

Oznaczanie całkowitej zawartości siarki w próbkach gazowych metodą fluorescencji w ultrafiolecie

Determination of total sulfur content in gas samples by ultraviolet fluorescence

Sylwia Jędrychowska

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: W artykule przedstawiono wyniki prac badawczych zrealizowanych w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym (INiG – PIB), których celem była weryfikacja oraz ocena przydatności metody oznaczania całkowitej zawartości siarki, związanej organicznie, z wykorzystaniem techniki fluorescencji w nadfiolecie (UV). Szczególną uwagę poświęcono analizie próbek gazowych pochodzących ze źródeł odnawialnych (OZE), takich jak biogaz oraz jego oczyszczona forma, jaką jest biometan. W artykule w zwięzły sposób omówiono charakterystykę biogazu i biometanu, podkreślając ich rosnące znaczenie jako alternatywnych nośników energii w świetle globalnych wyzwań klimatycznych oraz dążenia do redukcji emisji gazów cieplarnianych. Zwrócono uwagę na ich rolę w procesie transformacji energetycznej oraz znaczenie dla rozwoju gospodarki niskoemisyjnej, w szczególności w sektorze gazownictwa. Przedstawiono aktualne wymagania jakościowe, jakie muszą spełniać paliwa gazowe, zarówno gaz ziemny, jak i biometan, włączane do sieci gazowej przesyłowej lub dystrybucyjnej. Omówiono także zmiany przepisów prawnych w Polsce w ostatnich latach oraz porównano je z innymi obowiązującymi regulacjami krajowymi o charakterze uzupełniającym. Zaprezentowano przegląd wybranych technik analitycznych wykorzystywanych do oznaczania zawartości siarki w gazie ziemnym. Omówiono ich podstawowe zasady działania oraz zakresy stosowania. Szczególną uwagę poświęcono metodzie fluorescencji w nadfiolecie (UV), stanowiącej główną technikę analityczną wykorzystaną w niniejszej pracy. Szczegółowo opisano jej zasadę działania oraz procedurę analityczną. W ramach przeprowadzonych badań dokonano walidacji metody dla próbek gazowych, głównie biogazu i biometanu, obejmującej wyznaczenie parametrów takich jak: powtarzalność, odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna, granice wykrywalności i oznaczalności. Dodatkowo przeprowadzono analizę źródeł niepewności oraz oszacowano całkowitą niepewność metody pomiarowej. Uzyskane wyniki porównano z wymaganiami zawartymi w normie PN-ISO 20729:2020-10, odnoszącej się do oznaczania zawartości siarki w gazie ziemnym. W końcowej części artykułu przedstawiono wyniki oznaczeń wykonanych na rzeczywistych próbkach biogazu, biometanu i gazu ziemnego, potwierdzające przydatność metody fluorescencji w UV do analizy gazów różnego pochodzenia.

Słowa kluczowe: zawartość siarki, gaz ziemny, biogaz.

ABSTRACT: The article presents the results of research conducted at the Oil and Gas Institute – National Research Institute (INiG – PIB), aimed at verifying and evaluating the suitability of the method for determining total organically bound sulfur content using ultraviolet fluorescence (UVF) technology. Particular attention was given to the analysis of gas samples from renewable energy sources (RES), such as biogas and its purified form, biomethane. The article briefly discusses the characteristics of biogas and biomethane, highlighting their growing importance as alternative energy carriers in light of global climate challenges and efforts to reduce greenhouse gas emissions. Emphasis is placed on their role in the energy transition process and their significance for the development of a low-emission economy, especially in the gas sector. The current quality requirements for gaseous fuels – both natural gas and biomethane – introduced into the transmission or distribution gas network are presented. Changes in legal regulations in Poland in recent years are also discussed and compared with other relevant national regulations of a complementary nature. An overview of selected analytical techniques used to determine sulfur content in natural gas is presented, including their basic principles of operation and application ranges. Special focus is given to the ultraviolet fluorescence (UVF) method, which is the primary analytical technique used in this study. Its operating principle and analytical procedure are described in detail. As part of the study, the method was validated for gas samples – mainly biogas and biomethane – including the determination of parameters such as repeatability, within-laboratory reproducibility, limits of detection and quantification. Additionally, an analysis of uncertainty sources was carried out, and the total measurement uncertainty of the method was estimated. The results obtained were compared with the requirements specified in the PN-ISO 20729:2020-10 standard, which relates to sulfur determination in natural gas. In the final part of the article, the results of determinations performed on real samples of biogas, biomethane, and natural gas are presented, confirming the suitability of the UV fluorescence method for analyzing gases of various origins.

Key words: sulfur content, natural gas, biogas.

Autor do korespondencji: S. Jędrychowska, e-mail: sylwia.jedrychowska@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 29.07.2024 r. Zatwierdzono do druku: 27.10.2025 r.

Wstęp

Celem przedstawionych w artykule prac była weryfikacja i optymalizacja metody oznaczania całkowitej zawartości siarki w próbkach gazowych, ze szczególnym uwzględnieniem biogazu i biometanu, metodą fluorescencji w nadfiolecie. Znana jest znormalizowana metoda PN-ISO 20729:2020-10 wykorzystująca tę technikę badawczą, przeznaczona do oznaczania zawartości siarki w gazie ziemnym. Zaletą tej metody jest możliwość szybkiego uzyskiwania wyników na podstawie analizy niewielkiej ilości próbki gazowej (5–100 ml). W przeciwieństwie do innych znanych metod (poza chromatograficzną) jest mniej szkodliwa dla środowiska i wykonawców, ponieważ nie stosuje się w jej przypadku toksycznych i niebezpiecznych odczynników. Jest łatwa w wykonaniu, stabilna i mniej wrażliwa na czynniki zakłócające.

Przedmiotem badań były próbki gazowe, pochodzące między innymi z odnawialnych źródeł energii. Był to biogaz surowy otrzymany w instalacji doświadczalnej zbudowanej na potrzeby projektu prowadzonego we współpracy Zakładu Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów, Zakładu Ochrony Środowiska oraz Zakładu Analiz Naftowych INiG – PIB, który dotyczył produkcji biogazu w wyniku fermentacji beztlenowej z odpadów roślinnych oraz oczyszczania surowego biogazu z odpadów komunalnych pozyskanych z oczyszczalni w Trzebini (Antosz i in., 2023; Holewa-Rataj i in., 2023).

Biogaz to palny gaz wytwarzany m.in. w wyniku beztlenowej fermentacji wilgotnej substancji organicznej (odpady rolnicze i spożywcze, obornik, organiczne odpady komunalne i domowe, osady ściekowe) w kontrolowanych fermentatorach lub samoczynnie na wysypiskach („gaz wysypiskowy”) (Wiącek i Tys, 2015; Lecharlier i in., 2022).

Oprócz dwóch głównych składników, czyli metanu ($\geq 50\%$ (v/v)) i dwutlenku węgla ($< 50\%$ (v/v)), biogaz zawiera również składniki dodatkowe, takie jak: H_2O , H_2S , H_2 , N_2 , CO , O_2 (około 1–5% (v/v)), oraz śladowe ilości związków lotnych, w tym alkohole, aldehydy, alkany, alkeny, związki aromatyczne, estry, etery, halogenowe związki organiczne, ketony, terpeny, związki siarki, krzemu oraz metale. Różny rodzaj i proporcje surowców oraz warunki wytwarzania w zakładach produkujących biogaz powodują, że biogaz charakteryzuje się bardzo zmiennym składem gazów, zwłaszcza jeśli chodzi o związki śladowe. Biogaz wykorzystywany jest do spalania w kotłach, ogniach paliwowych lub silnikach w celu wytwarzania ciepła lub energii elektrycznej. Poprzez oddzielanie frakcji CO_2 i CH_4 uzyskuje się biometan. Ta oczyszczona frakcja metanu z biogazu ma taką samą wartość opałową jak gaz ziemny i może być wstrzykiwana do istniejących infrastruktur gazu ziemnego, pod warunkiem że spełnia standardy jakości gazu ziemnego (International Energy Agency; Sharma i in., 2023).

Biogaz może stanowić ważne ogniwo w zmniejszaniu śladu węglowego, tym bardziej że w przeciwieństwie do energetyki wiatrowej i słonecznej jest stabilnym źródłem energii, w dużej mierze niezależnym od warunków pogodowych. Dodatkowo poza wytwarzaniem energii zagospodarowuje odpady komunalne i rolno-spożywcze, a pozostałość po produkcji biogazu (tzw. poferment) można wykorzystać jako nawóz o wartości zbliżonej do nawozów naturalnych. Biogaz zapewnia stosunkowo łatwy sposób magazynowania energii, przyczynia się do wzmacniania niezależności energetycznej i dywersyfikacji źródeł energii (Potencjał biogazowni).

W obliczu zmian w energetyce wprowadzanych przez Unię Europejską biogaz, gaz wysypiskowy i biometan odgrywają coraz ważniejszą rolę w gospodarce obiegu zamkniętego (dyrektywa RED II, dyrektywa RED III). Aby móc skutecznie wykorzystywać te gazy jako źródła energii, konieczne jest kontrolowanie ich jakości.

Wymagania dotyczące jakości gazu w Polsce w sieciach przesyłowej i dystrybucyjnej są określone w kilku kluczowych dokumentach, które mają różną rangę prawną i zakres zastosowania:

- Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 2 lipca 2010 r. w sprawie szczegółowych warunków funkcjonowania systemu gazowego (t.j. Dz.U. z 2018 r. poz. 1158 ze zm.);
- Instrukcja Ruchu i Eksploatacji Sieci Przesyłowej (IRiESP) – dokument regulacyjny opracowany zgodnie z ustawą Prawo energetyczne określający zasady funkcjonowania systemu przesyłowego gazu, w tym prawa i obowiązki Operatora Gazociągów Przesyłowych GAZ-SYSTEM S.A. i użytkowników systemu, warunki świadczenia usług przesyłu, zasady udostępniania przepustowości oraz współpracy z innymi operatorami i odbiorcami;
- Instrukcja Ruchu i Eksploatacji Sieci Dystrybucyjnej (IRiESD) – dokument opracowany przez operatorów systemu dystrybucyjnego określający prawa i obowiązki wszystkich podmiotów przyłączonych do sieci – zarówno odbiorców i wytwórców energii elektrycznej, jak i operatora sieci dystrybucyjnej, a także przedsiębiorstw obrotu i sprzedawców;
- norma PN-EN 16723-1 – dokument techniczny, który nie obowiązuje z mocy prawa, ale może służyć jako odniesienie.

IRiESP i IRiESD zawierają szczegółowe zasady przyłączeń do sieci, warunki techniczne i eksploatacyjne, wymagania dotyczące jakości gazu w punktach wejścia i odbioru oraz dopuszczalny zakres zmienności parametrów. Są one zgodne z rozporządzeniami i przepisami prawa, ale mogą być bardziej szczegółowe i doprecyzowywać warunki techniczne lub eksploatacyjne.

Rozporządzenia wydane przez właściwego ministra są zawsze nadrzędnym aktem prawnym obowiązującym w Polsce.

Aktualne wymagania dotyczące jakości paliw gazowych przesyłanych sieciami przesyłowymi i dystrybucyjnymi gazowymi zawiera Rozporządzenie Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 28 marca 2024 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie szczegółowych warunków funkcjonowania systemu gazowego (Dz.U. z 2024 r. poz. 517). Zmieniło ono dotychczas obowiązujące Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 2 lipca 2010 r. w sprawie szczegółowych warunków funkcjonowania systemu gazowego (t.j. Dz.U. z 2018 r. poz. 1158). Ostatnio wydane rozporządzenie nie wprowadza zmian w zakresie wymagań jakościowych biometanu wprowadzanego do sieci, lecz w pewnym stopniu je łagodzi, poprzez dodanie zapisu dotyczącego przypadku, gdy nie jest technicznie możliwe lub uzasadnione ekonomicznie zapewnienie parametrów jakościowych. Dzięki temu umożliwia dystrybucję paliw gazowych

o innych parametrach jakościowych, pod warunkiem że nie spowoduje to zakłóceń w systemie gazowym. Szczegółowe wymagania jakościowe podaje rozporządzenie z 6 sierpnia 2022 r. (Dz.U. z 2022 r. poz. 1899), które znacznie rozszerzyło listę wymagań parametrów jakościowych paliw gazowych przesyłanych sieciami przesyłowymi i dystrybucyjnymi gazowymi w odniesieniu do wcześniej obowiązującej ustawy z 2018 r. (Dz.U. z 2018 r. poz. 1158 i 1814). Wymagania dotyczyły wówczas tylko sześciu parametrów. Obecne wymagania dla gazu ziemnego i biometanu zatłaczanych do sieci gazowej przedstawiono w tabeli 1. Zestawiono je z wcześniej obowiązującymi wymaganiami z ustawy z 2018 r. oraz z wymaganiami zamieszczonymi w Instrukcji Ruchu i Eksploatacji Sieci Dystrybucyjnej (IRiESD) i Instrukcji Ruchu i Eksploatacji Sieci Przesyłowej (IRiESP).

Tabela 1. Zestawienie wymagań jakościowych gazu zatłaczanego do sieci określonych w różnych dokumentach krajowych

Table 1. Compilation of quality requirements for gas injected into the transmission grid, as specified in various national regulatory documents

Parametr jakościowy	Dopuszczalna wartość/zakres			
	Rozporządzenie z 6 sierpnia 2022 r. (Dz.U. z 2022 r. poz. 1899 ze zm.)	Rozporządzenie z 2 lipca 2010 r. (t.j. Dz.U. z 2018 r. poz. 1158)	IRiESP	IRiESD
Siarkowodor* [mg/m ³]	≤7,0	≤7,0	≤7,0	≤7,0
Siarka merkaptanowa* [mg/m ³]	≤16,0	≤16,0	≤16,0	≤16,0
Siarka całkowita* [mg/m ³]	≤40,0	≤40,0	≤40,0	≤40,0
Pary rtęci [μg/m ³]	≤30,0	≤30,0	≤30,0	≤30,0
Temperatura punktu rosy wody przy 5,5 MPa w okresie od 1 kwietnia do 30 września [°C]	≤+3,7	≤+3,7	≤+3,7	≤+3,7
Temperatura punktu rosy wody przy 5,5 MPa w okresie od 1 października do 31 marca [°C]	≤−5,0	≤−5,0	≤−5,0	≤−5,0
Temperatura punktu rosy wody przy 2,7 MPa [°C]	–	–	≤+0	–
Ciepło spalania (grupa E, liczba Wobbego (zakres zmienności)) [MJ/m ³]	≥34,0 (45–56,9)	≥34,0 (≥45,0)	≥34,0 (45–56,9)	≥34,0 (45–56,9)
Ciepło spalania (grupa Lw, liczba Wobbego (zakres zmienności)) [MJ/m ³]	≥30,0 (37,5–45,0)	≥30,0 (37,5–45,0)	≥30,0 (37,5–45,0)	≥30,0 (37,5–45,0)
Ciepło spalania (grupa Ls, liczba Wobbego (zakres zmienności)) [MJ/m ³]	≥26,0 (32,5–37,5)	≥26,0 (32,5–37,5)	–	≥26,0 (32,5–37,5)
Ciepło spalania (grupa Ln, liczba Wobbego (zakres zmienności)) [MJ/m ³]	≥22,0 (27,0–32,5)	≥22,0 (27,0–32,5)	–	–
Ciepło spalania (grupa Lm, liczba Wobbego (zakres zmienności)) [MJ/m ³]	≥18,0 (23,0–27,0)	≥18,0 (23,0–27,0)	–	–
Intensywność zapachu gazu wyczuwalna w powietrzu przy stężeniu (dla gazociągów niskiego i średniego ciśnienia) [% (v/v)]:				
Grupa E	1,0	–	–	1,0
Grupa Lw	1,2	–	–	1,2
Grupa Ls	1,3	–	–	1,3
Grupa Ln	1,5	–	–	–
Tlen [% (mol/mol)]	≤0,5 lub ≤0,2	–	≤0,2%	≤0,5 lub ≤0,2
Dwutlenek węgla [% (mol/mol)]	≤3,0	–	≤3,0%	≤3,0
Pył o średnicy cząstek >10 μm [mg/m ³]	≤1,0	–	≤1,0	≤1,0

cd. Tabela 1/cont. Table 1

Parametr jakościowy	Dopuszczalna wartość/zakres			
	Rozporządzenie z 6 sierpnia 2022 r. (Dz.U. z 2022 r. poz. 1899 ze zm.)	Rozporządzenie z 2 lipca 2010 r. (t.j. Dz.U. z 2018 r. poz. 1158)	IRiESP	IRiESD
Siloksany całkowite (w przeliczeniu na Si) [mg/m ³]	≤0,3	–	–	≤0,3
Gęstość względna	≥0,555 i ≤0,700	–	–	≥0,555 i ≤0,700
Wodór [% (mol/mol)]	0,0	–	–	0,0
Tlenek węgla [% (mol/mol)]	≤0,1	–	–	≤0,1
Związki chloru (jako Cl całkowity) [mg/m ³]	≤1,0	–	–	≤1,0
Związki fluoru (jako F całkowity) [mg/m ³]	≤10,0	–	–	≤10,0
Amoniak [mg/m ³]	≤2,0	–	–	≤2,0

* – Parametry jakościowe paliw gazowych przesyłanych sieciami przesyłowymi i dystrybucyjnymi gazowymi dotyczące zawartości siarki określa się przed procesem nawonienia; t.j. – tekst jednolity; "–" w Rozporządzeniu nie określono wymagań dla danego parametru.

Określone w ustawie wymagania jakościowe dla biometanu są identyczne jak dla gazu ziemnego. W przypadku biometanu istotne jest określenie zawartości takich zanieczyszczeń jak chlorowcopochodne węglowodorów, amoniak oraz siloksany, ponieważ mogą one wpływać niekorzystnie zarówno na infrastrukturę przesyłową i dystrybucyjną gazu, jak i na bezpieczeństwo przyłączonych do niej odbiorców (Szłęk, 2012).

Metody oznaczania związków siarki w gazie ziemnym

Gaz ziemny przesyłany w sieci dystrybucyjnej ze względu na bezpieczeństwo odbiorców musi być wzbogacony odpowiednim środkiem nawaniającym – w takiej ilości, aby był wyraźnie wyczuwalny. W Polsce jako środek nawaniający stosuje się związek siarki, tetrahydrotiofen (THT), a więc także z tego powodu istotne jest ilościowe oznaczanie zawartości siarki, aby móc określić poziom środka nawaniającego w gazie w sieci dystrybucyjnej. W tym celu najczęściej stosowana jest technika chromatografii gazowej (Lisman i Huszał, 2021). Znane są również inne metody badawcze, oparte na odmiennych technikach pomiarowych, które mogą być przydatne do określania zawartości siarki w paliwach gazowych, takie jak np. fluorescencja w nadfiolecie, mikrokulometria oksydacyjna czy metoda potencjometryczna.

Chromatografia gazowa

Ta technika jest najczęściej stosowana w procesowych i laboratoryjnych analizatorach do oznaczania związków siarki. Metoda została opisana w normie PN-EN ISO 19739:2010. W zależności od rodzaju oznaczanych związków siarki mogą być stosowane różne typy detektorów. Metoda pozwala na oznaczanie związków siarki takich jak siarkowodór, tiole od C₁ do C₄,

tlenosiarczki węgla, siarczki dietylu, THT. Ogólnie metoda polega na rozdzielaniu związków siarki metodą chromatografii gazowej i porównaniu sygnału badanej próbki z sygnałem wzorcowych mieszanin gazowych. Analiza próbek i gazów wzorcowych musi odbywać się w takich samych warunkach na tych samych kolumnach chromatograficznych.

W normie podano wiele rodzajów detektorów. W praktyce do najczęściej stosowanych należą:

- detektor płomieniowo-fotometryczny (ang. *flame photometric detector*, FPD) lub detektor pulsacyjny płomieniowo-fotometryczny (ang. *pulsed flame photometric detector*, PFPD). Rozdzielone na kolumnie chromatograficznej związki siarki ulegają spalaniu w płomieniu wodór–powietrze. W wyniku spalania powstają cząsteczki zawierające wzbudzone atomy siarki, które podczas przechodzenia do stanu podstawowego emitują charakterystyczne promieniowanie. Sygnał ten jest selektywnie rozdzielany za pomocą filtra optycznego i mierzony przez fotopowielacz. Odpowiedź detektora jest proporcjonalna do ilości analizowanego związku siarki. Jest to najczęściej stosowany detektor. Pozwala na oznaczenie zawartości związków siarki w zakresie od około 0,5 mg/m³ do 600 mg/m³;
- detektor chemiluminescencyjny (ang. *sulfur chemiluminescence detector*, SCD) – bardzo czuła, selektywna technika oznaczania związków siarki. Rozdzielone związki siarki utleniają się do tlenku siarki, który reaguje z ozonem, tworząc wzbudzone cząsteczki, które następnie emitują promieniowanie chemiluminescencyjne, mierzone przez fotopowielacz. Pozwala on na oznaczenie zawartości związków siarki w zakresie od około 0,5 mg/m³ do 600 mg/m³;
- selektywny detektor masowy (ang. *mass selective detector*, MSD) – po rozdzieleniu próbki w kolumnie GC cząsteczki są bombardowane elektronami, co powoduje ich rozpad na jony o różnych wartościach m/z (masa/ladunek), które są zliczane

przez detektor, tworząc widmo masowe – unikatowy „odcisk palca” każdej substancji. Pozwala on na oznaczenie zawartości związków siarki w zakresie od około 0,1 mg/m³ do 100 mg/m³;

- detektor emisji atomowej (ang. *atomic emission detector*, AED) – po rozdzieleniu na kolumnie próbka wchodzi do komory, gdzie w plazmie ulega rozkładowi, tworząc widma emisji atomowej o określonych długościach fal. Wybrane pozostałe detektory, rzadziej wykorzystywane:
- detektor z wychwytem elektronów (ang. *electron capture detector*, ECD) – stosowany głównie do specyficznych związków, mniej popularny w rutynowym oznaczaniu siarki. Zawiera źródło radioaktywne używane do wytworzenia przepływu elektronów. Wykonywany jest pomiar zmiany prądu jonowego wywołanej wychwytem elektronów przez elektroujemne związki;
- detektor fotojonizacyjny (ang. *photoionization detector*, PID) – działa na zasadzie jonizacji cząsteczek za pomocą promieniowania UV. Pod wpływem promieniowania cząsteczki tracą elektron, tworząc dodatnio naładowane jony, których strumień mierzony jest między dwiema elektrodami, a sygnał przeliczany jest na stężenie. W analizie związków siarki ma zastosowanie jedynie do H₂S;
- detektor przewodnościowy Halla (ang. *Hall-electrolytic conductivity detector*, HELCD) lub detektor przewodnościowy (ang. *electrolytic conductivity detector*, ELCD) – składniki po rozdziale na kolumnie są mieszane z gazem reakcyjnym, a następnie trafiają do strumienia dejonizowanego rozpuszczalnika, po czym mierzona jest przewodność powstałego roztworu.

Metoda fluorescencji w nadfiolecie

Metoda została opisana w normie PN-ISO 20729:2020-10. Pozwala na oznaczanie całkowitej zawartości siarki (od ~1 mg/m³ do 200 mg/m³). Polega na pomiarze fluorescencji wzbudzonego dwutlenku siarki, powstałego podczas spalania próbki. Jest metodą bardzo czułą i dokładną.

Metoda mikrokulometrii oksydacyjnej

Metoda została opisana w normie PN-EN ISO 16960:2015-01. Polega ona na spalaniu próbki w rurze kwarcowej w atmosferze wzbogaconej w tlen i przekształceniu związków siarki w dwutlenek siarki, który wraz z gazem nośnym wprowadzany jest do celi miareczkowania, gdzie reaguje z obecnym tam jodem. Zużyty jod jest uzupełniany w procesie elektrolizy jodku potasu, a pomiar ładunku elektrycznego stanowi miarę zawartości siarki w próbce. Metoda pozwala na oznaczenie zawartości siarki całkowitej w zakresie od 1,0 mg/m³ do 200 mg/m³ lub wyższym po rozcieńczeniu próbki za pomocą odpowiedniego rozpuszczalnika bezsiarkowego.

Metoda spalania Wickbolda

Metoda została opisana w wycofanej normie ISO 4260. Polega na spalaniu próbki w palniku tlenowodorowym. Powstałe tlenki siarki w wyniku absorpcji w roztworze nadtlenu wodoru przechodzą w kwas siarkowy. Następnie jony siarczanowe są oznaczane za pomocą miareczkowania kolorymetrycznego, nefelometrycznego, turbidymetrycznego lub konduktometrycznego, w zależności od zawartości siarki w próbce. Metoda pozwala na oznaczenie zawartości siarki całkowitej w zakresie od 1 mg/m³ do 20 000 mg/m³.

Metoda spalania Lingenera

Metoda została opisana w wycofanej normie ISO 6326-5. Polega na spalaniu próbki w powietrzu pod ciśnieniem atmosferycznym w specjalnym szklanym aparacie. Powstałe tlenki siarki w wyniku absorpcji w roztworze nadtlenu wodoru przechodzą w kwas siarkowy. Następnie jony siarczanowe są oznaczane za pomocą miareczkowania wobec wskaźnika, jeśli stężenie siarki w badanym roztworze jest na odpowiednio wysokim poziomie, lub w przypadku niższych wartości stężeń za pomocą miareczkowania turbidymetrycznego. Metoda pozwala na oznaczenie zawartości siarki całkowitej w zakresie od 0,5 mg/m³ do 1000 mg/m³.

Metoda potencjometryczna

Metoda została opisana w wycofanej normie ISO 6326-3. Stosowana do oznaczania siarkowodoru i siarki tiolowej. Polega na absorpcji związków siark w roztworze KOH i miareczkowaniu potencjometrycznym roztworem AgNO₃. Metoda umożliwia również oznaczenie tlenosiarczku węgla, ale wówczas stosuje się do absorpcji alkoholowy roztwór monoetanoloaminy. Metoda pozwala na oznaczenie zawartości siarkowodoru, merkaptanów oraz tlenosiarczku węgla w zakresie powyżej 1 mg/m³.

Część doświadczalna

Aparatura badawcza

Badania przeprowadzono na aparacie Xplorer-V TN/TS sprzężonym z przeznaczonym do niego modulem do pobierania próbek gazowych GBS firmy Trace Elemental Instruments (rysunek 1), który służy do szybkiego pobierania dokładnej ilości gazu z wykorzystaniem worków do próbek gazowych, np. wykonanych z obojętnej chemicznie folii Tedlar. Moduł GBS można stosować do wszelkiego rodzaju gazów. Automatyczna strzykawka o pojemności 100 ml może pobierać próbki o objętości od 5 ml do 100 ml (w odstępach co 1 ml). Worek z próbką umieszcza się w odpowiednim porcie wprowadzającym, wkłada igłę przez przegrodę worka z próbką i uruchamia analizator. Można przygotować zestaw do dziesięciu

próbek i automatycznie analizować próbki według sporządzonej kolejki. Producent zapewnia, że do strzykawki pobierana jest stała i powtarzalna objętość, przy czym eliminuje się ewentualne naciśnięcie w strzykawce przed wstrzyknięciem. Pomiar trwa kilka minut, a ostateczny wynik jest obliczany na podstawie wcześniej sporządzonej krzywej wzorcowej i zapisywany elektronicznie. Całością steruje oprogramowanie Trace Elemental Instruments Software (TEIS2), które pozwala na sporządzanie krzywych wzorcowych, przeprowadzanie obliczeń oraz archiwizację wykonanych badań. Schemat blokowy aparatury badawczej przedstawiono na rysunku 2. Szczegółowe parametry pracy aparatury badawczej dobrano zgodnie z zaleceniami producenta.

Metoda polega na pobraniu próbki gazu z odpowiedniego pojemnika z zastosowaniem przystosowanej do tego celu przystawki i wprowadzeniu jej do analizatora. Następnie próbka gazowa dostaje się do rury spalania, gdzie w wysokiej temperaturze (900–1100°C) ulega spalaniu i utlenieniu do ditlenku siarki (SO_2) w atmosferze wzbogaconej w tlen. Woda wytworzona podczas spalania próbki jest usuwana na

osuszacz, a gazy powstałe w wyniku spalania próbki wraz z gazem nośnym (argonem) są poddawane działaniu promieni UV. SO_2 pochłania energię promieniowania UV i przechodzi w stan wzbudzony ditlenku siarki (SO_2^*). Promieniowanie fluorescencyjne emitowane podczas powrotu wzbudzonego SO_2 do stanu stabilnego SO_2 jest wykrywane przez fotopowielacz, a sygnał wyjściowy jest miarą zawartości siarki w próbce.

Walidacja metod

Walidacja każdej metody pomiarowej to proces potwierdzający, że metoda badawcza stosowana do określonego celu jest odpowiednia i daje wiarygodne wyniki. Składa się na nią wiele etapów, m.in.: określenie zakresu roboczego metody, sprawdzenie charakterystyki krzywej wzorcowej, wyznaczenie powtarzalności i odtwarzalności metody, wyznaczenie błędu systematycznego, wyznaczenie granicy wykrywalności i oznaczalności metody, szacowanie niepewności rozszerzonej metody.

Dobór sposobu wzorcowania metody oznaczania zawartości siarki

Generalnie stosuje się dwie alternatywne metody wzorcowania – wielopunktowe oraz jednopunktowe. Z uwagi na możliwości oznaczania próbek o różnych zawartościach analitu wybrano metodę wzorcowania wielopunktowego. Zdecydowano o sporządzeniu krzywych wzorcowych w różnych zakresach pomiarowych. Dla oznaczenia wyższych zawartości siarki zakres krzywej wzorcowej mieścił się w przedziale od 290 mgS/m^3 do 3500 mgS/m^3 , pośrednich – od 0 do 300 mgS/m^3 , a zakres niższych stężeń siarki – w przedziale od 0 do 15 mgS/m^3 .

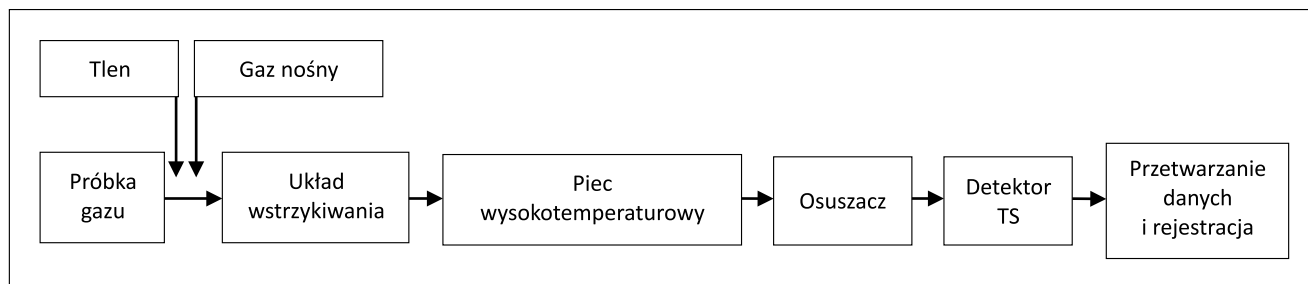
Sporządzenie krzywych wzorcowych

Do sporządzenia krzywej wzorcowej zastosowano certyfikowane materiały wzorcowe firmy Air Products Sp. z o.o.



Rysunek 1. Aparatura badawcza do oznaczania zawartości siarki w próbkach gazowych metodą fluorescencji w UV

Figure 1. Experimental apparatus for determining sulfur content in gas samples using the UV fluorescence method



Rysunek 2. Schemat blokowy aparatury badawczej do oznaczania zawartości siarki w próbkach gazowych

Figure 2. Block diagram of the experimental setup for determining sulfur content in gas samples

o stężeniach 14,24 mgS/m³ i 289,68 mgS/m³ w mieszaninie propanu i butanu. Każdy analizowano co najmniej trzykrotnie. Jako pierwszy punkt do krzywej wzorcowej zarejestrowano mieszaninę czystego propanu i butanu 50 : 50, niezawierającą w swoim składzie siarki, przy założeniu, że jest to punkt zero-owy na krzywej. Utworzono trzy krzywe wzorcowe w różnych

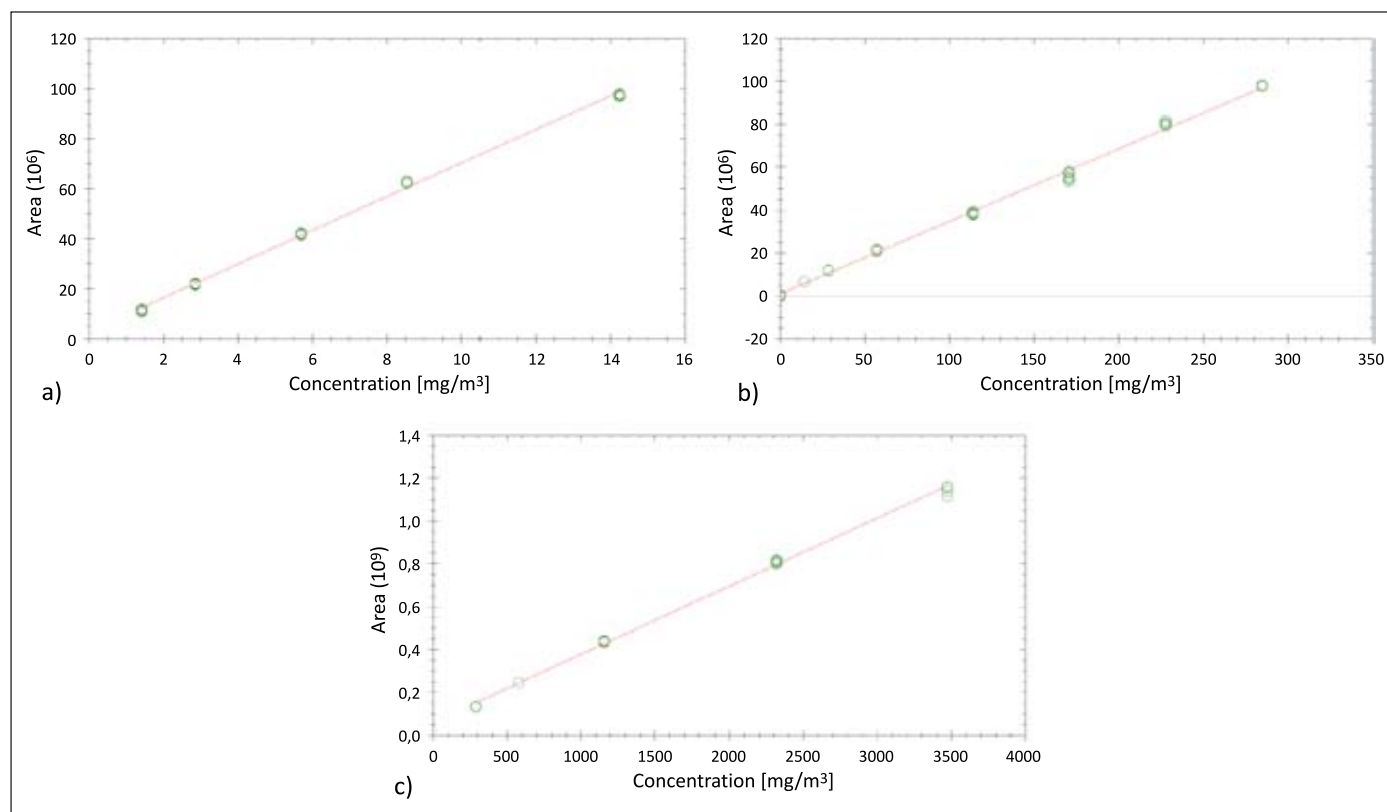
zakresach pomiarowych: 0–15 mg/m³, 0–300 mg/m³ oraz 290–3500 mg/m³ przy użyciu oprogramowania TEIS2 z wykorzystaniem metody regresji liniowej.

W tabeli 2 przedstawiono stężenia roztworów wzorcowych zastosowanych do krzywych wzorcowych, a na rysunku 3 – wykresy otrzymanych krzywych.

Tabela 2. Stężenia roztworów wzorcowych zastosowanych do krzywych wzorcowych

Table 2. Concentrations of standard solutions used for calibration curves

Lp.	Krzywa wzorcową w zakresie 0–15 mgS/m ³	Krzywa wzorcową w zakresie 15–300 mgS/m ³	Krzywa wzorcową w zakresie 290–3500 mgS/m ³
1	0	0	290
2	1,42	14,24	579
3	2,85	28,48	1159
4	5,70	56,96	2317
5	8,54	113,93	3476
6	14,24	170,89	–
7	–	227,86	–
8	–	284,82	–
Równanie regresji liniowej	$y = 6729682,769 \cdot x + 2880646,8$	$y = 338899,58 \cdot x + 1168870$	$y = 317498,49 \cdot x + 59641491$
Współczynnik determinacji R^2	0,9982	0,9986	0,9979
Współczynnik korelacji liniowej R	0,9991	0,9993	0,9990



Rysunek 3. Krzywe wzorcowe oznaczania zawartości siarki całkowitej w próbkach gazowych w zakresie: a) 0–15 mg/m³; b) 0–300 mg/m³; c) 290–3500 mg/m³

Figure 3. Calibration curves for the determination of total sulfur content in gas samples within the ranges: a) 0–15 mg/m³; b) 0–300 mg/m³; c) 290–3500 mg/m³

Wszystkie krzywe wzorcowe osiągnęły wartości współczynnika determinacji R^2 oraz współczynnika korelacji liniowej bliskie 1, co świadczy o liniowości sygnału wyjściowego z detektora w zależności od zawartości siarki w badanych zakresach stężeń. Według normy PN-ISO 20729:2020-10 współczynnik korelacji liniowej sporządzonych krzywych nie powinien być niższy od 0,998. Dla wszystkich krzywych wzorcowych warunek ten został spełniony.

Wyznaczenie powtarzalności metody oznaczania zawartości siarki całkowitej w próbkach gazowych metodą fluorescencji w UV

Uzyskane wartości precyzji metody oznaczania zawartości siarki całkowitej związanej organicznie dla próbek gazu odnoszono do znanej znormalizowanej metody badania wg PN-ISO 20729:2020-10. Do wyznaczenia powtarzalności

Tabela 3. Porównanie wyznaczonych wartości powtarzalności z obliczonymi według normy PN-ISO 20729:2020-10

Table 3. Comparison of the determined repeatability values with those calculated in accordance with the PN-ISO 20729:2020-10 standard

Nazwa próbki	Wyniki oznaczeń zawartości siarki [mg/m ³]	Średni wynik oznaczenia [mg/m ³]	Odchylenie standardowe [mg/m ³]	Współczynnik zmienności CV [%]	Powtarzalność wyznaczona r według ASTM E 691 [mg/m ³]	Powtarzalność r według PN-ISO 20729:2020-10 [mg/m ³]
Biogaz oczyszczony TEA+C	-0,47	-0,41	0,04	-9,76	0,11	-
	-0,40					
	-0,42					
	-0,38					
	-0,36					
	-0,40					
	-0,46					
Biogaz oczyszczony TEA	1,49	1,55	0,04	2,37	0,10	0,8
	1,56					
	1,57					
	1,53					
	1,56					
	1,61					
	1,55					
Gaz ziemny z sieci	9,63	9,63	0,06	0,65	0,17	2,0
	9,70					
	9,70					
	9,66					
	9,61					
	9,62					
	9,52					
Biogaz z instalacji INiG – PIB	111,65	113,44	1,88	1,65	5,26	7,4
	112,93					
	113,57					
	114,40					
	115,30					
	115,66					
	110,55					
Gaz surowy z butli	1648,67	1636,12	6,39	0,39	17,90	-
	1640,41					
	1633,96					
	1632,06					
	1634,71					
	1632,86					
	1630,16					

metody zastosowano odchylenia standardowe obliczone na podstawie pomiarów 5 próbek o różnych stężeniach siarki całkowitej, a następnie obliczono współczynnik zmienności w procentach. Każdą z próbek analizowano 7-krotnie. Dodatkowo porównano wartości powtarzalności wyznaczone według ASTM E 691 z obliczonymi wg normy PN-ISO 20729:2020-10, której zakres stosowania mieści się w przedziale 1–200 mg/m³. W zakresie stosowania normy wszystkie wyznaczone wartości powtarzalności były mniejsze od dopuszczalnych wartości obliczonych według normy PN-ISO 20729:2020-10. Wyniki zebrano w tabeli 3.

Współczynnik zmienności pozwala na porównanie uzyskanych wyników powtarzalności dla próbek o różnych stężeniach. Najwyższą wartość CV (2,37%) otrzymano dla próbki o stężeniu 1,55 mgS/m³. Żadna z uzyskanych wartości współczynnika zmienności, nawet dla śladowych stężeń badanego składnika, nie przekracza 3%, zatem można uznać, że metoda charakteryzuje się bardzo dobrą powtarzalnością i jest odpowiednia do zaplanowanego celu jej stosowania.

Wyznaczenie odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej metody oznaczania zawartości siarki całkowitej w próbkach gazowych metodą fluorescencji w UV

Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna – to stopień zgodności wyników pomiarów wielkości mierzonej wykonanych dla wybranej próbki w różnych warunkach w danym laboratorium. Badania mogą być przeprowadzone przez tego samego wykonawcę, ale w dłuższym odstępie czasu lub przez różnych wykonawców albo w różnych warunkach otoczenia.

Na odtwarzalność składają się dwa czynniki: odchylenie standardowe wyników poszczególnych serii pomiarowych (powtarzalność serii) oraz odchylenie standardowe między seriami. Odchylenie standardowe odtwarzalności wyraża się wzorem:

$$s_{odtw} = \sqrt{s_{powt}^2 + s_l^2} \quad (1)$$

gdzie:

s_{powt} – odchylenie standardowe wyników poszczególnych serii pomiarowych (powtarzalność serii):

$$s_{powt} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m s_j^2}{m}} \quad (2)$$

gdzie:

m – liczba serii,

s_j – oznacza odchylenie standardowe j -tej serii;

s_l – odchylenie standardowe między seriami pomiarowymi:

$$s_l = \sqrt{\frac{s^2 - s_{powt}^2}{n_0}} \quad (3)$$

gdzie:

n_0 – średnia licznosc serii w m seriach,

s – odchylenie standardowe średnich poszczególnych serii:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m n_j (\bar{x}_j - \bar{\bar{x}})^2}{m - 1}} \quad (4)$$

gdzie:

n_j – licznosc j -tej serii,

$\bar{x}_j$ – średnia j -tej serii,

$\bar{\bar{x}}$ – średnia ogólna wszystkich wyników.

Tabela 4. Dane dotyczące wyznaczenia odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej metody oznaczania zawartości siarki całkowitej

Table 4. Data for the determination of the within-laboratory reproducibility of the total sulfur content determination method

Lp.	Wynik oznaczenia zawartości siarki [mg/m ³]							
	próbka 1		próbka 2		próbka 3		próbka 4	
	1	2	1	2	1	2	1	2
1	6,28	4,55	13,68	14,54	289,31	274,15	342,76	326,75
2	6,31	4,67	13,73	14,83	290,27	272,56	340,15	328,73
3	6,28	4,61	13,79	14,84	290,35	271,38	341,75	329,46
4	6,27	4,63	13,82	14,74	289,75	270,38	342,59	329,90
5	6,31	4,65	13,85	14,71	289,10	269,49	342,70	329,94
6	6,29	4,64	13,74	14,85	288,50	268,50	342,96	330,85
7	6,26	4,73	13,62	14,83	287,94	267,76	342,90	331,07
$\bar{x}_j$	6,29	4,64	13,75	14,76	289,32	270,60	342,26	329,53
s_j	0,0190	0,0551	0,0804	0,1122	0,8920	2,2660	1,0136	1,4602
s_{powt}	0,0412		0,0976		1,7220		1,2569	
$\bar{\bar{x}}$	5,460		14,26		279,96		335,89	
s_l	1,1634		0,7173		13,2170		8,9889	
s_{odtw}	1,1643		0,7239		13,3287		9,0764	
$s_{wzgl\ odtw}$	0,2132		0,0508		0,0476		0,0270	
r_{odtw}	3,26		2,03		37,32		25,41	
$r_{odtw} / \bar{\bar{x}} \cdot 100\%$	59,68		14,22		13,30		7,57	

Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjną metody oznaczania zawartości siarki wyznaczono na podstawie wyników analizy próbek o różnym stężeniu siarki całkowitej w gazie. Wytypowano cztery próbki o następujących stężeniach siarki: 5,5 mg/m³, 14,3 mg/m³, 280 mg/m³ oraz 336 mg/m³. Analiza każdej z próbek była przeprowadzana siedmiokrotnie w różnych odstępach czasu (od 2 do 7 dni) na tym samym aparacie przez tego samego wykonawcę. Wyniki zebrano w tabeli 4.

W przypadku niskiej zawartości siarki wartość wyznaczonej odtwarzalności wynosi ponad 50% wartości średniej ogólnej otrzymanej w wyniku dwóch serii oznaczeń. Taka wartość odtwarzalności dla próbek o niskim stężeniu jest akceptowalna. Dla wyższych wartości stężenia siarki obserwuje się znaczną poprawę precyzji – wartość ta wynosi 7,6%, 13,3% i 14,2% dla zawartości odpowiednio 336 mgS/m³, 280 mgS/m³ i 14,3 mgS/m³. Na podstawie przedstawionych wyników można wnioskować, że próbki biogazu mogą być analizowane metodą fluorescencji w UV.

Określenie obciążenia metody oznaczania zawartości siarki całkowitej w próbkach gazowych metodą fluorescencji w UV

Analizę obciążenia metody wykonano poprzez określenie odzysku, przedstawionego wzorem:

$$R_{odzysk} = \frac{\bar{x}}{x_{odn}} \quad (5)$$

Badanie odzysku wykonano poprzez analizę materiału odniesienia. Zbadano odzysk dla 2 próbek materiału odniesienia o znanych zawartościach siarki: 14,24 mgS/m³ i 290 mgS/m³ (tabela 5).

Tabela 5. Wyniki badania obciążenia metody oznaczania zawartości siarki całkowitej w próbkach gazowych metodą fluorescencji w UV

Table 5. Results of the robustness study of the total sulfur content determination method in gas samples using the UV fluorescence technique

Parametr	Stężenie siarki w materiale odniesienia o stężeniu 14,24 mg/m ³ [mg/m ³]	Stężenie siarki w materiale odniesienia o stężeniu 290 mg/m ³ [mg/m ³]
x_i	14,54	289,31
	14,83	290,27
	14,84	290,35
	14,74	289,75
	14,71	289,10
	14,85	288,50
	14,83	287,94
$\bar{x}$	14,76	289,32
x_{odn}	14,24	289,69
R_{odzysk}	1,0367	0,9987

Wartości odzysku są bliskie 1, zatem metoda nie jest obciążona proporcjonalnym błędem systematycznym w badanym zakresie.

Określenie granic wykrywalności i oznaczalności metody oznaczania zawartości siarki całkowitej w próbkach biogazu metodą fluorescencji w UV

Granice wykrywalności LD i granice oznaczalności LQ metody oznaczania zawartości siarki całkowitej w gazach wyznaczono, przyjmując LD jako $6 \cdot s_p$, a LQ jako $10 \cdot s_p$, gdzie s_p oznacza odchylenie standardowe średniej z serii oznaczeń ślepej próby. W tabeli 6 przedstawiono wyniki oznaczenia ślepej próby metodą fluorescencji w nadfiolecie oraz obliczone wartości LD i LQ.

Tabela 6. Wyniki oznaczeń ślepej próby metodą fluorescencji w nadfiolecie oraz obliczone wartości LD i LQ

Table 6. Results of the blind sample analysis via the UV fluorescence method and the calculated LOD and LOQ values

Parametr	Wynik oznaczenia zawartości siarki w ślepej próbce [mg/m ³]
x_i	-0,47
	-0,38
	-0,41
	-0,41
	-0,39
	-0,43
	-0,36
s_p	0,0368
$L_D = 6 \cdot s_p$	0,22
$L_Q = 10 \cdot s_p$	0,37

Otrzymano następujące wartości dla oznaczenia zawartości siarki:

- granicy wykrywalności: 0,22 mg/m³;
- granicy oznaczalności: 0,37 mg/m³.

Uzyskane wartości zaokrąglono w górę. Na podstawie otrzymanych wyników określono granicę oznaczalności metody jako 1,0 mgS/m³. Stwierdzono zgodność uzyskanej wartości granicy oznaczalności z podaną w normie PN-ISO 20729:2020-10 jako dolna granica zakresu stosowalności metody badania.

Oszacowanie niepewności metody oznaczania zawartości siarki całkowitej w próbkach gazowych metodą fluorescencji w UV

W celu wyznaczenia niepewności metody dla oznaczania zawartości siarki całkowitej w gazach w zakresie od 1 mg/m³

Tabela 7. Niepewności cząstkowe związane z różnymi zidentyfikowanymi czynnikami mogącymi mieć wpływ na niepewność metody wraz z ich udziałem w budżecie niepewności

Table 7. Partial uncertainties associated with various identified factors potentially affecting the method uncertainty, along with their contributions to the uncertainty budget

Czynnik x , symbol, jednostka	Niepewność cząstkowa związana z czynnikiem x					
	krzywa wzorcowa w zakresie 0–15 mgS/m ³	udział niepewności [%]	krzywa wzorcowa w zakresie 15–300 mgS/m ³	udział niepewności [%]	krzywa wzorcowa w zakresie 290–3500 mgS/m ³	udział niepewności [%]
Objętość pobieranej do analizy próbki gazu, v [cm ³]	0,0144	4,67	0,0144	9,96	0,0144	12,63
Temperatura próbki, t [°C]	0,0144	4,67	0,0144	9,96	0,0144	12,63
Materiały odniesienia, P [mg/m ³]	0,0600	19,39	0,0600	41,39	0,0500	43,71
Wyznaczenie współczyn- nika regresji liniowej, a	0,0074	2,39	0,0053	3,66	0,0085	7,43
Wyznaczenie odtwarzal- ności wewnątrzlaborato- ryjnej, R_w , [mg/m ³]	0,2131	68,88	0,0508	35,04	0,0270	23,61

do 3500 mg/m³ określono niepewności cząstkowe. W tabeli 7 przedstawiono niepewności cząstkowe związane z różnymi zidentyfikowanymi czynnikami mogącymi mieć wpływ na niepewność metody. Każdą niepewność związaną z danym czynnikiem obliczono ze wzoru:

$$u_w(x) = \sum_1^i \frac{u(x_i)}{x_i} \quad (6)$$

gdzie:

$u(x_i)$ – niepewność standardowa,

x_i – wartość wielkości mierzonej.

Do obliczenia niepewności cząstkowej związanej z niepewnością materiału odniesienia przyjęto sumę niepewności standardowych materiałów odniesienia wykorzystanych do sporządzenia krzywej wzorcowej.

Równanie wyrażające niepewność złożoną $u(X)$ oznaczania zawartości siarki metodą fluorescencji po uwzględnieniu wszystkich niepewności cząstkowych przyjmuje ostatecznie postać:

$$u(X) = X \cdot \sqrt{u_w^2(v) + u_w^2(t) + u_w^2(P) + u_w^2(a) + u_w^2(Rw)} \quad (7)$$

Wyznaczone niepewności metody oznaczania zawartości całkowitej siarki metodą fluorescencji dla różnych zakresów przedstawiono w tabeli 8. W oszacowaniu niepewności rozszerzonej uwzględniono współczynnik rozszerzenia $k = 2$ dla poziomu ufności 95%.

Na rysunkach 4a, 4b i 4c przedstawiono analizę budżetu niepewności. W zależności od zakresu badawczego metody udział poszczególnych czynników jest różny. W zakresie niskich zawartości siarki największy udział w niepewności złożonej ma niepewność związaną z odtwarzalnością wewnątrzlaboratoryjną, natomiast w zakresie wyższych zawartości – z materiałami odniesienia.

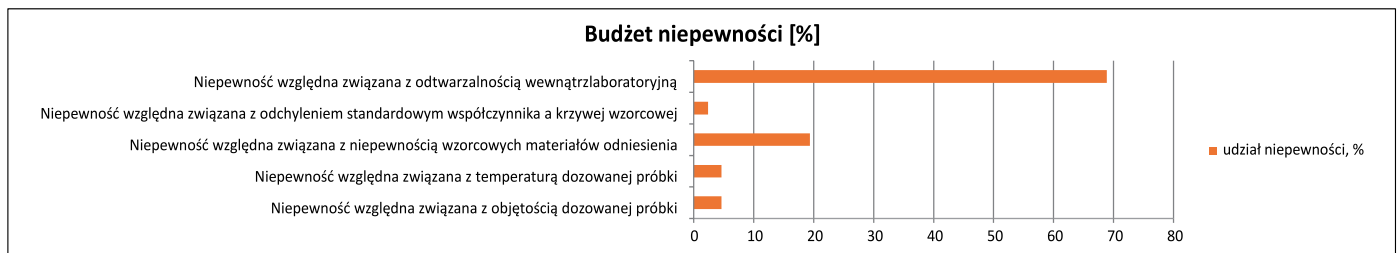
Porównanie przykładowych wartości niepewności rozszerzonej wyznaczonej w niniejszej pracy z niepewnością obliczoną wg normy PN-ISO 20729:2020-10 przedstawiono w tabeli 9.

W normie podane zostały jedynie stałe wartości granic powtarzalności i odtwarzalności dla czterech grup zakresów stężeń siarki w badanej próbce: od 1 mg/m³ do 6 mg/m³, powyżej 6 mg/m³ do 20 mg/m³, powyżej 20 mg/m³ do 100 mg/m³ i powyżej 100 mg/m³ do 200 mg/m³.

Tabela 8. Wyznaczone niepewności złożonej i rozszerzonej dla różnych zakresów zawartości siarki w badanych próbkach

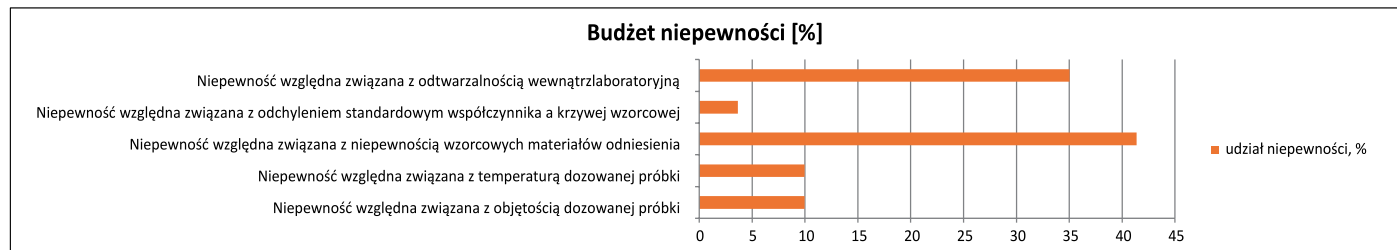
Table 8. Determined combined and expanded uncertainties for different ranges of sulfur content in the analyzed samples

Parametr	Zakres 0–15 mgS/m ³	Zakres 15–300 mgS/m ³	Zakres 290–3500 mgS/m ³
Wyznaczona niepewność złożona metody [mg/m ³]	$u(X) = X \cdot 0,2224$	$u(X) = X \cdot 0,0814$	$u(X) = X \cdot 0,0610$
Wyznaczona niepewność rozszerzona metody [mg/m ³]	$U(X) = X \cdot 0,4449$	$U(X) = X \cdot 0,1628$	$U(X) = X \cdot 0,1220$



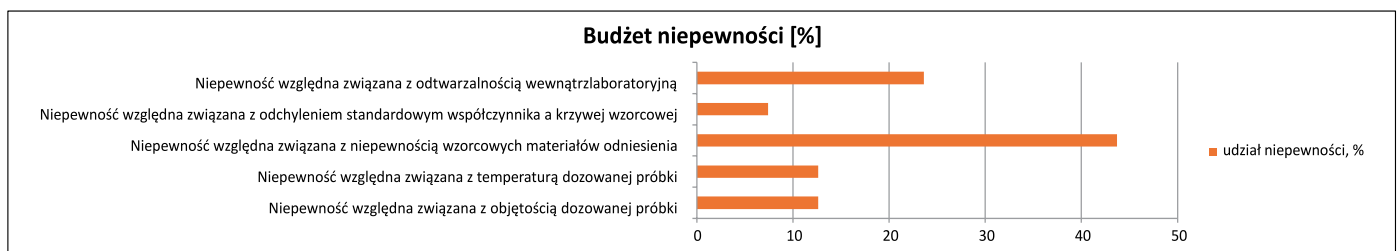
Rysunek 4a. Budżet niepewności dla zakresu 1–15 mgS/m³

Figure 4a. Uncertainty budget for the concentration range of 1–15 mgS/m³



Rysunek 4b. Budżet niepewności dla zakresu 15–300 mgS/m³

Figure 4b. Uncertainty budget for the concentration range of 15–300 mgS/m³



Rysunek 4c. Budżet niepewności dla zakresu 300–3500 mgS/m³

Figure 4c. Uncertainty budget for the concentration range of 300–3500 mgS/m³

Tabela 9. Porównanie przykładowych wartości niepewności rozszerzonej wyznaczonej w INiG – PIB z niepewnością obliczoną wg normy PN-ISO 20729:2020-10

Table 9. Comparison of example expanded uncertainty values determined at INiG – PIB with uncertainty calculated according to the PN-ISO 20729:2020-10 standard

Wynik oznaczenia zawartości siarki [mg/m ³]	<i>U(R)</i> wyznaczona [mg/m ³]	<i>U(R)</i> wg normy PN-ISO 20729:2020-10 [mg/m ³]
1,0	0,4	0,8
6,0	2,7	0,8
7,0	3,1	1,9
20,0	3,3	1,9
21,0	3,4	3,9
100,0	16,3	3,9
101,0	16,4	8,3
200,0	32,6	8,3

Jak widać z zestawienia przedstawionego w tabeli 9, niepewność wyznaczona w INiG – PIB osiąga znacznie wyższe wartości niż obliczona z danych podanych w normie PN-ISO 20729:2020-10. Prawdopodobnie większa grupa statystyczna pozwoliłaby na zbliżenie się do wartości obliczonych na

podstawie granic odtwarzalności podanych w normie. Należy w tym miejscu zaznaczyć, że powtarzalność uzyskanych wyników wszystkich badanych próbek mieściła się w granicach powtarzalności zgodnych z normą. Zatem nie mamy tutaj do czynienia ze zbyt małą powtarzalnością uzyskiwanych

wyników, lecz albo z niedoszacowaniem parametru odtwarzalności podanym w normie, albo ze zbyt małą grupą statystyczną, dla której wyznaczono niepewność rozszerzoną metody.

Badanie rzeczywistych próbek gazowych metodą fluorescencji w UV

Próbki biogazu do badań pochodziły głównie z instalacji doświadczalnej zbudowanej na potrzeby projektu prowadzonego we współpracy Zakładu Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów, Zakładu Ochrony Środowiska oraz Zakładu Analiz Naftowych INiG – PIB, dotyczącego produkcji biogazu w wyniku fermentacji beztlenowej z odpadów roślinnych oraz oczyszczania surowego biogazu z odpadów komunalnych pozyskanych z oczyszczalni w Trzebini (Antosz i in., 2023; HOLEWA-RATAJ i in., 2023). Oczyszczanie biogazu prowadzono na instalacji doświadczalnej w dwojaki sposób: za pomocą płuczki zawierającej 5-proc. roztwór trietanolaminy (TEA) oraz stosując płuczkę z TEA i dodatkowo filtr z węgla aktywnego (TEA+C). Gaz ziemny pobrano bezpośrednio do worków tedlarowych z sieci dystrybucyjnej gazu z prywatnego gospodarstwa domowego. Wyniki zaprezentowano w tabeli 10.

Tabela 10. Wyniki badań zawartości siarki w rzeczywistych próbkach gazowych

Table 10. Results of sulfur content analysis in real gas samples

Nazwa próbki	Zawartość siarki [mg/m ³]
Surowy biogaz z odpadów komunalnych	1636 ± 200
Surowy biogaz oczyszczony TEA	1,5 ± 0,7
Surowy biogaz oczyszczony TEA+C	<1
Biogaz z instalacji doświadczalnej 1	342 ± 42
Biogaz z instalacji doświadczalnej 2	113 ± 18
Gaz ziemny z sieci 1	9,7 ± 4,3
Gaz ziemny z sieci 2	9,6 ± 4,2

Wyniki zawartości siarki w badanych próbkach gazowych obejmowały dość szeroki zakres pomiarowy – od poniżej 1 mg/m³ do 1636 mg/m³. Metoda fluorescencji w UV może być stosowana zarówno w przypadku wysokich zawartości siarki, jak i bardzo niskich, np. może być przydatna do oceny stopnia oczyszczenia biogazu.

Wnioski

W artykule przedstawiono prace wykonane w INiG – PIB dotyczące oznaczania całkowitej zawartości siarki metodą

fluorescencji w UV w próbkach gazowych, głównie pochodzących z odnawialnych źródeł energii, a mianowicie biogazu i jego oczyszczonej formy – biometanu. Przedmiotem badań były próbki biogazu wyprodukowanego w instalacji doświadczalnej zbudowanej na potrzeby projektu prowadzonego we współpracy Zakładu Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów, Zakładu Ochrony Środowiska oraz Zakładu Analiz Naftowych INiG – PIB, surowego biogazu z odpadów komunalnych pozyskanych z oczyszczalni w Trzebini oraz próbki gazu ziemnego dostarczanego do obiektów mieszkalnych z sieci gazowej. Wykonano walidację metody, wyznaczono powtarzalność i odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjną, granice wykrywalności i oznaczalności, sprawdzono obciążenie, określono źródła niepewności i oszacowano niepewność. Wszystkie analizowane próbki gazowe mieściły się w granicach powtarzalności znormalizowanej metody przeznaczonej do badań gazu ziemnego. Udowodniono, że metoda fluorescencji w UV z powodzeniem może być stosowana nie tylko do badań gazu ziemnego, ale także próbek biogazu surowego oraz oczyszczonego, pochodzących ze źródeł odnawialnych. Niepewność rozszerzona metody oszacowana w wyniku przeprowadzonych badań znacznie odbiega od obliczonej na podstawie odtwarzalności podanej w normie.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Weryfikacja i optymalizacja metod analitycznych oznaczania całkowitej zawartości siarki i azotu w formie związanej w próbkach gazowych*, praca INiG – PIB; nr zlecenia: 0070/TA/2023, nr archiwalny: DK-4100-0070/2023.

Literatura

- Antosz A. i in., 2023. Badania nad udoskonaleniem procesu fermentacji metanowej dla procesów przemysłowych. Praca statutowa INiG – PIB, nr zlecenia: 71/TO/2023. *Archiwum Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego, Kraków*.
- Holewa-Rataj J. i in., 2023. Opracowanie modelu przydomowej biogazowni w układzie „zero waste”. Część II. Praca statutowa INiG – PIB, nr zlecenia: 77/GE/2023. *Archiwum Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego, Kraków*.
- Lecharlier A., Carrier H., Le Hécho I., 2022. Characterization of biogas and biomethane trace compounds: A critical review of advances in in situ sampling and preconcentration techniques. *Analytica Chimica Acta*, 1229, 340174. DOI: 10.1016/j.aca.2022.340174.
- Lisman S., Huszał A., 2021. Przegląd metod przygotowania mieszanin wzorcowych dla kontroli procesu nawaniania. *Nafta-Gaz*, 77(9): 607–612. DOI: 10.18668/NG.2021.09.06.
- Sharma V., Sharma D., Tsai M.-L., Sun P.-P., Dong C.-D., 2023. Insights into the recent advances of agro-industrial waste valorization for sustainable biogas production. *Bioresource Technology*, 390: 129829. DOI: 10.1016/j.biortech.2023.129829.
- Szlęk M., 2012. Światowe trendy analityczne w oznaczaniu składników śladowych zawartych w biogazie. *Nafta-Gaz*, 68(11): 821–826.
- Wiącek D., Tys J., 2015. Biogaz – wytwarzanie i możliwości jego wykorzystania. *Acta Agrophysica*, 1(AAM011): 1–92.

Akty prawne i normatywne

Dyrektywa RED II – Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady Unii Europejskiej 2018/2001 z dnia 11 grudnia 2018 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych w sektorze energetycznym.

Dyrektywa RED III – Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2023/2413 z dnia 18 października 2023 r. zmieniająca dyrektywę (UE) 2018/2001, rozporządzenie (UE) 2018/1999 i dyrektywę 98/70/WE w odniesieniu do promowania energii ze źródeł odnawialnych oraz uchylająca dyrektywę Rady (UE) 2015/652.

ISO 4260:1987 Petroleum products and hydrocarbons – Determination of sulfur content – Wickbold combustion method.

ISO 6326-3:1989 Natural gas – Determination of sulfur compounds. Part 3: Determination of hydrogen sulfide, mercaptan sulfur and carbonyl sulfide sulfur by potentiometry.

ISO 6326-5:1989 Natural gas – Determination of sulfur compounds. Part 5: Lingener combustion method.

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

PN-EN 16723-1:2016-12 Gaz ziemny i biometan używany w transporcie oraz biometan zatłaczany do sieci gazu ziemnego.

PN-ISO 19739:2010 Gaz ziemny – Oznaczanie związków siarki metodą chromatografii gazowej.

PN-ISO 20729:2020-10 Gaz ziemny – Oznaczanie związków siarki – Oznaczanie zawartości siarki całkowitej metodą fluorescencji w ultrafiolecie.

Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 2 lipca 2010 r. w sprawie szczegółowych warunków funkcjonowania systemu gazowego (Dz.U. z 2018 r. poz. 1158 i 1814).

Rozporządzenie Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 28 marca 2024 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie szczegółowych warunków funkcjonowania systemu gazowego (Dz.U. z 2024 r. poz. 517).

Rozporządzenie Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 6 sierpnia 2022 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie szczegółowych warunków funkcjonowania systemu gazowego (Dz.U. z 2022 r. poz. 1899).

Strony internetowe

International Energy Agency, World Energy Outlook Special Report, Outlook for Biogas and Biomethane, May 2025. <<https://iea.blob.core.windows.net/assets/5b757571-c8d0-464f-baad-bc30ec5ff46e/OutlookforBiogasandBiomethane.pdf>> (dostęp: lipiec 2025).

Potencjał biogazowni. <<https://www.teraz-srodowisko.pl/aktualnosci/potencjal-biogazowni-zielona-gospodarka-PolEco-2023-14090.html>> (dostęp: lipiec 2025).



Mgr Sylwia JĘDRYCHOWSKA

Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Analiz Naftowych; kierownik Laboratorium Rop i Analiz Standardowych

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków

E-mail: sylwia.jedrychowska@inig.pl