

## Porównanie oznaczeń siarkowodoru z użyciem różnych typów detekcji (FPD, TCD) stosowanych w chromatografii gazowej

### Comparison of hydrogen sulfide determination with the use of different types of detection (FPD, TCD) applied in gas chromatography

Agnieszka Wciślak, Marek Janiga, Małgorzata Kania

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

**STRESZCZENIE:** Odpowiedni dobór detektorów w chromatografii gazowej pozwala na dokładniejsze pomiary analizowanych związków. Wybór detektora zależy od substancji, które chcemy oznaczać, od ich procentowej zawartości w analizowanym gazie, a w niektórych przypadkach również od matrycy próbki, w której dany związek się znajduje. Związki siarki są bardzo częstym przedmiotem badań w laboratoriach geochemicznych. Jak dotąd zdecydowanie najpopularniejszym dostępnym na rynku detektorem do pomiaru ich stężeń jest FPD, używany również w Laboratorium Geochemii Nafty i Gazu INiG – PIB. Jednak w zależności od rodzaju i ilości związków siarki można, po opracowaniu odpowiedniej metodyki, użyć również detektorów FID i TCD. Przy badaniu bardzo niskich stężeń siarkowodoru zgodnie z doniesieniami literaturowymi sugerowane jest użycie detektora SCD, a przy badaniach stężeń wysokich można zastosować miareczkowanie jodometryczne. W ramach badań została wykonana kalibracja oraz przeprowadzono elementy walidacji metodyk oznaczania siarkowodoru na zróżnicowanych poziomach stężeń z użyciem detektorów FPD i TCD. Została sprawdzona specyficzność oraz selektywność zastosowanych metodyk badawczych. Ustalono granicę wykrywalności oraz oznaczalności, obliczono powtarzalność, a także liniowość. Kalibracja oraz wybrane elementy walidacyjne pokazały, jakie są możliwości zastosowanych detektorów, a także dały wiedzę, na jakim poziomie należy oznaczać siarkowodor przy użyciu poszczególnych detektorów powszechnie wykorzystywanych w chromatografii gazowej. Wykonane badania udowodniły, że opracowane metodyki spełniają założone kryteria akceptacji dla wybranych elementów walidacji. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że detektor FPD jest adekwatnym wyborem przy badaniach siarkowodoru w zakresie od 1 ppm do 10 ppm, natomiast TCD jest odpowiedni do oznaczeń wyższych stężeń siarkowodoru, tj. od 0,5% do 5%.

Słowa kluczowe: związki siarki, siarkowodor, detektor TCD, detektor FPD, elementy walidacyjne.

**ABSTRACT:** Appropriate selection of detectors in gas chromatography allows for more accurate measurements of the analyzed compounds. The choice of the detector depends on the substances one needs to determine and the percentage share in the analyzed gas, and in some cases also on the sample matrix. Sulfur compounds are a very frequent subject of examination in geochemical laboratories. Until now, the most popular detector commercially available for measuring their concentrations is FPD, also used in the Oil and Gas Geochemistry Laboratory of the Oil and Gas Institute – National Research Institute. However, depending on the type and amount of sulfur compounds, FID and TCD detectors can also be used (when developing an appropriate methodology). In case of low concentrations of hydrogen sulfide, the use of an SCD detector is suggested according to publications, while for high concentrations, iodometric titration can be used. As a part of the research, calibration was performed and elements of validation of the methodologies for the determination of hydrogen sulfide at various concentration levels with the use of FPD and TCD detectors were carried out. The specificity and selectivity of the applied analysis methodologies were checked. The limit of detection and quantification was determined, and the repeatability and linearity for the hydrogen sulfide were calculated. The calibration and selected validation elements showed the capabilities of the detectors used, as well as the knowledge at what level hydrogen sulfide should be determined by individual detectors, commonly used in gas chromatography. This research proved that the developed methodologies meet the assumed acceptance criteria for selected elements of validation. As a result of the conducted research, it was found that the FPD detector is an adequate choice for hydrogen sulfide tests in the range from 1 ppm to 10 ppm, while TCD is suitable for the determination of higher concentrations of hydrogen sulfide, i.e. from 0.5% to 5%.

Key words: sulfur compounds, hydrogen sulfide, TCD detector, FPD detector, validation elements.

---

Autor do korespondencji: A. Wciślak, e-mail: [agnieszka.wcislak@inig.pl](mailto:agnieszka.wcislak@inig.pl)

Artykuł nadesłano do Redakcji: 12.01.2022 r. Zatwierdzono do druku: 04.04.2022 r.

## Wstęp

Na rynku już w latach 90. XX wieku do oznaczania związków siarki dostępnych było wiele komercyjnych i eksperymentalnych detektorów (Shearer et al., 1990). Były to: detektor płomieniowo-fotometryczny (FPD), detektor przewodnictwa elektrolitycznego (Halla), detektor emisji atomowej, detektor siarki wychwytyjący elektrony i różne detektory chemiluminescencji (Drushel, 1983; Gaffney et al., 1985; Dressier, 1986). Jak dotąd zdecydowanie najpopularniejszym dostępnym na rynku detektorem do pomiaru związków siarki jest FPD.

Mimo że detektor FPD jest powszechnie używanym detektorem, który wykrywa bardzo małe ilości związków siarki, to do oznaczania ich śladowych ilości najlepszy byłby detektor SCD. Detektor chemiluminescencji siarki (SCD) jest połączony bezpośrednio z obudową płomienia detektora płomieniowo-jonizacyjnego (FID), dzięki czemu jest kompatybilny z większością istniejących chromatografów gazowych i może znaleźć się w większości laboratoriów chromatografii gazowej. SCD wykorzystuje płomień redukujący (około 1–2 równoważniki H<sub>2</sub> na jeden równoważnik O<sub>2</sub> w powietrzu) do wytwarzania SO. Wychwytuje on najmniejsze ilości związków siarki, a zgodnie z literaturą (Shearer et al., 1990) precyzja jest na bardzo wysokim poziomie.

Oprócz wyżej wymienionych detektorów w chromatografii gazowej do oznaczeń siarkowodoru można również analizować gazy według normy branżowej BN-89-0541-03/05. Jest to norma określająca oznaczanie siarkowodoru i rozpuszczalnych siarczków metodą jodometryczną (BN-89-0541-03/05).

Celem artykułu jest zatem zestawienie i porównanie różnych metod oznaczania związków siarki w próbkach gazowych oraz dobór najlepszego detektora do odpowiednich stężeń siarkowodoru. Do oznaczeń użyto detektorów FPD i TCD. Została przeprowadzona kalibracja oraz wybrane elementy walidacji metodyk badawczych dla wyżej wymienionych detektorów.

## Metodyka badań

Do analiz chromatograficznych próbek z wysoką zawartością siarkowodoru zastosowano dwukanałowy zaworowy chromatograf gazowy Agilent 8890GC z oprogramowaniem ChemStation ver. 2.3.54 oraz układ kolumn i detektorów: detektor ciepłno-przewodnościowy TCD (ang. *thermal conductivity detector*) wraz z kolumną pakowaną PorakQ 6ft x 1,8IN 88 HayesepQ Molecular Sieve 5A Batch W07014 9FT x 1/8IN x 2,00UM. W trakcie analizy jako gazu nośnego użyto helu z przepływem 3–23,5 ml/min. Zastosowano program temperaturowy od 30°C do 260°C. Temperatury robocze wynosiły: detektora FID oraz dozownika: 300°C i detektora TCD: 250°C.

Do analiz chromatograficznych próbek zawierających niską zawartość siarkowodoru zastosowano dwukanałowy zaworowy chromatograf gazowy Agilent 8890GC z oprogramowaniem ChemStation ver. 2.3.54 oraz układ kolumn i detektorów: detektor płomieniowo-fotometryczny FPD (ang. *flame photometric detector*) wraz z kolumną kapilarną Db-1 o długości 60 m oraz średnicy zewnętrznej 0,53 mm i wewnętrznej 5 µm. W trakcie analizy jako gazu nośnego użyto helu z przepływem 12 ml/min. Zastosowano program temperaturowy od 30°C do 240°C. Temperatury robocze wynosiły: detektora FPD oraz dozownika: 200°C. Przy dozowaniu próbek została użyta pętla dozująca, jednak układ ten, jak i wcześniej opisany, są wyposażone także w typowy dozownik split/splitless.

## Związki siarki

Siarkowodor to związek nieorganiczny. Jest bezbarwnym, silnie toksycznym gazem. Masa molowa tego związku to 34,08 g/mol, a gęstość wynosi 0,001539 g/cm<sup>3</sup>. Siarkowodor w powietrzu może tworzyć mieszaninę wybuchową (zaw. 3,3–46% obj.), jest również substancją palną. W środowisku naturalnym towarzyszy złożom ropy naftowej i gazu ziemnego oraz występuje w niektórych wodach mineralnych. Jest również produkowany przez bakterie w procesie gnicia. Podwyższone stężenia H<sub>2</sub>S można zaobserwować przy produkcji kwasu siarkowego, disiarczku węgla, a także w koksowniach i gazowniach (Janoszka et al., 2013).

## Walidacja i kryteria akceptacji

Walidacja metody badawczej w laboratorium jest konieczna, aby:

- potwierdzić poprawność metody bez kosztownego potwierdzenia w badaniach międzylaboratoryjnych;
- dostarczyć dowodów na wiarygodność metod analitycznych, jeżeli dane z badań prowadzonych we współpracy międzylaboratoryjnej nie są ujawnione lub gdy przeprowadzenie formalnego badania międzylaboratoryjnego nie jest możliwe;
- zapewnić, że opracowane metody są stosowane prawidłowo (Thompson et al., 2002).

## Wyniki wybranych elementów walidacji

### Specyficzność oraz selektywność

Już w trakcie optymalizowania warunków oznaczania związków siarki w próbkach gazowych będących przedmiotem

**Tabela 1.** Kryteria akceptacji wybranych elementów walidacji metod analitycznych (za Kania i Janiga, 2011)**Table 1.** Criteria for the acceptance of selected elements of validation of analytical methods (after Kania and Janiga, 2011)

Element walidacji	Kryteria akceptacji
Specyficzność / selektywność:	– brak pików o tych samych czasach retencji odpowiadających czasom retencji oznaczanych składników na chromatogramie ślepej próby, – piki odpowiadające analizowanym składnikom dobrze rozdzielone, – rodzaj matrycy próbki nie może mieć istotnego wpływu na rozdział oznaczanych składników oraz zakłócać pomiaru
Granica wykrywalności (LOD)	– sygnał odpowiadający poziomowi wykrywalności metody powinien mieć minimum 3-krotnie wyższą wartość niż sygnał szumu ( $S/N \geq 3$ )
Granica oznaczalności (LOQ)	– sygnał odpowiadający poziomowi oznaczalności metody powinien mieć minimum 10-krotnie wyższą wartość niż sygnał szumu ( $S/N \geq 10$ )
Liniowość	– współczynnik korelacji $R \geq 0,99$ , – RSD pomiędzy kolejnymi pomiarami na tym samym poziomie stężenia $\leq 5\%$
Precyzja metody – powtarzalność	– RSD $\leq 5\%$ , w przypadku niskich poziomów stężeń (ppm): $\leq 15\%$
Zakres	– w badanym zakresie stężeń metoda spełnia kryteria akceptacji dla testów dokładności, liniowości i precyzji
Odporność	– pomimo niewielkich zmian warunków analizy uzyskuje się zgodne i wiarygodne wyniki

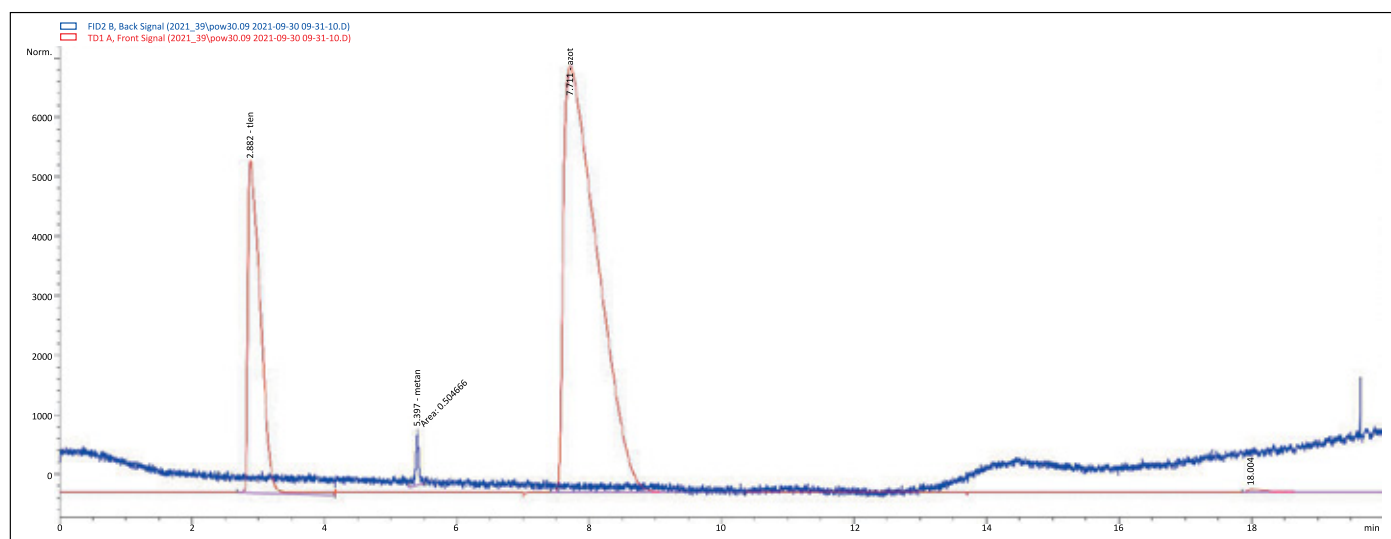
badania badano specyficzność i selektywność. Celem był jak najlepszy rozdział poszczególnych składników przy jak najmniejszym wpływie składników przeszkadzających, np. matrycy wzorca (Kania i Janiga, 2011). Poniżej przedstawiono przykładowe chromatogramy dla próbki ślepej (powietrze atmosferyczne) (rysunek 1) oraz wzorca (rysunek 2) oznaczonych przy użyciu detektora TCD.

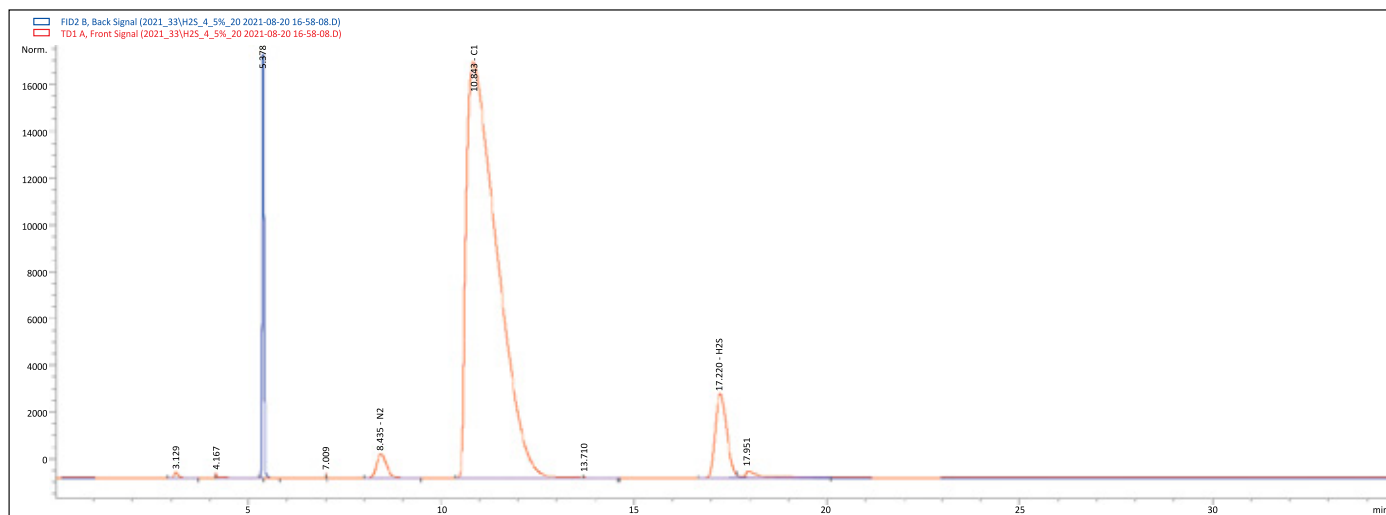
Selektywność metodyki została udowodniona w trakcie analiz próbek gazowych mieszanin wzorcowych – piki odpowiadające analizowanym składnikom charakteryzowały się dobrą rozdzielczością. Dodatkowo nie stwierdzono obecności pików odpowiadających czasom retencji oznaczanych związków na chromatogramie ślepej próby, co spełnia kryterium specyficzności.

W trakcie testów walidacyjnych wykazane zostało, że rodzaj matrycy (np. azot, metan, powietrze atmosferyczne) nie ma istotnego wpływu na rozdział analizowanych składników i nie stanowi czynnika zakłócającego pomiar. Kryteria akceptacji zostały spełnione (tabela 1).

#### Granica LOD oraz LOQ

Granica wykrywalności (ang. *limit of detection*, LOD) określa najmniejszą ilość / najmniejsze stężenie badanej substancji możliwe do wykrycia za pomocą danej metodyki analitycznej z określonym prawdopodobieństwem. Natomiast granica oznaczalności (ang. *limit of quantification*, LOQ) określa najmniejszą ilość / najmniejsze stężenie badanej substancji możliwe do ilościowego oznaczenia przy użyciu danej metodyki

**Rysunek 1.** Chromatogram przedstawiający skład powietrza atmosferycznego analizowanego przy użyciu detektora TCD (linia czerwona)**Figure 1.** Chromatogram of the atmospheric air composition analyzed by the TCD (red line)



**Rysunek 2.** Chromatogram przedstawiający skład wzorca zawierającego H<sub>2</sub>S o nominalnej zawartości 5% oznaczony przy użyciu detektora TCD (linia czerwona)

**Figure 2.** Chromatogram of the gas standard composition with a nominal content 5% of H<sub>2</sub>S determined by the TCD (red line)

analitycznej (z określoną akceptowalną dokładnością i precyzją). Wartość LOQ jest wielokrotnością wyznaczonej wartości LOD (Kaza et al., 2009; Kania i Janiga, 2011).

Podane granice zostały obliczone z tzw. stosunku sygnału do szumu (ang. *signal to noise ratio*, S/N), gdzie wysokość piku pochodzącego od sygnału danego składnika była około 3 razy większa (w przypadku granicy wykrywalności) i 10 razy większa (w przypadku granicy oznaczalności) niż wysokość szumów (linii bazowej) (Kaza et al., 2009). W tabeli 2 przedstawiono granice wykrywalności i oznaczalności siarkowodoru obliczone przy użyciu detektorów TCD i FPD.

W zależności od typu przewidywanego stężenia siarkowodoru w próbce do jego oznaczenia należy dobrać odpowiedni detektor.

**Tabela 2.** Obliczone granice wykrywalności i oznaczalności siarkowodoru analizowanego przy użyciu detektorów TCD i FPD

**Table 2.** Calculated limits of detection and quantification of hydrogen sulfide with the use of TCD and FPD detectors

Analizowany związek siarki	Detektor	LOD [ppm]	LOQ [ppm]
Siarkowódór	TCD	881,17333	2937,24442
Siarkowódór	FPD	0,00586	0,01954

### Powtarzalność

W celu sprawdzenia powtarzalności metody dla poszczególnych związków siarki wykonano po sześć niezależnych pomiarów wzorca gazowego na różnych poziomach stężeń. Następnie określono rozrzut uzyskanych wyników średniej na podstawie wartości odchylenia standardowego.

Powtarzalność dla oznaczeń wzorca H<sub>2</sub>S o nominalnych stężeniach 0,5%, 1%, 2,5% i 5% przy użyciu detektora TCD

jest bardzo wysoka, o czym świadczą m.in. wartości odchylenia standardowego (RSD), które na żadnym badanym poziomie stężeń nie przekroczyły 2% (tabela 3). Najmniejszy rozrzut wyników w przypadku tego detektora stwierdzono dla pomiarów na najwyższym poziomie, tj. 5% H<sub>2</sub>S, gdzie RSD wynosiło 0,71%. Z kolei badania niskich stężeń siarkowodoru (1 ppm, 2 ppm, 5 ppm i 10 ppm) za pomocą detektora FPD cechują się niższą powtarzalnością (tabela 4). Obliczone RSD mieści się w przedziale od 4,25% do 9,67%. Warto zauważyć, że im wyższe badane stężenie H<sub>2</sub>S, tym mniejszy rozrzut wyników uzyskanych przy użyciu detektora FPD. W obu przypadkach zostały spełnione założone kryteria akceptacji.

### Liniowość

Została wyznaczona liniowość dla analiz siarkowodoru na różnym poziomie stężeń badanych na detektorach TCD oraz FPD. W celu sprawdzenia liniowości metodyki dla poszczególnych składników wykonano kilka pomiarów gazowych mieszanin wzorcowych na różnych poziomach stężeń, obliczono średnią, a następnie wyznaczono zależności pola powierzchni piku w funkcji stężenia, jak również współczynnika odpowiedzi detektora dla oznaczanego związku w funkcji jego stężenia.

Kryteria akceptacji zostały spełnione dla metodyki oznaczania siarkowodoru za pomocą detektora TCD (w zakresie 0,5–5%). W analizowanym zakresie stężeń udowodniono satysfakcjonującą liniowość walidowanej metodyki: współczynnik korelacji *R* wyniósł 0,9999 (rysunek 3), natomiast współczynnik zmienności pomiędzy kolejnymi pomiarami na tym samym poziomie stężenia nie przekroczył 1,5% (rysunek 4) (spełniając kryteria akceptacji RSD ≤ 5%).

Natomiast w przypadku detektora FPD dla oznaczeń siarkowodoru w zakresie 1–10 ppm zostały spełnione kryteria

**Tabela 3.** Porównanie wyników powtarzalności pomiaru dla siarkowodoru na różnych poziomach stężeń oznaczanych z użyciem detektora TCD  
**Table 3.** Comparison of the repeatability results for hydrogen sulfide at different concentrations levels using the TCD detector

0,5% H <sub>2</sub> S TCD			1% H <sub>2</sub> S TCD			2,5% H <sub>2</sub> S TCD			5% H <sub>2</sub> S TCD		
	Powierzchnia pików [pA·s]	Stężenie oznaczone [%]		Powierzchnia pików [pA·s]	Stężenie oznaczone [%]		Powierzchnia pików [pA·s]	Stężenie oznaczone [%]		Powierzchnia pików [pA·s]	Stężenie oznaczone [%]
1	1525,8	0,49992	1	3113,0	1,00357	1	8106,7	2,47477	1	16789,2	5,00160
2	1531,0	0,50162	2	3084,3	0,99431	2	8332,9	2,54383	2	16704,0	4,97622
3	1539,2	0,50431	3	3055,0	0,98487	3	8140,6	2,48512	3	16878,6	5,02823
4	1512,7	0,49563	4	3097,1	0,99844	4	7936,7	2,42288	4	16659,1	4,96284
5	1524,5	0,49949	5	3084,9	0,99451	5	7976,3	2,43497	5	16975,1	5,05698
6	1503,9	0,49274	6	3167,2	1,02104	6	8277,8	2,52701	6	16882,5	5,02940
	Średnia	0,49895		Średnia	0,99946		Średnia	2,48143		Średnia	5,00921
	Min	0,49274		Min	0,98487		Min	2,42288		Min	4,96284
	Max	0,50431		Max	1,02104		Max	2,54383		Max	5,05698
	SD	0,00416		SD	0,01223		SD	0,04820		SD	0,03563
	RSD	0,83%		RSD	1,22%		RSD	1,94%		RSD	0,71%

**Tabela 4.** Porównanie powtarzalności pomiaru dla siarkowodoru na różnych poziomach stężeń oznaczanych z użyciem detektora FPD  
**Table 4.** Comparison of the repeatability results for hydrogen sulfide at different concentrations levels using the FPD detector

1 ppm H <sub>2</sub> S FPD			2 ppm H <sub>2</sub> S FPD			5 ppm H <sub>2</sub> S FPD			10 ppm H <sub>2</sub> S FPD		
	Powierzchnia pików [pA·s]	Stężenie oznaczone [%]		Powierzchnia pików [pA·s]	Stężenie oznaczone [%]		Powierzchnia pików [pA·s]	Stężenie oznaczone [%]		Powierzchnia pików [pA·s]	Stężenie oznaczone [%]
1	9079	1,02057	1	29122	1,86527	1	428556	5,18110	1	643057	9,88872
2	9825	1,10451	2	30457	1,95079	2	390487	4,72085	2	642106	9,87409
3	9208	1,03516	3	28410	1,81966	3	375191	4,53593	3	606198	9,32191
4	7485	0,84141	4	32579	2,08669	4	372821	4,78877	4	619304	9,52345
5	9921	1,11526	5	31533	2,01972	5	418113	5,05484	5	626997	9,64174
6	9466	1,06411	6	34424	2,20487	6	422558	5,10858	6	684331	10,52341
	Średnia	1,03017		Średnia	1,99117		Średnia	4,89835		Średnia	9,79555
	Min	0,84141		Min	1,81966		Min	4,53593		Min	9,32191
	Max	1,11526		Max	2,20487		Max	5,18110		Max	10,52341
	SD	0,09967		SD	0,14318		SD	0,25436		SD	0,41633
	RSD	9,67%		RSD	7,19%		RSD	5,19%		RSD	4,25%

**Tabela 5.** Wyniki testu liniowości dla H<sub>2</sub>S oznaczanego na detektorze TCD

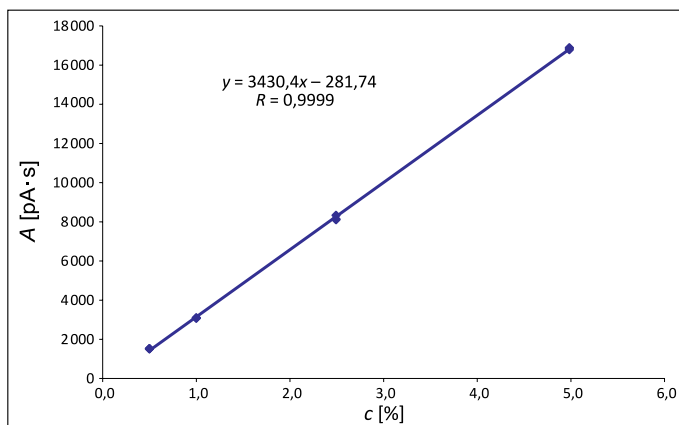
**Table 5.** Results of the linearity test for H<sub>2</sub>S analyzed using the TCD detector

Stężenie H <sub>2</sub> S w mieszaninie wzorcowej	Średnia powierzchnia piku	Odchylenie standardowe	Względne odchylenie standardowe
[%]	[pA·s]	[pA·s]	[%]
0,4989	1521,00	7,22	0,47
0,9966	3088,77	7,22	0,23
2,4915	8193,40	121,99	1,49
4,9830	16850,10	52,78	0,31
Statystyczna ewaluacja wyników liniowości			
Równanie prostej		$y = 3430,4x - 281,74$	
Współczynnik korelacji <i>R</i>		0,9999	

**Tabela 6.** Wyniki testu liniowości dla H<sub>2</sub>S oznaczanego na detektorze FPD

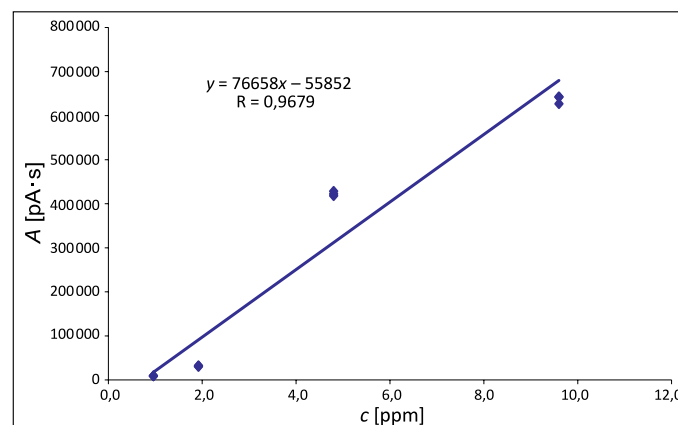
**Table 6.** Results of the linearity test for H<sub>2</sub>S analyzed using the FPD detector

Stężenie H <sub>2</sub> S w mieszaninie wzorcowej	Średnia powierzchnia piku	Odchylenie standardowe	Względne odchylenie standardowe
[%]	[pA·s]	[pA·s]	[%]
0,96	9250,88	197,15	2,13
1,92	31522,90	1060,94	3,37
4,80	423075,67	5240,71	1,24
9,60	637386,73	9010,67	1,41
Statystyczna ewaluacja wyników liniowości			
Równanie prostej		$y = 76658x - 55852$	
Współczynnik korelacji <i>R</i>		0,9679	



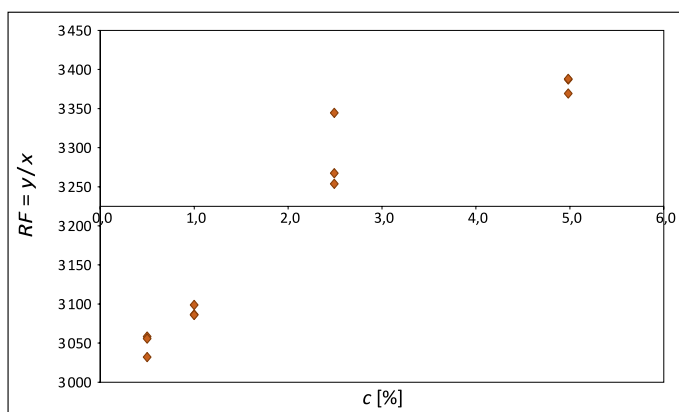
**Rysunek 3.** Przebieg regresji liniowej dla H<sub>2</sub>S oznaczanego na detektorze TCD

**Figure 3.** Trend of the linear regression for H<sub>2</sub>S analyzed using the TCD detector



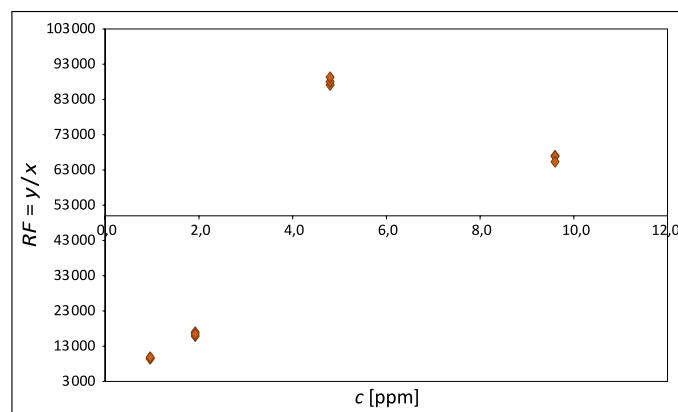
**Rysunek 5.** Przebieg regresji liniowej dla H<sub>2</sub>S oznaczanego na detektorze FPD

**Figure 5.** Trend of the linear regression for H<sub>2</sub>S analyzed using the FPD detector



**Rysunek 4.** Zależność współczynnika odpowiedzi detektora od stężenia H<sub>2</sub>S oznaczanego na detektorze TCD

**Figure 4.** The dependence of the detector response factor on the concentration of H<sub>2</sub>S analyzed using the TCD detector



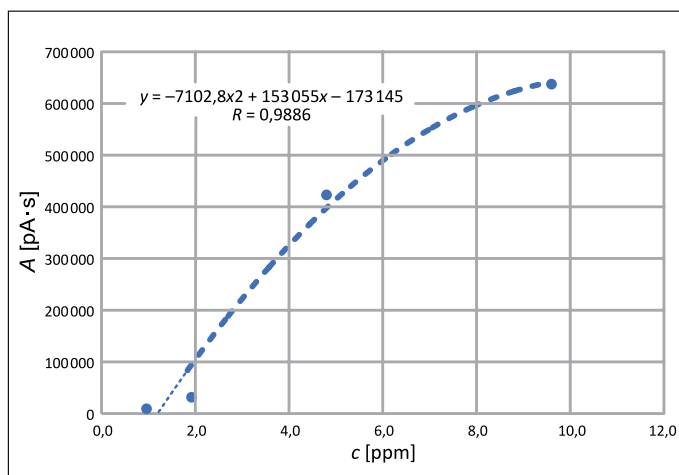
**Rysunek 6.** Zależność współczynnika odpowiedzi detektora od stężenia H<sub>2</sub>S oznaczanego na detektorze FPD

**Figure 6.** The dependence of the detector response factor on the concentration of H<sub>2</sub>S analyzed using the FPD detector

akceptacji dla współczynnika zmienności pomiędzy kolejnymi pomiarami na tym samym poziomie stężenia, które nie przekroczyły 5%. W analizowanym zakresie stężeń współczynnik

korelacji *R* dla liniowej linii trendu wynosi 0,9679 (rysunek 5), co sugeruje, że detektor FPD dla oznaczeń związków siarki charakteryzuje się nieliniową zależnością sygnału od stężenia

(Szlęk i Holewa, 2015). Potwierdza to również zależność współczynnika odpowiedzi detektora od stężenia  $H_2S$  oznaczanego na detektorze FPD (rysunek 6). W związku z tym na etapie kalibracji należy wyznaczyć inną linię trendu, której współczynnik korelacji  $R$  jest na wyższym poziomie (rysunek 7).



**Rysunek 7.** Przykładowy przebieg nieliniowej krzywej kalibracyjnej dla  $H_2S$  oznaczanego na detektorze FPD

**Figure 7.** An example of a non-linear calibration curve for  $H_2S$  determined on the FPD detector

### Dyskusja i wnioski

Dla detektorów TCD oraz FPD zostały przeprowadzone badania elementów walidacyjnych na różnych poziomach stężeń potwierdzające wiarygodność tych metodyk.

W trakcie tych badań udowodniono, że opracowana metodyka oznaczeń siarkowodoru przy użyciu detektorów TCD i FPD spełnia założone kryteria akceptacji odnośnie do: selektywności/specyficzności, granicy wykrywalności i oznaczalności, liniowości oraz powtarzalności. Rodzaj matrycy próbki nie ma istotnego wpływu na rozdział analizowanych składników i nie stanowi czynnika zakłócającego pomiar, dlatego próbki, których składnikiem głównym jest azot, powietrze czy metan, mogą być analizowane przy użyciu wyżej opisanych procedur.

Związki zawierające siarkę często znajdują się w strumieniach gazu ziemnego i są postrzegane jako niepożądane zanieczyszczenia (Pham Tuan 1998; Gras et al., 2009; Szlęk i Holewa, 2015). Z tego powodu w laboratoriach geochemicznych dobór odpowiedniego zakresu stężeń, w którym dana metodyka oznaczeń ma zastosowanie, jest bardzo istotny. Dzięki detektorowi TCD można oznaczać  $H_2S$  na bardzo wysokich poziomach stężeń, za to detektor FPD ma dużo niższą granicę wykrywalności oraz oznaczalności, dzięki czemu związki siarki można oznaczać już na poziomie setnych części ppm.

Dotychczasowe analizy z użyciem chromatografu gazowego z detektorem FPD pozwalały jedynie na wąski zakres badań związków siarki i były ograniczone do próbek o niskich

stężeniach siarkowodoru (np. próbki pochodzące z degazacji rdzeni skalnych lub gazy naturalne). Przeprowadzone elementy walidacji potwierdziły skuteczność metodyki oznaczania  $H_2S$  w zakresie od 1 ppm do 10 ppm. Wyniki badań przedstawionych w niniejszym artykule pozwolą rozszerzyć ofertę badawczą Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego o analizy gazów przy użyciu innych detektorów w szerszym zakresie zawartości związków siarki. W oznaczeniach wyższych stężeń siarkowodoru doskonale sprawdza się detektor TCD.

Powtarzalność w przypadku oznaczeń wzorca  $H_2S$  o nominalnych stężeniach w zakresie 0,5–5% przy użyciu detektora TCD jest bardzo wysoka, o czym świadczą m.in. wartości RSD, które na żadnym badanym poziomie stężeń nie przekroczyły 2%. Z kolei badania niskich stężeń siarkowodoru, w zakresie 1–10 ppm, za pomocą detektora FPD cechują się niższą powtarzalnością, jednak obliczone wartości RSD nie przekroczyły 10%. Warto zauważyć, że im wyższe badane stężenie  $H_2S$ , tym mniejszy rozrzut wyników uzyskanych przy użyciu detektora FPD. W przypadku obu detektorów zostały spełnione założone kryteria akceptacji.

Dla detektora TCD w analizowanym zakresie stężeń 0,5–5%  $H_2S$  udowodniono satysfakcjonującą liniowość walidowanej metodyki: współczynnik korelacji  $R$  wyniósł 0,9999, a współczynnik zmienności pomiędzy kolejnymi pomiarami na tym samym poziomie stężenia nie przekroczył 1,5%. Natomiast w przypadku detektora FPD dla oznaczeń siarkowodoru w zakresie 1–10 ppm współczynnik korelacji  $R$  dla liniowej linii trendu wyniósł 0,9679, co sugeruje, że detektor FPD dla oznaczeń związków siarki charakteryzuje się nieliniową zależnością sygnału od stężenia (Szlęk i Holewa, 2015), i potwierdza zasadność przeprowadzenia kalibracji metodyki badawczej za pomocą innej linii trendu.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Ocena kryterium doboru metody analiz związków siarki w próbkach gazowych z wykorzystaniem różnych typów detekcji (FPD i TCD)*, praca INiG – PIB; nr zlecenia: 0072/SG/2021, nr archiwalny: DK-4100-0060/2021.

### Literatura

- Dressier M., 1986. Selective Gas Chromatographic Detectors. Elsevier, Amsterdam.
- Drushel H.V., 1983. Needs of the Chromatographer – Detectors. *Journal of Chromatographic Science*, 21: 375–384.
- Gaffney J.S., Spandau D.J., Kelly T.J., Tanner R.L., 1985. Gas chromatographic detection of reduced sulfur compounds using ozone chemiluminescence. *Journal of Chromatography A*, 347: 121–127. DOI: 10.1016/S0021-9673(01)95475-5.
- Gras R., Luong J., Carter V., Sieben L., Cortes H., 2009. Practical method for the measurement of Alkyl mercaptans in natural gas by multi-dimensional gas chromatography, capillary flow technology, and flame ionization detection. *Journal of Chromatography A*, 1216: 2776–2782. DOI: 10.1016/j.chroma.2008.09.029.

- Janoszka K., Wziątek A., Gromiec J.P., 2013. Ocena metod monitoringu stężeń siarkowodoru w powietrzu. *Medycyna Pracy*, 64(3): 449–454. DOI: 10.13075/mp.5893.2013.0038.
- Kania M., Janiga M., 2011. Elementy walidacji metody analitycznej oznaczania w mieszaninie gazowej związków węglowodorowych oraz N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO i CO<sub>2</sub> za pomocą dwukanałowego, zaworowego chromatografu gazowego AGILENT 7890A. *Nafta-Gaz*, 67(11): 812–824.
- Kaza M., Szlagowska A., Rudzki P., 2009. Walidacja metod bioanalitycznych stosowanych w badaniach farmakokinetycznych. *Analiza Farmaceutyczna*, 65(12): 839–844.
- Pham Tuan H., 1998. Design of trace analytical methods based on capillary gas chromatography: selected applications in industrial process and emission monitoring. *Technische Universiteit Eindhoven*: 1–247. DOI: 10.6100/IR507393.
- Shearer R.L., O’Neal D.L., Rios R., Baker M.D., 1990. Analysis of Sulfur Compounds by Capillary Column Gas Chromatography with Sulfur Chemiluminescence Detection. *Journal of Chromatographic Science*, 28(1): 24–28. DOI: 10.1093/chromsci/28.1.24.
- Szlęk M., Holewa J., 2015. Optymalizacja metody oznaczania zawartości związków siarki występujących w paliwach gazowych. *Nafta-Gaz*, 71(5): 308–313.
- Thompson M., Ellison S., Wood R., 2002. Harmonized guidelines for single laboratory validation of methods of analysis. *Pure and Applied Chemistry*, 74(5): 835–855. DOI: 10.1351/pac200274050835.

## Akty prawne i dokumenty normatywne

BN-89-0541-03/05 Oznaczanie siarki i związków siarki. Oznaczanie siarkowodoru metodą jodometryczną. <[http://bc.pollub.pl/Content/4453/PDF/BN\\_89\\_0541\\_03\\_05.pdf](http://bc.pollub.pl/Content/4453/PDF/BN_89_0541_03_05.pdf)> (dostęp: 15.11.2021).



Mgr inż. Marek JANIGA  
Asystent w Zakładzie Geologii i Geochemii  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: [marek.janiga@inig.pl](mailto:marek.janiga@inig.pl)



Mgr Agnieszka WCIŚLAK  
Specjalista inżynierijno-techniczny w Zakładzie Geologii i Geochemii  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: [agnieszka.wcislak@inig.pl](mailto:agnieszka.wcislak@inig.pl)



Mgr Małgorzata KANIA  
Asystent w Zakładzie Geologii i Geochemii  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: [malgorzata.kania@inig.pl](mailto:malgorzata.kania@inig.pl)

## OFERTA BADAWCZA ZAKŁADU INŻYNIERII NAFTOWEJ

- analiza przyczyn oraz badania stopnia uszkodzenia skał zbiornikowych w strefieprzzytworowej,
- ocena głębokości infiltracji fazy ciekłej doskał zbiornikowych,
- ocena wpływu roztworów soli i cieczy wiertniczych na skały ilaste strefy przytworowej,
- pomiary parametrów reologicznych cieczy i niektórych ciał statycznych w zakresie temperatur od -40 do 200°C oraz ciśnień do 150 bar,
- ocena stateczności ścian otworów wiertniczych,
- symulacja eksploatacji kawernowych podziemnych magazynów gazu ziemnego wykonanych w utworach solnych, z uwzględnieniem konwergencji komór,
- zastosowanie technologii mikrobiologicznych do stymulacji odwiertów oraz usuwania osadów parafinowych w odwiertach i instalacjach napowierzchniowych,
- projektowanie zabiegów mikrobiologicznej intensyfikacji wydobywania ropy (MEOR),
- projektowanie zabiegów odcinania dopływu wód złożowych do odwiertów,
- określanie nieredukowalnego nasycenia próbek skały wodą złożową,
- testy zawadniania z użyciem wody, solanki lub CO<sub>2</sub>,
- fotograficzne dokumentowanie rdzeni wiertniczych wraz z dowiezaniem wyników badań laboratoryjnych i innych informacji,
- określanie właściwości mechanicznych oraz sejsmoakustycznych skał w próbach okruchowych,
- oznaczenie kątów kontaktu, napięć powierzchniowych i międzyfazowych,
- badania ściśliwości przestrzeni porowej skał,
- analiza zjawisk migracji i ekshalacji gazu ziemnego oraz występowania ciśnień w przestrzeniach międzyrurowych,
- interpretacja wyników opróbowań i testów hydrodynamicznych metodami oprogramowaniem autorstwa INiG – PIB,
- określanie zdolności produkcyjnej odwiertów,
- opracowywanie specjalistycznego oprogramowania z zakresu inżynierii naftowej.



Kierownik: mgr inż. Paweł Budak Adres: ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków  
Telefon: 12 617 76 65 Faks: 12 430 38 85 E-mail: [pawel.budak@inig.pl](mailto:pawel.budak@inig.pl)



INSTYTUT NAFTY I GAZU  
– Państwowy Instytut Badawczy