

Grzegorz Rostonek

*Polskie Górnictwo Naftowe i Gazownictwo SA*

*Oddział Centralne Laboratorium Pomiarowo-Badawcze*

## Kierunki rozwoju standardów technicznych IGG w obszarze analityki paliw gazowych metodą chromatografii gazowej

W niniejszym artykule przedstawiono istotne zalety stworzonych standardów IGG dotyczących oceny jakości gazów ziemnych metodą chromatografii gazowej. Wskazano na różnice pomiędzy standardami IGG i powszechnie uznanymi normami międzynarodowymi, głównie ISO. Przedstawiono również dalsze kierunki rozwoju standardów IGG w zakresie oceny jakości gazów ziemnych.

Słowa kluczowe: standaryzacja, analityka gazu ziemnego, jakość gazu ziemnego, chromatografia gazowa.

### Trends in the development of technical IGG (Polish Chamber of Natural Gas Industry) standards related to the analysis of gas fuels by gas chromatography method

This article presents significant advantages of IGG standards created for the assessment of the quality of natural gases by gas chromatography. The differences between the IGG standards and universally recognized international standards, especially ISO are highlighted. It also presents future directions of development of the IGG standards in evaluating the quality of natural gases.

Key words: standardization, natural gas analysis, natural gas quality, gas chromatography.

### Wstęp

Podstawową metodą analityczną stosowaną do oceny jakości gazów ziemnych jest metoda chromatografii gazowej. W ogólności metoda ta nie jest ściśle przeznaczona do analiz substancji gazowych, ale do analiz wszystkich substancji, które bez rozkładu chemicznego mogą zostać przetworzone w formę gazową z innych stanów skupienia. Paliwa gazowe nie wymagają takiego przetworzenia, ponieważ ich podstawowym stanem skupienia jest faza gazowa w bardzo szerokich zakresach ciśnień i temperatur. W związku z tym są powszechnie analizowane metodą chromatografii gazowej.

Chromatografia gazowa jako metoda analityczna jest znana i stosowana od co najmniej kilkudziesięciu lat. Próby standaryzacji różnorodnych aplikacji analitycznych dla chromatografii gazowej w odniesieniu do analityki paliw gazowych

nastąpiły jednak dopiero w latach osiemdziesiątych ubiegłego wieku. Określone i bardzo konkretne zalecenia dotyczące istotnych elementów procesu analitycznego metodą chromatografii gazowej zostały bardzo szczegółowo opisane w postaci norm międzynarodowych i wciąż podlegają okresowym nowelizacjom. Dotychczasowa standaryzacja światowa dotyczyła takich elementów metody chromatograficznej jak:

- dobór kolumn chromatograficznych i ich wypełnień – seria norm ISO 6974 cz. 3–6 [10–13],
- dobór detektorów [10–13],
- ustalanie programów przepływowych [10–13],
- ustalanie metod oceny statystycznej wyników pośrednich i metod uzyskiwania wyniku końcowego [8, 9],
- algorytmy obliczeniowe wartości parametrów fizykochemicznych gazu na podstawie jego składu chemicznego,

np. wartości kaloryczne i gęstości [14] czy współczynniki ściśliwości [5–7],

- metody nadzoru wyposażenia analitycznego [4].

W niniejszym artykule takie pojęcia jak: standaryzacja analityczna, normalizacja, standard, norma należy rozumieć zgodnie z poniższymi wyjaśnieniami.

*Standaryzacja analityczna* – proces mający na celu ustalenie szczegółów technicznych metody analitycznej, w tym przypadku chromatografii gazowej.

*Normalizacja* – proces tworzenia normy jako dokumentu.

*Standard techniczny* – dokument opisujący szczegóły danego procesu, w tym przypadku procesu oceny jakości gazu ziemnego metodą chromatografii gazowej. W przeciwieństwie do „normy”, która ma charakter dokumentu odniesienia o charakterze narodowym lub międzynarodowym i została wydana przez wyznaczone do tego celu instytucje, „standardy” wydawane są przez firmy, instytuty, stowarzyszenia itp., których działalność dotyczy określonych branż i dla których tworzenie tego typu dokumentów nie jest na ogół działalnością podstawową.

Szeroko pojęte konkretne zalecenia analityczne odnoszące się do paliw gazowych w Europie i na świecie oparte są przede wszystkim na normach ISO (International Organization for Standardization), ale także na innych dokumentach o charakterze dokumentów referencyjnych, którymi są np.: standardy ASTM (American Society for Testing and Materials), opracowania AGA (American Gas Association), GPA (Gas Processors Association), DVGW (Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches), SVGW (Schweizerische Verein des Gas- und Wasserfaches) czy ostatnio ST-IGG i wiele innych. Często jest tak, że sprawdzone rozwiązania standardowe jednej organizacji są przyjmowane jako normy i/lub standardy innych organizacji (np. ISO). Standaryzacja rozwiązań analitycznych dotyczy zarówno laboratoriów stacjonarnych, jak i powszechnie stosowanych chromatograficznych analizatorów procesowych, czyli tzw. analizatorów on-line.

Niewątpliwą zaletą wszelkiej standaryzacji jest dążenie do porządkowania i ujednolicenia poszczególnych elementów procesu analitycznego. Problemy pojawiają się jednak wtedy, gdy ogólny rozwój techniki wyprzedza rozwiązania już ujęte w procesie standaryzacji, co występuje prawie zawsze. Kolejny problem powstaje, gdy przyjęte rozwiązania i już opisywane w określonych normach lub innych uzna-

nych dokumentach odniesienia są niejednoznaczne lub nawet wykluczające się. Taką sytuację obserwuje się m.in. w przypadku serii norm ISO 6974 cz. 3, 4 i 6 [10, 11, 13], w których w zależności od różnych aplikacji chromatograficznych, różniących się rodzajem i liczbą kolumn chromatograficznych, ustalono m.in. różne wymagania dla powtarzalności i odtwarzalności analiz, natomiast w najnowszym wydaniu normy ISO 6974 cz. 5 [12] nawet całkowicie zrezygnowano z podawania oczekiwanych wartości powtarzalności i odtwarzalności wyników analiz. Z punktu widzenia konieczności oceny jakości gazu uzależnienie wymagań jakościowych od szczegółów wyposażenia analizatora wydaje się niewłaściwe. Odrębnym zagadnieniem pozostaje fakt, że analizatory mogą posiadać zupełnie nowe aplikacje analityczne, niezgodne z jakimkolwiek standardem, ale nadające się do oceny jakości paliw gazowych. Sytuacja taka jest bardzo typowa dla większości współczesnych procesowych chromatografów gazowych. Teoretycznie niestandardowość ich aplikacji analitycznych, wynikająca z rozwoju metod i technik analitycznych, może powodować brak jednoznacznie określonych parametrów liczbowych – współczynników kryterialnych – do oceny poprawności ich pracy.

Równie istotnym problemem są sytuacje, gdy dokumenty normatywne i standardy nie odnoszą się zupełnie do niektórych ważnych aspektów dotyczących przygotowania stanowisk chromatograficznych do rutynowych analiz. Do takich aspektów, nieprzedstawianych dotychczas w sposób szczegółowy w powszechnie uznanych międzynarodowych normach przedmiotowych, można było zaliczyć:

- niejednoznaczność ocenę poprawności rozdzielności sygnałów analitycznych,
- niejasne kryteria doboru wzorcowych mieszanin gazowych,
- nieszczegółowe metody i kryteria poprawności wzorcowań analizatorów chromatograficznych,
- brak szczegółowych wytycznych odnośnie do metod nadzoru poprawności analitycznej chromatografów gazowych,
- brak podstawowych wymagań komunikacyjnych dla chromatografów gazowych z urządzeniami peryferyjnymi i systemami nadrzędnymi – dotyczy procesowych chromatografów gazowych.

Opracowywane w ramach KST (Komitetu Standardów Technicznych) dwa standardy ST-IGG-0205 i ST-IGG-0206 miały na celu m.in. likwidację powyższych niejasności.

### Standardy IGG dotyczące analiz chemicznych paliw gazowych

Potrzeba stworzenia odrębnych standardów Izby Gospodarczej Gazownictwa dotyczących analizatorów chromatograficznych wykorzystywanych do oceny jakości gazów ziemnych wynikała z dwóch powodów:

- 1) braku jednoznacznych zaleceń i rozwiązań wielu aspektów analitycznych w powszechnie stosowanych i uznanych normach przedmiotowych – głównie normach ISO,
- 2) specyfiki gazownictwa w Polsce, polegającej na występo-

waniu kilku rodzajów gazów ziemnych (E i L), dla których nie można było stosować jednakowych wymagań zawartych w uznanych normach przedmiotowych – głównie normach ISO.

Prace dwóch grup roboczych, które zajęły się opracowaniem standardu dla procesowych chromatografów gazowych ST-IGG-0205 [17] i laboratoryjnych chromatografów gazowych ST-IGG-0206 [18], trwały w latach 2010–2015. Pierwszy standard doczekał się już niewielkiej nowelizacji w 2015 roku, natomiast drugi został uzgodniony, przyjęty przez KST i wydany w grudniu 2015 roku. W pracach wymienionych dwóch grup opracowujących standardy oparto się na zaleceniach norm krajowych i międzynarodowych, doświadczeniach laboratoriów branżowych, w tym laboratoriów: PGNiG SA, Gaz System SA, PSG Sp. z o.o., INiG – PIB, oraz firm zajmujących się produkcją i sprzedażą aparatury dla przemysłu gazu ziemnego skupionych w IGG.

Do głównych zalet standardów ST-IGG-0205 i ST-IGG-0206 oraz nowości, jakie one wprowadziły, należy zaliczyć przede wszystkim te wymienione i krótko scharakteryzowane poniżej.

- A) W standardach podano podstawowe zalecenia dotyczące wymagań analityczno-funkcjonalnych odnośnie do chromatografów gazowych laboratoryjnych i procesowych. Istota standardów pod tym względem polega też na tym, że precyzując wymagania dla analizatorów, mogą stawać się dokumentami odniesienia przy określaniu w tym zakresie wymagań SIWZ (specyfikacja istotnych warunków zamówienia), przy ogłaszaniu przetargów inwestycyjnych.
- B) Jednoznacznie zarekomendowano rodzaje wzorcowych mieszanin gazowych, jakie powinny być używane przy rutynowych wzorcowaniach chromatografów gazowych. Zarekomendowano stosowanie mieszanin wzorcowych posiadających certyfikaty producenta wydane zgodnie z wymaganiami systemu jakości według ISO 17025 [15] lub recertyfikowanych w laboratoriach akredytowanych przez PCA (Polskie Centrum Akredytacji) w zakresie analityki gazów ziemnych. Podejście takie zapewnia właściwą spójność wyników analitycznych i doskonale wpisuje się w zalecenia standardu dotyczącego rozliczeń w jednostkach energii [19]. Całkowitą nowością jest rekomendowanie minimalnych stężeń składników we wzorcowej mieszaninie gazowej na poziomie nie mniejszym niż 150 ppm.
- C) Metoda wzorcowania – przedstawiono zalecenia dotyczące:
- zasad doboru wzorców gazowych do rodzajów analizowanych gazów ziemnych,
  - liczby zalecanych wzorcowych przebiegów analitycznych, także kryteriów ich akceptacji lub odrzucenia,

co dotychczas nigdzie nie występowało w normach przedmiotowych ani w fachowej literaturze w zakresie analityki gazowej w postaci konkretnie zalecanych faktorów liczbowych,

- wytycznych i zaleceń do wzorcowań jednopunktowych i wielopunktowych,
  - kontroli analizatorów po ich wywzorcowaniu.
- D) Metody wprowadzania próbek gazu do analizatora – przy rozróżnieniu analizatorów laboratoryjnych i procesowych podano wyraźne zalecenia dla personelu laboratoryjnego i służb technicznych dotyczące postępowania, aby przebiegi analityczne były powtarzalne i sumy końcowe przed normalizacją mieściły się w oczekiwanych zakresach (zob. pkt poniżej). Wykorzystano w tym zakresie wieloletnie doświadczenie wielu laboratoriów branżowych [2, 3].
- E) Wprowadzono nowatorski parametr kryterialny dotyczący akceptacji sumy końcowej nieznormalizowanej dla pojedynczego przebiegu analitycznego – jako  $\pm 3\%$ , w odróżnieniu od proponowanego wciąż w literaturze i normach przedmiotowych  $\pm 2\%$  (w starych wydaniach norm nawet  $\pm 1\%$ ). Złagodzenie kryterium wynikało z wieloletnich badań prowadzonych w laboratoriach branży gazowniczej, w wyniku których jednoznacznie stwierdzono, że dotychczasowe kryterium można złagodzić bez jakiegokolwiek ryzyka ewentualnego błędnego obliczania wartości kalorycznych i gęstościowych.
- F) Powtarzalność i odtwarzalność – w przeciwieństwie do dotychczasowych zaleceń, prezentowanych przede wszystkim w serii norm międzynarodowych ISO 6974 cz. 3–6 [10–13], w których wymagania liczbowe dotyczące powtarzalności i odtwarzalności wyników analitycznych uzależniano od konkretnych aplikacji analitycznych, w standardach IGG przedstawiono nowatorskie rozwiązanie empiryczne. Opracowano specjalne wzory obliczeniowe, w których parametry liczbowe akceptacji wyników zależą zgodnie z intuicyjnym oczekiwaniem od zawartości analizowanego składnika w badanej próbce gazu. Należy jednak zaznaczyć, że dotychczasowe zalecenia norm ISO [10–13] były punktem wyjścia przy opracowywaniu wzorów empirycznych do obliczania kryteriów akceptacji powtarzalności i odtwarzalności wyników analiz.
- G) Obliczenia wartości parametrów fizykochemicznych na podstawie wyników analitycznych – wprowadzono kryteria, jakie powinny spełniać algorytmy obliczeniowe zaimplementowane w sterownikach lub komputerach sterujących analizatorami chromatograficznymi. Wymaganie to dotyczy przede wszystkim procesowych chromatografów gazowych.

- H) Przedstawiono zasady i częstotliwość wykonywania czynności związanych z okresowym nadzorem chromatografów gazowych.
- I) Zasugerowano przykładowe „księgi nadzoru zestawu chromatografu gazowego” – czyli tzw. *logbooki*, które właściwie prowadzone mają być istotną pomocą w eksploatacji sprzętu dla personelu analitycznego czy firm serwisowych i stanowić istotny element systemów jakości zarówno dla laboratoriów stacjonarnych, jak i analizatorów procesowych.
- J) Podano przykład prostego algorytmu szacowania niepewności oznaczeń zarówno w przypadku, gdy analizatory chromatograficzne są wzorcowane jednopunktowo, jak i wielopunktowo [16].

### Podsumowanie

Główną przyczyną powstania standardów ST-IGG-0205 i ST-IGG-0206 była konieczność wypełnienia luki w dotychczasowych zaleceniach normatywnych w zakresie eksploatacji i bieżącej kontroli chromatograficznych analizatorów do kontroli jakości paliw gazowych. Pomimo tego, że zaproponowane rozwiązania zostały przygotowane głównie pod kątem analityki gazów ziemnych w sieciach, mogą one być bez problemu implementowane także do oceny jakości CNG, LNG, biogazu i innych paliw gazowych. Zapisy powyższych standardów uwzględniają przyszły rozwój metod i technik analitycznych w zakresie chromatografii gazowej, np. w związku z rozwijanymi w Europie trendami domieszki wodoru czy biogazu do sieci gazu ziemnego. Nowe standardy są niezależne od konkretnych aplikacji analitycznych, ale z założenia będą podlegać okresowym aktualizacjom. Wszelkie nowatorskie rozwiązania, jakie znalazły się

w tych standardach, wynikały z doświadczeń personelu laboratoriów branżowych i ich wprowadzenie było poprzedzone wieloletnimi badaniami. Zapisy standardów wpisują się w aktualne oczekiwania przemysłu gazu ziemnego, w tym w oczekiwania klientów, odnośnie do szeroko pojętego procesu rozliczania paliw gazowych w jednostkach energii.

W najbliższej przyszłości należy jeszcze rozpocząć pracę nad standardem dotyczącym urządzeń i metod pomiarów temperatur punktów rosy wody, a w dalszej kolejności – rozważyć sensowność tworzenia standardów w zakresie wyznaczania temperatur punktów rosy węglowodorów oraz urządzeń korelacyjnych, będących wciąż potencjalną alternatywą dla chromatografów gazowych. Metody ściśle kalorymetryczne w zastosowaniach do oceny parametrów energetycznych paliw gazowych nie są już dziś rozwijane i nie wymagają w związku z tym opracowania nowych standardów IGG.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2016, nr 6, s. 431–435, DOI: 10.18668/NG.2016.06.06

Artykuł nadesłano do Redakcji 1.02.2016 r. Zatwierdzono do druku 21.04.2016 r.

Artykuł powstał na podstawie referatu zaprezentowanego na Konferencji Naukowo-Technicznej FORGAZ 2016 „Techniki i technologie dla gazownictwa – pomiary, badania, eksploatacja”, zorganizowanej przez INiG – PIB w dniach 13–15 stycznia 2016 r. w Muszynie.

### Literatura

- [1] Rosłonek G.: *Rozliczanie paliw gazowych w jednostkach energii*. Przemysł Gazowniczy 2014, nr 2, s. 42.
- [2] Rosłonek G., Bojewski J., Sobczak M.: *Metoda poprawy precyzji analiz chromatograficznych gazów ziemnych poprzez kontrolowany sposób wprowadzania próbki na analizator w warunkach „barostatycznych”*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna 2005, nr 4, s. 7–9.
- [3] Rosłonek G., Bojewski J., Sobczak M.: *Nadzór metrologiczny nad laboratoryjnymi chromatografami gazowymi do kontroli jakości gazu ziemnego*. Analityka: nauka i praktyka 2005, nr 3, s. 27–33.
- [4] PN-EN ISO 10723:2013 *Gaz ziemny – Ocena działania dotycząca układów analitycznych*.
- [5] PN-EN ISO 12213-1:2011 *Gaz ziemny – Obliczanie współczynnika ściśliwości – Część 1: Wprowadzenie i wytyczne*.
- [6] PN-EN ISO 12213-2:2010 *Gaz ziemny – Obliczanie współczynnika ściśliwości – Część 2: Obliczenia z zastosowaniem składu molowego*.
- [7] PN-EN ISO 12213-3:2011 *Gaz ziemny – Obliczanie współczynnika ściśliwości – Część 3: Obliczenia z wykorzystaniem właściwości fizycznych*.
- [8] PN-EN ISO 6974-1:2012 *Gaz ziemny – Oznaczanie składu metodą chromatografii gazowej z oszacowaniem niepewności – Część 1: Ogólne wytyczne i obliczanie składu*.
- [9] PN-EN ISO 6974-2:2012 *Gaz ziemny – Oznaczanie składu metodą chromatografii gazowej z oszacowaniem niepewności – Część 2: Statystyczne opracowanie wyników*.
- [10] PN-EN ISO 6974-3:2006 *Gaz ziemny – Oznaczanie składu metodą chromatografii gazowej z oszacowaniem niepewności – Część 3: Oznaczanie wodoru, helu, tlenu, azotu, ditlenku węgla i węglowodorów do C8 z zastosowaniem dwóch kolumn pakowanych*.
- [11] PN-EN ISO 6974-4:2006 *Gaz ziemny – Oznaczanie składu metodą chromatografii gazowej z oszacowaniem niepewności – Część 4: Oznaczanie azotu, ditlenku węgla i węglowodorów od C1 do C5 oraz C6+ z zastosowaniem laboratoryjnego albo procesowego układu pomiarowego z dwiema kolumnami*.



- [12] PN-EN ISO 6974-5:2014 *Gaz ziemny – Wyznaczanie składu i towarzyszącej niepewności metodą chromatografii gazowej – Część 5: Metoda izotermiczna dla azotu, tlenu węgla (II), węglowodorów C1 do C5 i węglowodorów C6+.*
- [13] PN-EN ISO 6974-6:2006 *Gaz ziemny – Oznaczanie składu metodą chromatografii gazowej z oszacowaniem niepewności – Część 6: Oznaczanie wodoru, helu, tlenu, azotu, ditlenku węgla i węglowodorów od C1 do C8 z zastosowaniem trzech kolumn kapilarnych.*
- [14] PN-EN ISO 6976:2008 *Gaz ziemny – Obliczanie wartości kalorycznych, gęstości, gęstości względnej i liczby Wobbe'go na podstawie składu.*
- [15] PN-EN ISO/IEC 17025:2005 *Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących.*
- [16] Procedura badawcza PGNiG SA O/CLPB, nr PB/PFC/ch1 – *Analiza chromatograficzna gazu ziemnego*, 31.08.2015, wyd. 5.
- [17] ST-IGG-0205:2015 *Ocena jakości gazów ziemnych. Część 1: Chromatografy gazowe procesowe do analizy składu gazu ziemnego.*
- [18] ST-IGG-0206:2015 *Ocena jakości gazów ziemnych. Część 2: Chromatografy gazowe laboratoryjne do analizy składu gazu ziemnego.*
- [19] ST-IGG-2701:2014 *Zasady rozliczeń paliw gazowych w jednostkach energii.*



Dr Grzegorz ROSŁONEK  
Dyrektor Oddziału  
Centralne Laboratorium Pomiarowo-Badawcze  
Polskie Górnictwo Naftowe i Gazownictwo SA  
ul. Kasprzaka 25 B  
01-224 Warszawa  
E-mail: [grzegorz.roslonek@pgnig.pl](mailto:grzegorz.roslonek@pgnig.pl)


**Anton Paar**

Anton Paar –  
lider w pomiarach  
gęstości.

Poznaj nowe  
gęstościomierze  
serii DMA M

Get in touch 

[info.pl@anton-paar.com](mailto:info.pl@anton-paar.com) | [www.anton-paar.com](http://www.anton-paar.com)