

Przegląd metod przygotowania mieszanin wzorcowych dla kontroli procesu nawaniania

Overview of the methods for preparing the mixtures for the control of the odorization process

Szymon Lisman, Anna Huszał

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Nawanianie, podobnie jak wiele innych procesów technologicznych, jest procesem stale ewoluującym. Dzięki szybko rozwijającej się technologii realizacji tego procesu pojawiają się coraz doskonalsze narzędzia służące do jego realizacji, wliczając w to również nadzór nad nim. Obecnie w Polsce proces nawaniania jest ustabilizowany i prowadzony na odpowiednio wysokim poziomie. Przyjęte zostały międzynarodowe standardy w tym zakresie. Jednym z ważniejszych wymagań dotyczących jakości gazów ziemnych dostarczanych odbiorcom z sieci rozdzielczej, gwarantującym ich bezpieczne użytkowanie, jest zapewnienie właściwego poziomu nawoniania, który będzie umożliwiał wykrycie niekontrolowanych upływów gazów z sieci rozdzielczej, instalacji i urządzeń gazowych. Zmienność stężenia środka nawaniającego w sieci gazowej jest wielkością dynamiczną, towarzyszącą stale procesowi nawaniania. Stąd wynika potrzeba stałego nadzoru metrologicznego nad przebiegiem procesu, m.in. przez pomiary stężenia środka nawaniającego. W ostatnich latach w przemyśle gazowniczym obserwuje się tendencję do prowadzenia coraz dokładniejszej kontroli procesu nawaniania metodami analitycznymi, w tym zwłaszcza metodą chromatografii gazowej. Podstawowym warunkiem uzyskiwania dokładnych wyników pomiarów wykonywanych metodami porównawczymi (do których zalicza się chromatografia gazowa), wymagającymi kalibracji lub wzorcowania urządzeń pomiarowych, jest stosowanie wzorców o odpowiedniej jakości metrologicznej. W celu uzyskania wyniku odznaczającego się możliwie jak najniższą niepewnością niezbędne jest wręcz stosowanie gazowych mieszanin wzorcowych środka nawaniającego o jak najwyższej tolerancji analitycznej. Jakość i stabilność gazów wzorcowych uzależniona jest od wielu różnorodnych czynników, takich jak czystość składników stosowanych do ich wytworzenia, szczelność instalacji służącej do ich wytwarzania czy rodzaj samej metody wytwarzania. W praktyce gazowe mieszaniny wzorcowe otrzymywane są przy zastosowaniu technik statycznych, dynamicznych lub mieszanych. Niniejszy artykuł przybliży różne metody sporządzania mieszanin wzorcowych jednego ze środków nawaniających, stosowanych m.in. w Polsce, jakim jest tetrahydrotiofen (THT). Opisano również wyniki przeprowadzonych w Zakładzie Nawaniania Paliw Gazowych Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego badań stabilności składu mieszanin wzorcowych THT wykonywanych metodą własną. Pozwoliły one określić minimalny okres przechowywania i użytkowania wzorców bez pogorszenia się ich jakości.

Słowa kluczowe: nawanianie paliw gazowych, kontrola nawaniania gazu.

ABSTRACT: Odorization, like many other technological processes, is a constantly evolving process. Thanks to the rapidly developing technology of its implementation, there are more and more perfect tools for the implementation of this process, including its supervision. Currently, the odorization process in Poland is stabilized and carried out at a sufficiently high level. International standards in this area have been adopted. One of the most important requirements concerning the quality of natural gases supplied to customers from the distribution network, guaranteeing their safe use, is to ensure the proper level of odorization, which will enable detection of uncontrolled gas leaks from the distribution network, gas installations and devices. Variability of odorant concentration in a gas network is a dynamic value that constantly accompanies the odorization process. Hence the need for constant metrological monitoring of the process course, e.g. by measuring the concentration of odorant. In recent years, there has been a strong tendency in the gas industry towards more precise control of the odorization process by analytical methods, especially gas chromatography. The basic condition for obtaining accurate results of measurements performed with comparative methods, requiring rating or calibration of measuring devices, is the use of standards of appropriate metrological quality. In order to obtain measurement results with the lowest possible uncertainty, it is even necessary to use standard gas mixtures for gas odorization with the highest analytical tolerance. The quality and stability of reference gases depends on many different factors, such as the purity of the ingredients used to produce them, the tightness of the installation used for their production or the type of the production method itself. In practice, standard

Autor do korespondencji: S. Lisman, e-mail: szymon.lisman@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 12.05.2021 r. Zatwierdzono do druku: 01.09.2021 r.

gas mixtures are obtained using static, dynamic or mixed techniques. The article below presents the different methods of preparing standard mixtures of one of the odorants, also used in Poland – tetrahydrothiophene (THT). It also describes the results of the study of the composition stability of THT standard mixtures, carried out by the own method, at the Gas Fuel Odorization Department of the Oil and Gas Institute – National Research Institute. They allowed to define the minimum period of storage and use of these standards without any changes of their quality.

Key words: gas odorization, gas odourisation control.

Wprowadzenie

Nawanianie gazu ziemnego jest czynnością niezwykle istotną w procesie dystrybucji paliw gazowych. Ze względu na jego zasadnicze znaczenie dla bezpieczeństwa odbiorców krajowe przepisy (Dz.U. 2018, poz. 1158) zobowiązują służby gazownicze do nawaniania gazu na odpowiednim poziomie, choć nie definiują rodzaju środka nawaniającego, rodzaju instalacji nawaniającej itp.

Obecnie w Europie stosuje się dwie podstawowe grupy środków nawaniających – tj. środki na bazie związków siarki oraz tzw. środki beziarkowe (Marcogaz, 2012; Salati et al., 2016).

Najczęściej stosowanym środkiem nawaniającym zawierającym siarkę jest tetrahydrotiofen (THT), dla którego alternatywę stanowi (wykorzystywany niszowo w Europie) beziarkowy środek nawaniający o nazwie handlowej Gasodor® S-Free® (Salati et al., 2016). W Polsce jako jedyny nawaniacz od wielu lat stosowany jest wyłącznie THT.

We wszystkich rozwiązaniach procesu nawaniania paliw gazowych realizowanych przez poszczególne kraje europejskie obowiązuje zasada, że odpowiednio dobrany poziom stężenia środka nawaniającego w gazie powinien zapewnić mieszaninie tego gazu z powietrzem wymaganą przepisami intensywność zapachu gazu w stopniu gwarantującym jego odpowiednio szybkie rozpoznanie (równym 2 według skali intensywności zapachu obowiązującej dla pomiarów odorymetrycznych (ST-IGG-0704:2019), równoznacznym z pojęciem zapachu „wyraźnie wyczuwalnego”).

Spełnienie wymagań dotyczących poziomu nawonienia paliw gazowych wymaga zastosowania urządzeń pomiarowych o odpowiedniej dokładności, monitorujących przebieg procesu, co jednocześnie pozwala na prowadzenie racjonalnej gospodarki środkiem nawaniającym.

Dla uzyskania wyników sprawdzeń stężenia środka nawaniającego w gazie o ściśle określonej niepewności wyniku konieczne jest stosowanie certyfikowanych wzorców. Ich jakość może być różna, na co wpływ ma wiele czynników, spośród których zasadnicze znaczenie ma proces przygotowania i stabilizowania wzorca (ISO Guide 34: 2009; Brown et al., 2014). Z uwagi na uwarunkowania realizacji procesu nawaniania w Polsce przegląd metod otrzymywania wzorców

stosowanych w tym obszarze ograniczono do mieszanin wzorcowych THT.

Kontrola nawaniania gazów ziemnych

Spośród ustandaryzowanych w Polsce metod kontroli nawonienia paliw gazowych (Lisman i Huszał, 2015) wyróżnia się m.in.:

- pomiar stopnia intensywności zapachu nawonionego paliwa gazowego;
- pomiar zawartości (stężenia) środka nawaniającego w paliwie gazowym.

Obowiązujące w tym zakresie krajowe regulacje prawne (Dz.U. 2018, poz. 1158) oraz wymogi normatywne (PN-C-04751:2011, PN-C-04753:2011) zgodnie potwierdzają, że parametrem świadczącym o odpowiednim poziomie nawonienia paliw gazowych jest intensywność zapachu (Huszał, 2016). Pozostaje to w zgodzie ze wspomnianą powyżej praktyką europejską (Salati et al., 2016). Również stężenie związków nawaniających może być wskaźnikiem oceny prawidłowości przebiegu procesu nawaniania paliw gazowych, a więc parametrem istotnym dla bezpieczeństwa ich użytkowania (PN-C-04751:2011). Pomiary te należy wykonywać zgodnie z wymaganiami PN-EN ISO 19739:2010, tj. metodą chromatografii gazowej z użyciem detektorów selektywnych dla związków siarki (Turkiewicz et al., 2013; Szlęk i Holewa, 2015). Dopuszczalne jest stosowanie także innych metod pomiaru stężenia środka nawaniającego, pod warunkiem że niepewność uzyskanych za ich pomocą wyników nie będzie większa niż ta, którą obarczone są wyniki otrzymane metodami określonymi normą PN-EN ISO 19739:2010, a stosowane analizatory będą regularnie wzorcowane. W procesie wzorcowania kluczową rolę odgrywają przedmiotowe wzorce gazowe.

Z praktyki krajowej wynika, że sposoby kontroli nawaniania gazów sieciowych nie odbiegają od praktyki europejskiej, w której również dominują pomiary stężenia środków nawaniających w gazie z użyciem metod instrumentalnych. Zestawienie stosowanych w Europie sposobów i częstotliwości kontroli nawaniania podano w tabeli 1 (Salati et al., 2016). Dominują analizy stężenia środków nawaniających metodą chromatografii gazowej.

Tabela 1. Charakterystyka europejskich systemów nawaniania gazu (Salati et al., 2016)**Table 1.** Gas odorization systems in Europe (Salati et al., 2016)

Kraj	Kontrola metodą węchową	Kontrola metodą chromatografii gazowej	Kontrola metodą elektrochemiczną / pomiary bezpośrednie	Kontrola przez zużycie nawaniacza	Częstotliwość kontroli: ciągła (Ci), okresowa (O)
Austria	nie	tak	tak	tak	O
Belgia	nie	tak	nie	tak (kontrola wzrokowa i obliczenie stężenia substancji zapachowej)	O (min. co 3 m-ce)
Szwajcaria	nie	tak	nie	nie	O (co 3 m-ce)
Czechy	tak	tak	tak	tak	O (co 6 m-cy)
Niemcy	tak	tak (wymagana prawnie)	tak	tak	Ci/O (2 razy w roku)
Dania	nie	tak	nie	tak (zużycie nawaniacza jest stale monitorowane)	O (2 razy w roku)
Grecja	nie	tak	nie	nie	O
Hiszpania	nie	tak	tak	nie	Ci/O (co 1 m-c)
Francja	nie	nie	tak	nie	Ci (przesył) O (dystrybucja)
Węgry	nie	nie	nie	tak	Ci/O
Irlandia	nie	nie	nie	tak	Ci/O (co 1 m-c)
Włochy	tak	tak	nie	nie (tylko w przypadku kontroli instalacji nawaniających)	O (co 6 m-cy)
Holandia	nie	tak	nie	tak	O (co 3 tygodnie)
Norwegia	nie	tak	nie	nie	O
<u>Polska</u>	tak (metoda węchowa jest podstawową metodą)	tak	tak (pomiary orientacyjne)	tak	Ci/O (co 2 tygodnie)
Portugalia	nie	nie	tak	tak	Ci/O (co 1 m-c)
Rumunia	tak (metoda węchowa jest podstawową metodą)	tak	tak	nie	O (co 3 m-ce)
Słowacja	tak (metoda węchowa jest podstawową metodą)	nie	tak	nie	Ci/O (co 6 m-cy)
Wielka Brytania	tak (metoda węchowa jest podstawową metodą)	nie (tylko w razie potrzeby)	nie	stale monitorowane	Ci/O

Gazowe mieszaniny wzorcowe i sposoby ich otrzymywania

Gazowa mieszanina wzorcowa (w tym również wzorce THT) to mieszanina gazowa o odpowiednio dobranym składzie służąca do wyznaczania krzywej kalibracyjnej i sporządzona w sposób odpowiadający najwyższemu możliwemu do osiągnięcia w danych warunkach poziomowi metrologicznemu. Zgodnie z normą PN-EN ISO 14532:2017 gazowe mieszaniny wzorcowe dzieli się według jakości:

- pierwotna gazowa mieszanina wzorcowa (lub inaczej mieszanina 1 rzędu) – ang. *primary standard gas mixture* (PSM) – jest to gazowa mieszanina wzorcowa o najwyższej jakości metrologicznej, sporządzana najczęściej metodą wagową. Jest stosowana do certyfikowania innych mieszanek wzorcowych;
- certyfikowana gazowa mieszanina wzorcowa – ang. *secondary standard gas mixture* (CRM) – jest to mieszanina gazowa o składzie określonym ze znanym stopniem niepewności podanym w certyfikacie. Certyfikacja musi być dokonana metodą znormalizowaną. Również certyfikat musi być sporządzony zgodnie z zaleceniem odpowiedniej normy (PN-EN ISO 6141:2015);
- robocza gazowa mieszanina wzorcowa – ang. *working reference gas mixture* (WRM) – to gazowa mieszanina stosowana rutynowo do kalibracji urządzenia pomiarowego.

Jako gaz dopełniający (tj. przeważający ilościowo składnik mieszaniny) w gazowych mieszaninach wzorcowych stosowany jest gaz obojętny, niewchodzący w interakcje ze składnikiem wzorcowym (w przypadku mieszanin wzorcowych THT jest to zwykle azot).

Wśród metod otrzymywania mieszanin wzorcowych, przydatnych do przygotowania wzorców gazowych THT, wyróżnić można m.in.:

- metodę wagową (grawimetryczną) – zalecana przez normy międzynarodowe do sporządzania gazowych mieszanin wzorcowych, w których wymagana dokładność dla każdego składnika powinna być lepsza niż 1%. W metodzie tej każdy składnik mieszaniny dodawany jest kolejno do butli gazowej zważonej przed napełnieniem i każdorazowo po dodaniu składnika. Stężenia składników podawane są w postaci ułamków masowych lub molowych. Stężenie wagowe każdego ze składników mieszaniny stanowi stosunek wagi składnika do wagi całej mieszaniny. Procedurę sporządzania mieszanin wzorcowych metodą wagową przez rozcieńczanie oraz sposób obliczania stężenia molowego ich składników określa norma PN-EN ISO 6142:2015;
- metodę manometryczną – to metoda statyczna umożliwiająca sporządzanie dużych ilości gazowych mieszanin

wzorcowych pod wysokim ciśnieniem. Składniki wzorcowe A, B, C itd. oraz gaz dopełniający są kolejno wprowadzane do naczynia, którego objętość uznaje się za stałą. Naczynie jest uprzednio oczyszczone oraz wytworzona jest w nim próżnia. Po wprowadzeniu każdego składnika należy dokonać pomiaru ciśnienia w naczyniu. Stężenie danego składnika wzorcowego jest równe stosunkowi przyrostu ciśnienia wywołanego wprowadzeniem tego składnika do całkowitego ciśnienia mieszaniny wzorcowej. Stężenie to jest wyrażone w postaci stosunku ciśnień. Przekształcenie wartości stężenia wyrażonego jako stosunek ciśnień w wartość wyrażoną jako stosunek molowy uzyskuje się metodami obliczeniowymi. Ponieważ zwykle wykorzystywane metody obliczeń nie są dokładne, metoda manometryczna jest często stosowana do uzyskania mieszaniny, w której wartości stężeń składników stanowią tylko pierwsze przybliżenie żądanych stężeń.

Dokładniejsze wartości stężeń składników w mieszaninie wyznacza się analityczną metodą porównawczą (wg PN-EN ISO 6143:2010). Podstawy do opracowania procedury sporządzania mieszanin wzorcowych metodą manometryczną określa norma PN-EN ISO 6146:1994 (obecnie wycofana).

Substancje, które są w temperaturze otoczenia cieczami, również mogą być używane do napełniania butli, ponieważ mają pewne ciśnienie par, w zależności od rodzaju i lotności tych substancji. Ciśnienie pary nasyconej składników mieszaniny musi być jednakże wyższe niż ich ciśnienie cząstkowe w mieszaninie gazowej w najniższej temperaturze, w której będzie używana próbka mieszaniny. Jeśli ciśnienie stanie się zbyt wysokie (lub temperatura zbyt niska), następuje kondensacja par, a tym samym stężenie tych składników w mieszaninie nie będzie stałe.

Homogenizacja mieszaniny jest funkcją wymiarów i geometrii zbiornika, turbulencji powstającej podczas wprowadzania składników oraz współczynników dyfuzji wzajemnej gazów. Naturalna homogenizacja mieszaniny gazowej może trwać kilka tygodni, co można przyspieszyć np. przez mieszanie;

- metodę objętościową dynamiczną – polega ona na łączeniu się dwóch lub więcej strumieni gazu o znanych objętościowych natężeniach przepływu w określonych warunkach w pojedynczy strumień. Ułamek objętościowy każdego składnika utworzonej w ten sposób mieszaniny oblicza się ze stosunku objętościowych natężeń przepływu.

Aby obliczyć ułamek molowy, należy znać odstępstwa mieszaniny od zachowania cechującego gaz doskonały lub też zmierzyć natężenie przepływu dla wszystkich gazów w postaci przepływu masy w jednostce czasu, co umożliwi bezpośrednie obliczenie ułamka masowego lub molowego mieszaniny.

Mieszanina wzorcowa, sporządzana dynamiczną metodą objętościową w postaci ciągłego strumienia, jest wprowadzana bezpośrednio do analizatora i na ogół nie ma możliwości tworzenia jej zapasu przez jej magazynowanie pod ciśnieniem. Techniki sporządzania mieszanin wzorcowych metodą dynamiczną podaje norma PN-EN ISO 6145-9:2012.

Ze względu na potrzebę wielokrotnego użycia wzorców THT oraz konieczność jego przechowywania przez okres minimum kilku miesięcy najbardziej pożądanymi metodami ich otrzymywania są dwie pierwsze spośród wymienionych metod.

W pracy badano stabilność mieszanin wzorcowych THT przygotowywanych metodą manometryczną w Zakładzie Nawaniania Paliw Gazowych INiG – PIB. Mieszaniny sporządzane są w 10-litrowych butlach aluminiowych o ciśnieniu początkowym 120–125 bar.

Użyte w badaniach mieszaniny przechowywane i zużywane były na zewnątrz, w niekontrolowanych warunkach wilgotności i temperatury (w przedziale od -20°C do $+30^{\circ}\text{C}$), analogicznie do warunków ich użytkowania na obiektach gazowniczych.

Przebadano dwie gazowe mieszaniny wzorcowe THT sporządzone w Zakładzie Nawaniania Paliw Gazowych INiG – PIB w butlach o numerach D 496332 oraz D 496341. Stabilność składu mieszanin badano według metodyki znormalizowanej (PN-EN ISO 16664:2017) – wyznaczono parametr statystyczny D , który obliczany jest z równania (1):

$$D = \frac{|x_0 - x_1|}{\sqrt{u^2(x_0) + u^2(x_1)}} \quad (1)$$

gdzie:

x_0 – przypisane stężenie składnika x w certyfikowanej mieszaninie gazowej,

x_1 – stężenie składnika x w certyfikowanej mieszaninie gazowej po upływie danego czasu,

$u(x_0)$ – niepewność przypisanego stężenia składnika x w certyfikowanej mieszaninie gazowej,

$u(x_1)$ – niepewność stężenia składnika x w certyfikowanej mieszaninie gazowej po upływie danego czasu.

Stabilność mieszaniny wzorcowej określa się dla następujących wartości parametru D :

$D \leq 2$ – brak znaczącej niestabilności,

$D > 2$ – znacząca niestabilność.

W tabeli 2 podano obliczone wartości parametru D w określonych interwałach czasowych. Wszystkie podane wartości stężenia THT odnoszą się do warunków $T = 20^{\circ}\text{C}$, $p = 101,325 \text{ kPa}$ (warunki wykonywania oznaczeń).

Otrzymane wartości parametru D badanych mieszanin sporządzonych w INiG – PIB spełniają warunki utrzymania stabilności $D \leq 2$. Zatem nie zaobserwowano istotnej utraty stabilności składu badanych wzorcowych mieszanin gazowych THT związanej z czasem ich przechowywania przez okres minimum 24 miesięcy.

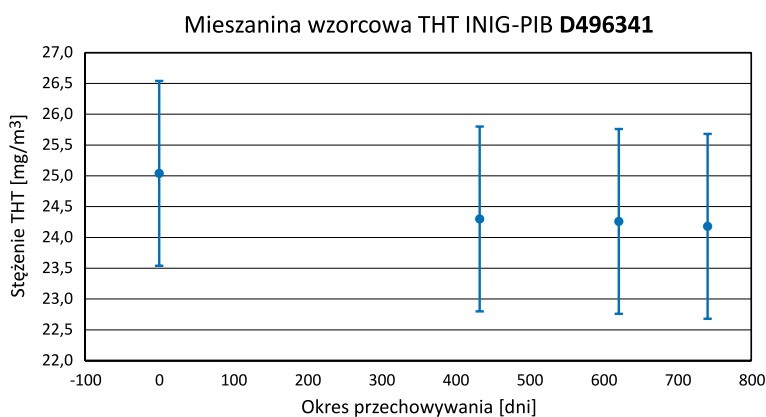
Tabela 2. Obliczenia do oceny stabilności mieszanin gazowych THT oznakowanych jako D 496341 i D 496332

Table 2. List of calculated values for assessing the stability of THT gas mixtures designated as D 496341 and D 496332

Mieszanina D 496341				
	wartość przypisana [mg/m ³]	czas przechowywania [dni]		
		433	621	741
Stężenie [mg/m ³]	25,04	24,30	24,26	24,18
Niepewność [mg/m ³]	1,5	1,5	1,5	1,5
Obliczony parametr D	–	0,3488	0,3677	0,4054
Mieszanina D 496332				
	wartość przypisana [mg/m ³]	czas przechowywania [dni]		
		433	621	741
Stężenie [mg/m ³]	24,96	25,02	24,71	24,58
Niepewność [mg/m ³]	1,5	1,5	1,5	1,5
Obliczony parametr D	–	0,0094	0,1556	0,2168

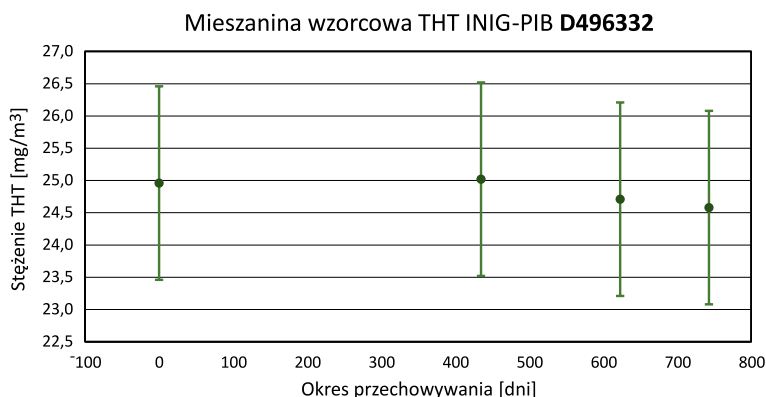
Warunki odniesienia: $T = 20^{\circ}\text{C}$, $p = 101,325 \text{ kPa}$

Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono zmiany zawartości THT w mieszaninach wzorcowych INiG – PIB.



Rys. 1. Wyniki badań stabilności stężenia THT we wzorcowej mieszaninie gazowej $\text{N}_2 + \text{THT}$ INiG – PIB D 496341 w zależności od czasu przechowywania

Fig. 1. Results of testing the concentration of THT in the standard gaseous mixture INiG – PIB designated as D 496341 depending on the storage time



Rys. 2. Wyniki badań stabilności stężenia THT we wzorcowej mieszance gazowej N₂ + THT INiG – PIB D 496332 w zależności od czasu przechowywania

Fig. 2. Results of testing the concentration of THT in the standard gaseous mixture INiG – PIB designated as D 496332 depending on the storage time

Podsumowanie

Z przedstawionego porównania wybranych sposobów kontroli procesu nawaniania gazu wynika, że Polska wpisuje się w trendy europejskie, w których dominuje nadzór nad stężeniem nawaniacza w sieci. Do prowadzenia tego nadzoru we właściwy sposób niezbędne jest stosowanie wzorców o odpowiedniej, dobranej do potrzeb jakości. Z przedstawionego przeglądu wybranych metod otrzymywania wzorców gazowych środków nawaniających najbardziej odpowiednie są metoda wagowa (grawimetryczna) i metoda manometryczna. Jedynie one pozwalają na uzyskanie stabilnych wzorców, które można przechowywać w dłuższym interwale czasowym.

Artykuł powstał na podstawie wyników pracy statutowej pt. *Walidacja metodyki przygotowywania mieszanin wzorcowych THT* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia 0089/WN/2019, nr archiwalny DK-4100-0078/2019.

Literatura

Brown A.S., van der Veen A.M.H., Arrhenius K., Downey M.L., Kuhnemuth D., Li J., Ent H., Culleton L.P., 2014. Traceable Reference Gas Mixtures for Sulfur-Free Natural Gas Odorants. *Anal. Chem.*, 86: 6695–6702. DOI: 10.1021/ac501525d.

Huszał A., 2016. Nadzór nad poziomem nawonienia paliw gazowych w świetle obowiązujących uregulowań prawnych i normatywnych. *Nafta-Gaz*, 11: 953–960. DOI: 10.18668/NG.2016.11.09.

Lisman S., Huszał A., 2015. Dostosowanie prototypu przystawki odorymetrycznej sprzężonej z chromatografem gazowym do badania zapachowej jakości gazów. *Nafta-Gaz*, 3:190–194.

Marcogaz, 2012. Survey on Odourisation analysis. *GI-OD-09-04*. <<http://www.marcogaz.org>> (dostęp: październik 2020).

Salati E., Borghols W., Casola A., Degroote Q., Dehaeseleer J., Humhal F., Kaesler H., Klaas U., Louvat A., Metz B., Pardinas J., Vinck H., 2016. Odourisation in Europe: the MARCOGAZ overview. *Raport*

Marcogaz GI-OD-16-06. <<https://www.marcogaz.org/wp-content/uploads/2021/04/GI-OD-16-06.pdf>> (dostęp: październik 2020).

Szlęk M., Holewa J., 2015. Optymalizacja metody oznaczania zawartości związków siarki występujących w paliwach gazowych. *Nafta-Gaz*, 5: 308–313.

Turkiewicz A., Kania M., Janiga M., 2013. Badania mikrobiologiczne i analizy chemiczne zawartości związków siarki w mediach złożowych pochodzących z warstw solnych obiektu magazynowania gazu ziemnego. *Nafta-Gaz*, 8: 588–598.

Akty prawne i dokumenty normatywne

ISO Guide 34:2009 General requirements for the competence of reference material producers.

PN-C-04751:2011 Gaz ziemny. Ocena jakości.

PN-C-04753:2011 Gaz ziemny. Jakość gazu dostarczanego odbiorcom z sieci dystrybucyjnej.

PN-EN ISO 14532:2017 Gaz ziemny. Słownictwo.

PN-EN ISO 16664:2017-10 Analiza gazu – Postępowanie z gazami wzorcowymi i gazowymi mieszaninami wzorcowymi – Wytyczne.

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

PN-EN ISO 6141:2015 Analiza gazu. Zawartość certyfikatów dla gazowych mieszanin wzorcowych.

PN-EN ISO 6142-1:2015 Analiza gazu. Sporządzanie gazowych mieszanin wzorcowych. Część 1: Metoda wagowa dla mieszanin 1 rzędu.

PN-EN ISO 6143:2010 Analiza gazu. Metody porównawcze do określania i sprawdzania składu gazowych mieszanin wzorcowych.

PN-EN ISO 6145-9:2012 Analiza gazu. Sporządzanie gazowych mieszanin wzorcowych z zastosowaniem dynamicznych metod objętościowych. Część 9: Metoda nasyceniowa.

PN-EN ISO 6146:1994 Analiza gazu. Sporządzanie gazowych mieszanin wzorcowych. Metoda manometryczna.

Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 2 lipca 2010 r. w sprawie szczegółowych warunków funkcjonowania systemu gazowego, tekst jednolity Dz.U. z 2018 r. poz. 1158.

ST-IGG-0704:2019 Nawanianie paliw gazowych. Kontrola nawaniania paliw gazowych metodami odorymetrycznymi.



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



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