze złóż zasiarczonych po oczyszczaniu procesowym.

* + - 1. Punkt poboru próbki

Zgodnie z wymaganiami pkt. 4.2.1 standardu ST-IGG-0205:2015 [3].

* + - 1. Linia poboru próbki

Zgodnie z wymaganiami pkt. 4.2.2 standardu ST-IGG-0205:2015 [3].

Zaleca się stosowanie rurek z materiałów minimalizujących prawdopodobieństwo wystąpienia adsorpcji związków siarki na wewnętrznych powierzchniach linii poboru próbki lub ze stali nierdzewnej z wewnętrzna powierzchnią inhibitującą, np. z zastosowaniem pokryć typu: Siltek®, Sulfinert®, Silcosteel®[[2]](#footnote-2).

* + - 1. Moduł przygotowania próbki do analizy

Zgodnie z wymaganiami pkt. 4.2.3 standardu ST-IGG-0205:2015 [3].

Żaden z elementów modułu przygotowania próbki nie może wykazywać oddziaływania fizycznego lub chemicznego z analizowanymi składnikami, np. poprzez chemisorpcje adsorpcję lub absorpcję.

* + - 1. System gazów nośnych i paliwowych

Dla procesowego chromatografu gazowego z detektorem FPD należy zastosować odpowiedni gaz paliwowy (wodór), odpowiedni gaz utleniający (powietrze) i gazy nośne o poniższych specyfikacjach:

− wodór o stopniu czystości co najmniej 5.0

− powietrze syntetyczne stopniu czystości co najmniej 5.0

− azot lub hel, jako gazy nośne, o stopniu czystości co najmniej 5.0.

W celu zabezpieczenia przed wystąpieniem braku gazu paliowego oraz gazów nośnych zaleca się zastosowanie podwójnych butli wodoru, powietrza syntetycznego i gazu nośnego.

Zaleca się stosowanie odpowiednich modułów przygotowania gazów nośnych składających się z poniższych elementów:

− reduktorów ciśnienia gazu dla każdej butli

− modułu umożliwiającego przełączenie pustej butli na butlę pełną

− manometrów dla każdej butli z gazem umożliwiających odczyt ciśnienia gazu w butli jak i po redukcji za zaworem butlowym

− systemu odpowietrzania linii gazowych z upustem poza pomieszczenie, w którym ulokowane są butle z gazami.

Jako źródło gazów paliwowych może być wykorzystane źródło powietrza technologiczne z odpowiednim układem oczyszczającym, tzw. system „zero air”, oraz generator wodorowy, np. elektrolityczny.

* + - 1. Moduł analityczny procesowego chromatografu gazowego z detektorem FPD

Moduł analityczny procesowego chromatografu gazowego z detektorem FPD powinien umożliwić wykonanie analizy z uzyskaniem wyniku końcowego dla stężenia oznaczanego związku siarki w ustalonych jednostkach stężenia. Zalecana jednostką stężeniową jest [mg/m3][[3]](#footnote-3). Moduł analityczny powinien być zasilany z sieci elektroenergetycznej za pomocą urządzeń podtrzymujących zasilanie na wypadek wystąpienia zaników zasilania. Zaleca się aby moduł sterujący procesowego chromatografu gazowego był podłączony do układu telemetrycznego oraz posiadał wyjście komunikacyjne do podłączenia komputera z oprogramowaniem diagnostycznym.

Zestaw procesowego chromatografu gazowego powinien być wyposażony w co najmniej 3 wejścia (strumienie) gazu do analizy dla:

− gazu wzorcowego (kalibracyjnego)

− gazu badanego

− gazu kontrolnego - do celów kontrolnych analizatora procesowego.

* + - 1. Systemy detekcji gazów palnych

Zaleca się wyposażenie pomieszczeń w których zabudowywane są procesowe chromatografy gazowe i butle z gazami palnymi w systemy detekcji gazów metanowych. Butle z wodorem należy umieszczać na zewnątrz budynków w oznaczonych wiatach.

* + - 1. System odprowadzenia gazów chromatograficznych

Wszelkie gazy wychodzące z procesowego chromatografu gazowego w wyniku procesu analitycznego powinny być odprowadzane poza pomieszczenie, w którym umieszczony jest analizator.

* + - 1. System odprowadzenia kondensatu wodnego z przestrzeni detektorowej

W procesie spalania zachodzącym w przestrzeni detektorowej powstaje kondensat wodny, który należy odprowadzać. Zaleca się odprowadzanie kondensatu wodnego do oddzielnego naczynia.

* + 1. Dobór wzorcowej mieszaniny gazowej

W zależności od celu przeprowadzanych analiz zaleca się dobór wzorcowej mieszaniny gazowej wg poniższych zaleceń:

− dla analiz gazów ziemnych ze źródeł bezsiarkowych: siarkowodór 3-4 ppm, COS 2-3 ppm, merkaptan metylowy lub merkaptan etylowy 2-3 ppm, dimetylosulfid 2-3 ppm

− dla analiz gazów ziemnych ze źródeł siarkowych po oczyszczeniu, przed wprowadzeniem do sieci gazowej: siarkowodór 3-4 ppm, COS 2-3 ppm, inne związki siarki znane na podstawie wcześniejszych analiz i wcześniejszej wiedzy analitycznej, jednak nie mniej niż 2 ppm dla każdego ustalonego składnika.

Jako gaz dopełniający zaleca się stosowanie metanu z wyjątkiem gazów grup Ln i Lm, dla których zalecany jest azot.

* + 1. Wzorcowanie automatyczne

Zgodnie z wymaganiami pkt. 4.2.1 standardu ST-IGG-0205:2015 [3].

* 1. **Okresowa kontrola pomiarowo-analityczna analizatorów procesowych do analiz związków siarki**

8.2.1 Kontrola układu poboru próbki gazu do analizy

W ramach kontroli należy sprawdzić moduł poboru próbki, linię poboru próbki, oraz moduł przygotowania próbki na zgodność z wymaganiami pkt. 4.2 standardu ST-IGG-0205:2015 [3]. Zalecane jest aby dla analiz związków siarki linie przesyłania próbki były wykonane z materiałów wskazanych w punkcie 8.1.1.2.

Na bieżąco należy prowadzić czynności konserwacyjno-eksploatacyjne, w szczególności kontrolę szczelności całego układu od punktu poboru próbki do modułu analitycznego, zgodnie z wymaganiami producenta zestawu chromatograficznego lub odpowiedniej dokumentacji techniczno-ruchowej.

8.3.2 Kontrola zakresu jakościowego

Należy ocenić analityczny zakres jakościowy dla danego procesowego analizatora chromatograficznego z uwzględnieniem: zastosowanej aplikację analitycznej, uwzględnionych składniki w tabeli metodycznej i kalibracyjnej analizatora, oraz składników w zastosowanej wzorcowej mieszaninie gazowej.

8.3.3 Ocena parametrów wzorcowania automatycznego.

Ocenie podlegają poniższe elementy:

− dobór wzorcowej mieszaniny gazowej, wg punktu 8.1.2

− częstotliwość wykonywania wzorcowania automatycznego - ustala operator analizatora na podstawie jego obserwacji (kontroli) w dłuższym okresie czasu (co najmniej 3 miesiące) od momentu jego pierwszego uruchomienia; zalecana początkowa częstotliwość wzorcowania automatycznego powinna wynosić jeden raz na dobę; częstotliwość ta może być zmniejszona jeżeli wyniki sprawdzeń okresowych potwierdzają stabilność pracy analizatora w odniesieniu do współczynników odpowiedzi (patrz pkt. 4.5 niniejszego standardu) dla poszczególnych składników; zaleca się, aby minimalna częstotliwość wykonywania wzorcowania automatycznego była nie mniejsza niż raz na 7 dni.

− całkowita liczba przebiegów wzorcowych oraz liczba przebiegów wzorcowych do obliczania średnich wartości współczynników odpowiedzi i czasów retencji dla poszczególnych składników – zalecany układ 4/2.

− zakres zmian wartości współczynników odpowiedzi dla poszczególnych składników - należy wykonać wymuszone wzorcowanie, aby uzyskać raport analityczny generowany przez procesowy chromatograf gazowy po wzorcowaniu, lub posłużyć się ostatnim raportem z wykonanego wzorcowania automatycznego; względne zmiany wartości współczynników odpowiedzi, po prawidłowo wykonanym wzorcowaniu automatycznym, powinny spełniać kryteria:

*DEV RF = ((RF1-RF0)/RF0)\*100% < 10%* (1)

gdzie:

*RF0* – współczynnik odpowiedzi aktualny przed wzorcowaniem,

*RF1* – współczynnik odpowiedzi uzyskany po wzorcowaniu.

8.3.4 Poprawność odtwarzania wzorcowej mieszaniny gazowej.

Po ocenie prawidłowości wykonywania procedury wzorcowania automatycznego należy wykonać kontrolne analizy wzorcowej mieszaniny gazowej, co najmniej trzy, w celu oceny poprawności odtwarzania składników tej mieszaniny. Jako kryterium poprawności odtwarzania tych składników należy przyjąć warunek, wg którego dopuszczalna różnica *SW* odtworzenia stężeń poszczególnych składników dla zastosowanej mieszaniny wzorcowej opisana jest wzorem:

*(Xozn - Xwz) ≤ SW* (2)

gdzie:

*SW*  – oznacza 10% wartości stężenia wg certyfikatu

*Xozn*– wartość oznaczenia wg sprawdzanego procesowego chromatografu gazowego

*Xwz*– wartość uznana za prawdziwą (wg certyfikatu) wzorcowej mieszaniny gazowej

Jako kryterium powtarzalności należy przyjąć podwójne odchylenie standardowe średniej z minimum trzech wyników oznaczeń dla danego składnika. Wartość tak przyjętego kryterium nie powinna przekraczać 5% wartości stężenia tego składnika wg certyfikatu.

8.3.5. Powtarzalność i odtwarzalność oznaczeń stężeń składników wybranych mieszanin referencyjnych

Należy sprawdzić powtarzalność i odtwarzalność wybranych mieszanin referencyjnych. Zaleca się, w miarę możliwości, zastosowanie co najmniej jednej mieszaniny referencyjnej. W przypadku zastosowania tylko jednej mieszaniny referencyjnej powinna ona zawierać siarkowodór na poziomie 2,0-5,0 ppm (3,0-7,6 mg/m3) oraz opcjonalnie inne związki siarki na podobnym poziomie stężeń.

W ocenie powtarzalności i odtwarzalności stężeń mieszanin referencyjnych należy wykonać co najmniej trzy kolejne analizy danej mieszaniny i ocenę wyników prowadzić w odniesieniu do wartości średnich arytmetycznych.

Kryterium odtwarzalności oznaczanych stężeń poszczególnych składników dla danej mieszaniny referencyjnej powinno spełniać poniższy warunek.

*(Xozn - Xwz) ≤ S* (3)

gdzie:

*S*  – oznacza 20% wartości stężenia wg certyfikatu

*Xozn*– wartość oznaczenia wg sprawdzanego procesowego chromatografu gazowego

*Xwz*– wartość uznana za prawdziwą (wg certyfikatu) mieszaniny referencyjnej

W przypadku bardzo małych wartość stężeń, poniżej 2 ppm, różnica ta może wynosić 40%.

Jako kryterium powtarzalności należy przyjąć podwójne odchylenie standardowe średniej z minimum trzech wyników oznaczeń dla danego składnika. Wartość tak przyjętego kryterium nie powinna przekraczać 5% wartości stężenia tego składnika wg certyfikatu.

# 9 Analizatory laboratoryjne

**9.1  Chromatografy gazowe z selektywnymi detektorami**

9.1.1 Wprowadzenie

W warunkach laboratoryjnych stosuje się chromatografy gazowe wyposażone w specyficzne detektory dla związków siarki – głównie FPD lub PFPD, przy czym analizatory laboratoryjne nie są na ogół przystosowane do całkowicie automatycznego tryb pracy jak analizatory procesowe. W przypadku analiz laboratoryjnych możliwości analityczne są na ogół znacznie szersze ale czas analiz jest znacznie dłuższy w porównaniu do analiz metodą procesową i wszystkie etapy cyklu analitycznego, tj. od poboru próbki do uzyskania wyniku końcowego muszą być wykonane przez personel laboratorium. W dalszej części rozdz. 9 podano szczegóły i rekomendacje odnośnie poszczególnych etapów cyklu analitycznego w laboratoriach.

9.1.2 Dobór mieszaniny wzorcowej

Wzorcowe mieszaniny gazowe powinny spełniać co najmniej wymagania przedstawione w pkt. 8.1.2 niniejszego standardu.

W warunkach laboratoryjnych skład jakościowy wzorcowych mieszanin gazowych jest na ogół szerszy niż w warunkach analiz procesowych (większa ilość składników). Finalny skład ilościowy we wzorcowych mieszaninach gazowych musi być ustalony przez personel analityczny laboratorium na podstawie rodzaju analizowanych gazów ziemnych oraz na podstawie wcześniejszych doświadczeń personelu z danym materiałem analitycznym.

Wzorcowe mieszaniny gazowe powinny być mieszaninami certyfikowanymi i spełniać wymagania zawarte w pkt. 4.4.3 standardu ST-IGG-0205:2015 [3].

UWAGA 1: w przypadku wzorcowych mieszanin gazowych zawierających związki siarki okres gwarantowanej stabilności danej mieszaniny jest na ogół krótszych dla mieszanin zawierających większą ilość składników w odniesieniu do mieszanin zawierających mniejszą ilość składników; z tego powodu powszechną praktyką jest aby stosować kilka różnych jakościowo mieszanin wzorcowych zawierających niewielką ilość składników w każdej z nich i cykl wzorcowania przeprowadzać z wykorzystaniem kilku mieszanin wzorcowych.

UWAGA 2: w warunkach laboratoryjnych ilościowy zakres analityczny jest na ogół szerszy niż w przypadku analiz procesowych dlatego powszechną praktyką jest stosowanie kilku wzorcowych mieszanin gazowych różniących się zakresem stężeń poszczególnych składników (różny zakres ilościowy) a nie różniących się zakresem jakościowym.

UWAGA 3: ponieważ w praktyce niemożliwe jest uwzględnienie we wzorcowych mieszaninach gazowych wszystkich możliwych składników siarki jakie mogą teoretycznie wystąpić w gazach ziemnych, dlatego dopuszcza się możliwość wykonania wzorcowania chromatografu gazowego dla niektórych związków siarki metodą wzorca przypisanego opisanej w pkt. 9.1.3.3 niniejszego standardu; wzorcowanie metodą wzorca wewnętrznego można wykonać zarówno dla analizatorów laboratoryjnych jak i procesowych; należy jednak mieć świadomość, że współczynnik odpowiedzi dla składnika oznaczanego metodą wzorca wewnętrznego w przypadku analizatorów procesowych operator musi ustawić manualnie.

9.1.3 Sposób wykonania wzorcowania

Podczas wzorcowania dla oznaczanych składników znajdujących się w mieszaninie wzorcowej ustalana jest zależność pomiędzy znanym stężeniem składnika (*Ci*), a odpowiadającą mu wielkością sygnału analitycznego (*Ai*). W tym celu należy wykonać, co najmniej trzy powtarzalne oznaczenia składników wzorcowej mieszaniny gazowej i dla każdego składnika wyznaczyć średnią (arytmetyczną) wartość sygnału analitycznego *Ai*, oraz zweryfikować poprawną wartość czasu retencji i okna retencji.

UWAGA 1: wg [10] wszystkie związki zawierające jeden atom siarki w cząsteczce powinny mieć podobne wartości sygnałów analitycznych i różnić się o nie więcej niż 10% od wartości sygnału analitycznego dla dimetylo-siarczku.

Powszechnie stosowane do oznaczeń związków siarki w paliwie gazowym selektywne detektory (np. FPD – ang. Flame Photometric Detector , PFPD – ang. Pulse Flame Photometric Detector) charakteryzują się nieliniową odpowiedzią sygnału analitycznego w stosunku do oznaczanego związku siarki, co opisuje się wzorem (4) lub (4a) [10]:

$A=kC^{n}$ (4)

lub

$A=k(mC)^{n}$ (4a)

gdzie:

*Ai* – wartość sygnału odpowiedzi detektora dla danego składnika,

*k*  – stała detektora,

*Ci* – wartość stężenia danego składnika (stężenie masowe lub molowe),

*n*  – wykładnik potęgi (najczęściej n ⊂ (1,7-2,2)),

*m* – liczba atomów siarki w cząsteczce oznaczanego składnika.

UWAGA 2: w zależności od jednostek w jakich wyrażone jest stężenie danego związku siarki zmienia się wartość i jednostka stałej detektora *k*.

UWAGA 3: zarówno stała detektora *k* jak i wykładnik potęgowy *n* we wzorach (4) lub (4a) są wielkościami charakterystycznymi dla rodzaju detektora i stopnia jego zestarzenia. Parametry te ulegają zmianie w dłuższym okresie czasu dlatego powinny być okresowo weryfikowane.

Z uwagi na różne rozwiązanie hardwareowe i softwarowe stosowane przez producentów analizatorów chromatograficznych, wzorcowanie analizatora powinno być wykonane wg jednej, odpowiednio dobranej do posiadanego zestawu analitycznego, metodyki wzorcowania – zob. 9.1.3.1 i 9.1.3.2).

9.1.3.1 Wzorcowanie przy nieliniowej odpowiedzi detektora (brak układu linearyzującego).

Wzorcowanie, przy braku możliwości wymuszenia w oprogramowaniu sterującym analizatora chromatograficznego obliczenia wartości pierwiastka kwadratowego z wartości pola powierzchni sygnału analitycznego, można wykonać zgodnie z trzema poniższymi sposobami (A-C).

1. Realne wzorcowanie wielopunktowe z zastosowaniem co najmniej dwóch wzorcowych mieszanin gazowych, w których każdy ze składników jest na różnym poziomie stężenia. Dla rutynowych oznaczeń w bezsiarkowym gazie grupy E, przy użyciu tylko dwóch mieszanin wzorcowych, zaleca się zastosowanie następujących poziomów stężeń: 2 i 5 ppm dla siarkowodoru oraz 2 i 6 ppm dla pozostałych oznaczanych związków siarki. Uzyskane przy wzorcowaniu wartości sygnałów analitycznych *Ai* i odpowiadających im stężeń *Ci* należy wprowadzić do tablicy kalibracyjnej analizatora chromatograficznego i wybrać odpowiedną funkcję opisującą krzywą analityczną *Ai= kCin* (gdzie n ⊂ (1,7-2,2)).

UWAGA 4: przy zastosowaniu sposobu wzorcowania typu A wyznacza się zarówno stałą detektora *k* jak i potęgę *n*. Szczegóły postępowania przy wyznaczaniu potęgi *n* podano w normie [10].

1. Wzorcowanie wielopunktowe z użyciem jednej mieszaniny wzorcowej i zastosowaniem zmiennego podziału próbki – tzw. splitu. Jeżeli chromatograf gazowy jest wyposażony w układ wprowadzania próbki typu split-splitless to zmianę ilości wprowadzanej próbki do analizatora można uzyskać poprzez zmianę stosunku podziału próbki (splitu). W takim przypadku poszczególne stężenia odniesienia dla danego składnika należy obliczyć za pomocą wzoru:

$C\_{obl}=C\_{GW}\frac{(S\_{B}+1)}{(S\_{Z}+1)}$ (5)

gdzie:

*Ci,obl* – stężenie składnika *i* obliczone ze zmienną wartością splitu (*SZ*),

*Ci,GW* – stężenie składnika *i* w mieszaninie wzorcowej,

*SB*     – wartość bazowego splitu (np 1:10) używana stale w rutynowych analizach,

*SZ*     – wartość zmienna splitu.

Zmianę splitu należy wykonać co najmniej dwukrotnie. Uzyskane przy wzorcowaniu wartości sygnałów analitycznych *Ai* i odpowiadających im stężeń *Ci,obl* należy wprowadzić do tablicy kalibracyjnej analizatora chromatograficznego i wybrać odpowiedną funkcję opisującą krzywą analityczną *Ai= kCi,obl n* ((4) lub (4a)), gdzie n ⊂ (1,7-2,2). W przypadku, gdy dany składnik zawiera więcej niż jeden atom siarki w cząsteczce należy stosować wzór (4a).

UWAGA 5: przy zastosowaniu sposobu wzorcowania typu B wyznacza się zarówno stałą detektora *k* jak i potęgę *n*. Szczegóły postępowania przy wyznaczaniu potęgi *n* podano w normie [10]. Sposób wzorcowania typu B można stosować po wcześniejszej walidacji działania układu split-splitless.

Uzyskane przy wzorcowaniu wartości sygnałów analitycznych i odpowiadających im stężeń dla wszystkich punktów wzorcowania należy wprowadzić do tablicy kalibracyjnej analizatora chromatograficznego i wybrać odpowiedną funkcję opisującą krzywą analityczną *Ai= kCin* (gdzie n ⊂ (1,7-2,2)).

1. Zastosowanie wzorcowania wielopunktowego z wykorzystaniem jednej rzeczywistej mieszaniny wzorcowej i wirtualnych punktów wzorcowania.

Niniejszy sposób wzorcowania jest możliwy do zastosowania jedynie w przypadku gdy znany jest wykładnik potęgi *n* (wzory (4) lub (4a)), no podstawie wcześniejszych badań lub procedury walidacyjnej układu analitycznego.

Należy wykonać wzorcowanie jednopunktowe otrzymując wartość sygnału analitycznego *Ai* dla tego punktu, odpowiadającego danemu stężeniu *Ci* składnika *i* we wzorcowej mieszaninie gazowej. Następnie należy obliczyć wartości punktów wirtualnych *Ai,wirt* i *Ci,wirt*, wg wzoru (6):

$A\_{i,wirt}=\left(\frac{C\_{i,wirt}}{C\_{i}}\right)^{n}$(6)

gdzie:

*Ci*     – stężenia danego składnika w rzeczywistej mieszaninie wzorcowej,

*Ai*– średnia wartość sygnału analitycznego składnika *i* w mieszaninie wzorcowej,

*Ci,wirt* – przyjęte wirtualne stężenie składnika *i*,

*Ai,wirt* – obliczona wirtualna wartość sygnału analitycznego dla składnika *i*.

Zalecane jest obliczanie parametrów wirtualnych dla co najmniej dwóch punktów wirtualnych wzorcowania. Uzyskane przy wzorcowaniu wartości sygnałów analitycznych i odpowiadających im stężeń dla wszystkich punktów wzorcowania należy wprowadzić do tablicy kalibracyjnej analizatora chromatograficznego przy zachowaniu znanej wartości wykładnika potęgowego funkcji analitycznej.

Do ustalania właściwych parametrów wzorcowania wykonanego wg sposobu A, B lub C można stosować zewnętrzne arkusze kalkulacyjne, które należy przed rutynowym stosowaniem poddać procedurze walidacyjnej i zabezpieczyć przed dokonaniem zmian formuł obliczeniowych przez działania przypadkowe lub osoby postronne.

9.1.3.2 Wzorcowanie przy liniowej odpowiedzi detektora (z linearyzacją odpowiedzi)

Wzorcowanie analizatorów z linearyzacją wartości sygnału odpowiedzi.

Niektóre aplikacje analityczne dla chromatograficznych analizatorów gazowych, np. z detektorami specyficznymi typu FPD lub PFPD, umożliwiają linearyzację sygnału odpowiedzi detektora w funkcji stężenia oznaczanych związków siarki. Zwykle w takich sytuacjach przyjmuje się ustaloną postać równania analitycznego, w którym wykładnik potęgi stężeniowej ustala się najczęściej jako 2:

$A\_{i,a}=k\_{i,a}C\_{i,a}^{2}$(7)

gdzie znaczenie poszczególnych symboli jest analogiczne jak we wzorze (4). W takim przypadku wzorcowanie polega na wyznaczeniu średniej wartości sygnału analitycznego (sygnału odpowiedzi detektora) dla danego składnika wzorcowej mieszaniny gazowej. Wyniki analityczne, zarówno przy wzorcowaniu jak i przy rutynowych analizach uzyskiwane są jako:

$C\_{i}=\sqrt{\frac{A\_{i}}{k\_{i,a}}}$(8)

gdzie *Ci* jest oznaczonym stężeniem składnika *i* a pozostałe symbole jak we wzorach (4) i (4a).

W zależności od danej aplikacji analitycznej lub od danego zestawu analitycznego procedura obliczania pierwiastka ze średniej wartości sygnału odpowiedzi detektora może być wykonana automatycznie lub manualnie przez operatora analitycznego i dopiero po obliczeniu wprowadzona do programu sterującego jako jeden z parametrów wzorcowania.

9.1.3.3 Wzorcowanie metodą wzorca przypisanego

Jeżeli znany jest czas retencji dla określonego związku siarki, który nie jest reprezentowany we wzorcowych mieszaninach gazowych dostępnych w danym laboratorium, to oznaczenie tego związku jest możliwe po wcześniejszym wywzorcowaniu analizatora metodą wzorca przypisanego. Metoda ta polega na stałym przypisaniu wartości sygnału odpowiedzi analizatora dla takiego składnika, która jest identyczna jak wartość sygnału odpowiedzi urządzenia dla innego ustalonego składnika, dla którego wykonano wzorcowanie wg jednej z metod opisanych w powyższych podpunktach pkt. 9.1.3.

W metodzie wzorca przypisanego zaleca się, aby w miarę możliwości, przypisywać wartości sygnałów odpowiedzi pomiędzy składnikami tych samych grup związków, tzn. merkaptan dla merkaptanu, siarczek dla siarczku i disiarczek dla disiarczku. Wartość sygnału odpowiedzi dla siarkowodoru może być przypisana do tlenosiarczku węgla i merkaptanu metylowego.

Szacuje się, że błąd oznaczenia danego związku siarki oznaczonego metodą wzorca przypisanego nie powinien przekraczać 10%.

Metoda wzorca wewnętrznego może być stosowana zarówno dla analizatorów laboratoryjnych jak i procesowych.

**9.2. Chromatografy gazowe z zastosowaniem detektora cieplno-przewodnościowego (TCD)**

9.2.1. Wprowadzenie.

Detektor TCD jest uniwersalnym detektorem stężeniowym. W analityce związków siarki w paliwach gazowych może być stosowany przy wyższych zawartościach tych związków, tzn. co najmniej 50 ppm. Zwykle detektor ten jest stosowany do oznaczeń zawartości siarkowodoru w gazach surowych przed ich oczyszczeniem i wprowadzeniem do sieci.

9.2.2. Dobór mieszaniny wzorcowej.

Zgodnie z pkt 9.1.2 niniejszego standardu.

9.1.3. Wzorcowanie jednopuktowe i wielopunktowe

Zgodnie z pkt 4.3 standardu ST-IGG-0206:2015 .

**9.3 Analiza próbki**

W laboratoriach stacjonarnych zaleca się wykonanie co najmniej trzech przebiegów analitycznych, oraz odrzucenie wyniku oznaczenia z pierwszego przebiegu. Wartość stężenia oznaczonego związku siarki należy podać jako wartość średnią obliczoną ze wszystkich pozostałych przebiegów analitycznych.

W przypadku analizatorów procesowych wartość referencyjna oznaczeń powinna być prezentowana jako średnia godzinowa lub dobowa ze wszystkich przebiegów analitycznych w danym interwale czasowym.

**9.4 Prezentacja wyniku końcowego**

Wynik końcowy należy prezentować w postaci:

 (9)

gdzie:

*Cj* – stężenie składnika „*j*”,

*xsr,j*– oznaczone stężenie składnika „*j*” - średnia z pojedynczych oznaczeń,

*Uj*  – niepewność oznaczonego stężenia składnika „*j*” (zob. pkt 9.5).

Stężenie oznaczonego składnika można prezentować jak poniżej.

1. Jako ułamek molowy lub procent molowy danego związku siarki,
2. Jako ułamek molowy lub procent molowy siarki elementarnej w danym związku:

 (10)

gdzie:

*l*     – oznacza liczbę atomów siarki w cząsteczce danego związku,

*xmol*– ułamek molowy lub procent molowy danego związku.

1. Jako ułamek objętościowy lub procent objętościowy danego związku siarki,
2. Jako ułamek objętościowy lub procent objętościowy siarki elementarnej w danym związku:

 (11)

gdzie:

*l*     – oznacza liczbę atomów siarki w cząsteczce danego związku,

*xvol*– ułamek objętościowy lub procent objętościowy danego związku.

1. Jako zawartość masową danego związku siarki [mg/m3] w odniesieniu do jednostki objętości.

UWAGA 1: jako jednostkę objętości przyjmuje się 1m3 w warunkach normalnych [11].

1. Jako zawartość masową siarki elementarnej [mg/m3] w odniesieniu do jednostki objętości:

 (12)

gdzie:

*m*   – oznacza zawartość masową danego związku siarki w odniesieniu do jednostki objętości,

*M*– masa molowa danego związku siarki (zob. Załącznik A),

*MS*– sumaryczna masa atomowa siarki w danym związku siarki (dla cząsteczek z jednym atomem

        siarki *MS*= 32,07 g/mol [12]).

1. W częściach na milion masowy (ppmm) lub objętościowy (ppmv).

UWAGA 2: dla zawartości związków siarki w gazach do 100 mg/m3 w przybliżeniu przyjmuje się liczbowo jednakową zawartość związków siarki wyrażaną w [ppmm] i [ppmv].

UWAGA 3: w częściach na milion można wyrażać odpowiednio zawartość związku siarki lub zawartość w odniesieniu do siarki elementarnej. Pomocnym może być wzór przeliczeniowy:

$X\_{ppmm(ppmv)}=\frac{m[{mg}/{m^{3}}]}{22,4}$ (13)

gdzie *Xppmm* lub analogicznie *Xppmv* oznacza wartość stężenia wyrażoną w częściach na milion a 22,4 oznacza przybliżoną objętość (w [dm3]) jednego mola gazu w warunkach normalnych.

**9.5 Szacowanie niepewności**

W oznaczaniu zawartości związków siarki w gazach ziemnych występują poniższe źródła niepewności wyniku końcowego.

1. Niepewność związana z metodą poboru próbki, w tym przede wszystkim wpływ: rodzaju i czystości próbników, sposobu transportu i przechowywania próbek. Przy konsekwentnym stosowaniu zasad podanych w pkt. 5.2.1 - 5.2.4 niniejszego standardu można uznać, że te składowe niepewności są nieistotne (*u1*→0).

UWAGA 1: jeżeli w wyniku przeprowadzonej procedury walidacyjnej zostanie wykazane, że powyższa składowa niepewności nie jest co do wartości „zerowa”, to przy szacowaniu niepewności całkowitej oznaczenia należy przyjąć wartość składowej *u1* zgodnie z procedurą walidacyjną.

1. Niepewność związana z metodą wprowadzania próbki do analizatora - przy konsekwentnym stosowaniu zasad podanych w pkt. 5.2.5 niniejszego standardu, oraz przy założeniu, że analizy wykonuje doświadczony personel laboratorium, to można uznać, że ta składowa niepewności jest nieistotna (*u2*→0).

UWAGA 2: jeżeli w wyniku przeprowadzonej procedury walidacyjnej zostanie wykazane, że powyższa składowa niepewności nie jest co do wartości „zerowa”, to przy szacowaniu niepewności całkowitej oznaczenia należy przyjąć wartość składowej *u2* zgodnie z procedurą walidacyjną.

1. Niepewność wzorcowych mieszanin gazowych – wg certyfikatu (*u3*). Przy konsekwentnym przestrzeganiu zasad postepowania z wzorcową mieszaniną gazową określonych przez jej producenta oraz wytyczne tzw. dobrej praktyki laboratoryjnej (GLP), można uznać, że ta składowa niepewności jest stała podczas całego dopuszczalnego okresu czasu do użytkowania tej mieszaniny określonego przez producenta.
2. Niepewność związana z powtarzalnością metody oznaczania związana z szeregiem czynników stanowiących warunki otoczenia i właściwości techniczne samego analizatora (*u4*). Miarą tego składnika niepewności jest odchylenie standardowe:

 (14)

gdzie:

*xi* – wynik pojedynczego oznaczenia,

*xsr* – średnia z oznaczeń,

*n* – liczba niezależnych oznaczeń (tożsama z liczbą przyjętych przebiegów analitycznych)

1. Niepewność związana z ustaleniem krzywej wzorcowania można uznać za pomijalną, jeżeli ustalono wykładnik potęgi *n* we wzorze (1) lub (1), np. wg metod opisanych w pkt. 9.1.3.1 niniejszego standardu.

Niepewność końcową wyniku oznaczenia należy przedstawić jako niepewność rozszerzoną:

 (15)

gdzie:

*ui* – dana składowa niepewności,

*k*  – współczynnik rozszerzenia (należy przyjąć *k*= 2,8).

UWAGA 3: zwykle z powodów praktycznych, w oznaczeniach zawartości związków siarki w laboratoriach wykonuje się ograniczoną liczbę przebiegów analitycznych (zwykle *n*<5), dlatego jako współczynnik rozszerzenia przyjmuje się wartość *k*=2,8 (wg zaleceń uproszczonego rozkładu *t*-Studenta). Przy większej liczbie przebiegów analitycznych *n≥*10 np. dla analizatora procesowego) można przyjąć *k*=2 (wg zaleceń dla uproszczonego rozkładu normalnego).

Wartość niepewności oznaczenia danego związku siarki za pomocą procesowego chromatografu gazowego należy oszacować podczas procedury walidacyjnej analizatora z uwzględnieniem wpływu wszystkich czynników 1)-4) powyżej.

# Załącznik A (informacyjny)

Tablica A1. Zestawienie przykładowych związków siarki, które mogą występować w surowych gazach ziemnych (na podstawie pozycji bibliograficznej [12]).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Nazwa składnika** | **Masa molowa [g/mol]** | **Zawartość siarki [%]** |
| siarkowodór (H2S) | 34,08 | 94,09 |
| tlenosiarczek węgla (COS) | 60,08 | 53,37 |
| metylotiol (MeSH) | 48,11 | 66,65 |
| etylotiol (EtSH) | 62,13 | 51,61 |
| *di*-metylo siarczek (DMS) | 62,13 | 51,61 |
| *izo*-propylo-tiol (iPrSH) | 76,16 | 42,10 |
| *tert*-butylo-tiol (TBM) | 90,19 | 35,55 |
| *n*-propylo-tiol (nPrSH) | 76,16 | 42,10 |
| etylo-metylo-siarczek (EMS) | 76,16 | 42,10 |
| *tetra*-hydrotiofen (THT) | 88,19 | 36,37 |
| *di*-etylo-siarczek (DES) | 90,19 | 35,55 |
| *di*-metylo-*di*-siarczek (DMDS) | 94,20 | 68,08 |
| *di*-etylo-*di*-siarczek (DEDS) | 122,25 | 52,46 |

# Załącznik B (informacyjny)

**WYKAZ SKRÓTÓW**

|  |  |
| --- | --- |
| FEPFPDPFPFppmppmmppmvPVDF | ang. Fluorinated Ethylene-Propylene (copolymer) (pol. fluorowany (kopolimer) etylenowo-propylenowy)ang. Flame Photometric Detectorang. Pulse Flame Photometric Detectorang. Parts Per Million (ogólnie)ang. Parts Per Million (w odniesieniu do masy)ang. Parts Per Million (w odniesieniu do objętości)ang. Polivinylidene Fluoride (pol. polifluorek winylidenu) |

# Załącznik C (informacyjny)

**BIBLIOGRAFIA**

 [1] Słownik chemii analitycznej, WNT, Warszawa 1984.

 [2] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dn. 2 lipca 2010r. w sprawie szczegółowych warunków  funkcjonowania systemu gazowego (tekst jednolity Dz. U. z 2014 r. poz.1059, z późniejszymi  zmianami: Dz.U z 2017r., Poz. 150).

[3] Standard techniczny Izby Gospodarczej Gazownictwa ST-IGG 0205:2015 – Ocena jakości gazów ziemnych – Część 1: Chromatografy gazowe procesowe do analizy składu gazu ziemnego.

 [4] PN-EN ISO 10715 – Gaz ziemny – Wytyczne pobierania próbek.

[5] ST-IGG 0705:2015 Nawanianie paliw gazowych. Metody oznaczania zawartości tetrahydrotiofenu (THT).

 [6] PN-EN ISO 16960:2015-01 Gaz ziemny - Oznaczanie związków siarki - Oznaczanie całkowitej siarki metodą mikrokulometrii oksydacyjnej.

 [7] PN-EN ISO 6326-1:2010 Gaz ziemny - Oznaczanie związków siarki - Część 1: Wprowadzenie.

 [8] PN-EN ISO 6326-3:2005 Gaz ziemny - Oznaczanie związków siarki - Część 3: Oznaczanie siarkowodoru, siarki tiolowej i siarki w postaci tlenku siarczku węgla metodą potencjometryczną.

 [9] PN-EN ISO 6326-5:2005 Gaz ziemny - Oznaczanie związków siarki - Część 5: Metoda spalania Lingenera.

[10] PN-EN ISO 19739:2010 gaz ziemny – oznaczanie związków siarki metoda chromatografii gazowej.

[11]  PN-EN ISO 13443:2008 – Gaz ziemny – Standardowe warunki odniesienia.

[12]  ASTM D 6228-98 (reapproved 2003) – Standard test method for determination of sulfur compounds in natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and flame photometric detection.

1. Zastrzeżone nazwy handlowe podane jedynie w celach informacyjnych. [↑](#footnote-ref-1)
2. Zastrzeżone nazwy handlowe podane jedynie w celach informacyjnych. [↑](#footnote-ref-2)
3. Dla warunków odniesienia t1=0°C/101,325kPa. [↑](#footnote-ref-3)