

Anna Kęsik, Paweł Bukrejewski, Małgorzata Grzeszczyk

*Instytut Paliw i Energii Odnawialnej, Warszawa*

## Ruchome Laboratorium Kontrolne do badania jakości LPG

W artykule przedstawiono Ruchome Laboratorium Kontrolne, które jest w posiadaniu Instytutu Paliw i Energii Odnawialnej. Omówione zostało wyposażenie laboratorium, jak również aspekty techniczne jego zastosowania.

### Mobile Control Laboratory for quality tests of LPG

In this publication Institute for Fuels and Renewable Energy presented Mobile Control Laboratory. The equipment of this laboratory and technical aspects of its application were described.

### Idea Ruchomych Laboratoriów

Stworzenie Ruchomego Laboratorium ma na celu szybką i solidną weryfikację np. wykonanych prac, jakości produktu oraz przeprowadzenie badań niewymagających transportu próbek do laboratorium, a jednocześnie daje nieograniczony dostęp do wielu miejsc. W Polsce niewiele mobilnych laboratoriów opisanych zostało w literaturze. Z istniejących, najczęściej opisane są ruchome laboratoria środowiskowe. Na Uniwersytecie Toruńskim znajduje się jedno z nielicznych laboratoriów dydaktyczno-badawczych, przeznaczone do monitoringu zanieczyszczeń środowiska; w szczególności wód, gleb oraz roślinności. Mobilne laboratorium wyposażone jest w instalację wodno-kanalizacyjną, elektryczną, agregat prądowórczy, generator gazów, wentylację i klimatyzację, dygestorium, szafka, zlew, stoły laboratoryjne oraz luk na butle z gazem. Integralną częścią wyposażenia laboratorium jest: chromatograf gazowy, chromatograf cieczowy, zestaw TLC, spektrofotometr polowy oraz sprzęt do pobierania i przygotowania próbki do analizy. Dzięki takiemu wyposażeniu możliwe jest oznaczanie wielu związków nieorganicznych i organicznych, mających negatywny wpływ na środowisko naturalne [23].

Przykładem z innej dziedziny jest Ruchome Laboratorium badania zdarzeń lotniczych i deszyfracji parametrów lotu, w skład którego wchodzi samochód terenowo-osobowy z przyczepą. W samochodzie znajdują się trzy stanowiska pracy: pierwsze – do deszyfracji parametrów lotu, drugie (multimedialne) – do przygotowań filmów i animacji komputerowych do omówienia zdarzeń, oraz trzecie – do przygotowywania próbek materiałowych i pędnych (badania mikroskopowe). W pracy pomaga również

kamera zamontowana na siedmiometrowym maszcie, umożliwiająca obserwację terenu bez konieczności wysyłania helikoptera. Na wyposażeniu samochodu jest sprzęt dla ośmiu specjalistów (walizki zawierające notebook, radiotelefon, latarkę, lupę i przyrządy potrzebne inżynierowi na miejscu zdarzenia). Dodatkowe wyposażenie umieszczone jest w przyczepie, gdzie znajduje się agregat prądowórczy – umożliwiający do siedmiu godzin ciągłej pracy przy jednym tankowaniu. Laboratorium takie zostało wykorzystane np. przy katastrofie samolotu w Mirosławcu, umożliwiając szybszą pracę zespołu i poznanie przyczyn tragedii, przy zredukowaniu kosztów pracy [9].

W 2009 r. ruszyło na polskie drogi również Ruchome Laboratorium drogowe, którego zadaniem jest poprawienie jakości prac drogowych poprzez szybką kontrolę. Laboratorium należy do Zarządu Infrastruktury Komunalnej i Transportu, i przystosowane jest do sprawdzania wykonania robót drogowych. Przy pomocy przenośnego, specjalistycznego sprzętu badana jest m.in. nośność gruntu pod nowe inwestycje, jakość podłoża pod drogi, a także stopień zużycia nawierzchni i chodników [3].

W literaturze zagranicznej opisanych jest pod różnymi aspektami wiele laboratoriów ruchomych, głównie służących badaniom związanym z ochroną środowiska. Przykładowo Maciejczyk i in. [10] opisali badanie zanieczyszczeń powietrza, Hudak i in. [4] przedstawili badania wpływu różnych czynników zewnętrznych na wyniki oznaczeń wykonywanych za pomocą chromatografu gazowego sprzężonego z detektorem emisji atomowej w ruchomym laboratorium analitycznym, natomiast w pracy Herndona

i in. [1] przedstawiono badania emisji zanieczyszczeń w ruchomym laboratorium za pomocą wytrzymałych,

szybkich, a zarazem czułych na zanieczyszczenia gazowe i stałe, sensorów.

### Ruchome Laboratorium Kontrolne do badania LPG

W Instytucie Paliw i Energii Odnawialnej (IPiEO) wykonano prototypowy samochód-laboratorium, odpowiednio przystosowany do transportu próbek pobranych paliw gazowych i ciekłych, wraz z częścią laboratoryjną dostosowaną do wykonywania analiz na mikrochromatografie gazowym, połączonym z laptopem.

Ideą stworzenia Ruchomego Laboratorium Kontrolnego (RLK) było skrócenie czasu trwania oraz obniżenie kosztów monitoringu i kontroli jakości LPG. W skład Ruchomego Laboratorium Kontrolnego wchodzi samochód dostawczy o długości 6 m i wysokości 2,6 m, którego przestrzeń ładunkową dostosowano do bezpiecznego transportu próbek LPG oraz innych paliw (fot. 1). W celu transportu LPG zamontowano odpowiednie półki z klatkami transportowymi i pasami mocującymi (fot. 2). Zarówno w części ładunkowej jak i pasażerskiej zamontowano uchwyty do butli z gazami i wzorcami niezbędnymi do przeprowadzenia badań w terenie. W części ładunkowej



Fot. 1. Część pasażerska przystosowana do wykonywania analiz składu LPG



Fot. 2. Umieszczanie próbnika w klatce transportowej

samochód posiada oddolną wentylację, wyposażony jest również w klimatyzację, oddzielną dla części ładunkowej i pasażerskiej. Powiększoną część pasażerską dostosowano do przeprowadzania badań laboratoryjnych LPG na przenośnym mikrochromatografie gazowym, zabezpieczonym przed poruszaniem się w trakcie transportu kątownikami przymocowanymi do stolika oraz pasami mocującymi. Pod stolikiem umieszczone są dwie butle z gazami. Butle znajdują się w pozycji poziomej i zabezpieczone są odpowiednimi pasami. W jednej z butli znajduje się hel o czystości 99,999% przeznaczony do mikrochromatografu, a w drugiej azot o czystości 99,999%, do utrzymywania stałego ciśnienia w próbniku z próbką.

Ze względu na fakt, że próbki nie są wykorzystywane w celach komercyjnych, tylko na użytek własny, zastosowano możliwość zwolnień samochodu ze spełniania przepisów ADR. Samochód, zgodnie z obowiązującymi przepisami ADR, posiada opinię w zakresie zwolnień z tych przepisów [11].

*„Przewóz próbek paliw ciekłych oraz gazowych o następujących numerach UN: 1202, 1203, 1965 – zbieranych w celu poddania ich badaniu w ilościach podanych poniżej, nie podlega pod normy ADR.*

*Uzasadnienie*

*Zgodnie z przepisem 1.1.3.1 (...) stwierdza się, że przepisy zawarte w ADR nie mają zastosowania do:*

*(c) przewozu wykonywanego przez firmy w przypadkach, gdy ma on charakter pomocniczy wobec ich zasadniczej działalności (...), w ilościach nie większych niż 450 litrów na opakowanie i w ramach maksymalnych ilości podanych pod 1.1.3.6. (...).*

*Przewóz realizowany przez CLN (IPiEO) nie ma na celu zaopatrzenia lub wewnętrznej i zewnętrznej dystrybucji.”* Zgodnie z przepisami samochód taki może przewozić jednorazowo nie więcej niż 333 kg LPG [11].

W Instytucie Paliw i Energii Odnawialnej stworzono pierwsze i jedyne w Europie Ruchome Laboratorium Kontrolne do badania LPG, w którym wykorzystano możliwość bezpośredniego i szybkiego oznaczania zgodnie z wymaganymi normami (bez transformacji matematycznych) wybranych parametrów LPG: na stacjach autogazu, w rozlewniach lub z cysterny – bez konieczności transportowania próbek do laboratorium stacjonarnego. Należy zwrócić uwagę, że w przypadku benzyny i oleju napędowego nie ma możli-

wości oznaczania wszystkich istotnych parametrów w ruchomym laboratorium zgodnie z obowiązującymi normami bez wykorzystania transformacji matematycznych.

W IPiEO opracowano również system nadzoru nad jakością LPG. System składa się z podstawowych etapów, obejmujących: pobieranie próbek, analizę w Ruchomym Laboratorium Kontrolnym – RLK (parametry krytyczne), ewentualną analizę w laboratorium stacjonarnym po wstępnej selekcji próbek w RLK oraz ocenę destrukcyjnego wpływu LPG na materiały. W ramach opracowania projektów dokumentów wprowadzających do stosowania system nadzoru nad jakością LPG opracowano normę zakładową IPiEO ZN/MG/CN-18 [6], dotyczącą pobierania próbek LPG z odmierzacza na stacji autogazu, która jest wymieniona jako obowiązująca w Rozporządzenia Ministra Gospodarki [21]. Brano również udział w konsultacjach prowadzonych przez Ministerstwo Gospodarki, dotyczą-

cych sposobu pobierania próbek gazu skroplonego [21], wymagań jakościowych dla gazu skroplonego [20] oraz metod badania jakości LPG [19].

Pobór próbek LPG oraz analizy wykonywane w Ruchomym Laboratorium Kontrolnym uzyskały w marcu 2007 r. akredytację Polskiego Centrum Akredytacji.

Sposób uproszczonej kontroli LPG (system nadzoru nad jakością LPG, wykorzystujący Ruchome Laboratorium Kontrolne) umożliwia szybsze skontrolowanie w tej samej cenie większej ilości stacji, gdyż czas jednej analizy wynosi ok. 10 min. Szybka analiza LPG na stacjach paliw to zredukowanie kosztów kontroli o: koszty transportu, wykonanie oznaczeń dla wszystkich próbek w laboratorium stacjonarnym oraz magazynowanie próbek kontrolnych. Jest ona również ważna ze względu na wysokie koszty próbników, które dzięki temu mogą być wykorzystywane szybciej i częściej.

### Wyposażenie Ruchomego Laboratorium Kontrolnego

Na wyposażeniu Ruchomego Laboratorium Kontrolnego są próbniki do pobierania LPG, dostosowane do obowiązujących dla tego gazu wymagań normy PN-EN 4257 [16], wraz z niezbędnym oprzyrządowaniem do poboru próbek na stacji LPG. Próbniki dwuzaworowe są wykonane ze stali nierdzewnej z rurką przelewową, a zawory

zabezpieczone są klatkami ochronnymi – umożliwiającymi bezpieczny pobór oraz bezpieczne przetransportowanie do laboratorium. Próbniki będące na wyposażeniu RLK zostały przyjęte pod dozór techniczny UDT oraz są zgodne z wymaganiami Europejskiej Dyrektywy Transportowej (posiadają znak  $\pi$ ).

### Mikrochromatograf gazowy

RLK wyposażone jest również w mikrochromatograf gazowy Agilent 3000 Mikro GC z elektroniczną regulacją ciśnienia (fot. 3). Analiza na mikrochromatografie, dzięki zastosowaniu nowoczesnych rozwiązań, może być skrócona nawet do 3 min., w zależności od tego, jaki gaz chcemy oznaczać (może być to gaz ziemny, biogaz lub

LPG). W tym celu aparat posiada grzany odparowywacz zakończony szybkozłączem, umożliwiającym dozowanie ciekłej próbki LPG. Jeżeli dozujemy próbkę gazową to nie wymaga ona grzanego odparowywacza i jest bezpośrednio wstrzykiwana do dozownika mikrochromatografu.

Aparat posiada cztery moduły (z których każdy działa niezależnie), składające się z wstrzykiwacza próbki gazowej, dwóch kolumn, zaworów regulujących przepływ oraz detektora termokonduktometrycznego TCD. Każdy moduł mikrochromatografu ma dwie kolumny: analityczną i referencyjną. Moduł pierwszy posiada kolumnę OV1, umożliwiającą oznaczanie niektórych cięższych składników gazu ziemnego (małe zawartości węglowodorów od  $C_3$  do  $C_6$ ), drugi – kolumnę Pora Plot U (do gazu ziemnego i biogazu), gdzie oznacza się tlenek węgla, ditlenek węgla, azot, tlen, metan, etan, eten oraz siarkowodór; trzeci – kolumnę Alumina (analiza LPG) do oznaczania węglowodorów od  $C_3$  do  $C_5$ , tj.: propanu, propenu, cis-2-butenu, trans-2-butenu, izobutenu, 1-butenu, n-butanu, izobutanu, n-pentanu, i-pentanu, 1,3-butadienu, 1,2-butadienu; czwarty



Fot. 3. Wykonywanie analizy składu LPG na mikrochromatografie gazowym



moduł ma kolumnę Stabilwax – wykorzystywaną do ilościowego oznaczania wody. Do sterowania aparatem służy laptop z oprogramowaniem Cerity QA-QC oraz utworzonym w programie Microsoft Excel raportem transportującym wyniki analizy składu chemicznego badanej próbki paliwa na wartości parametrów eksploatacyjnych paliwa gazowego. Na wyposażeniu RLK jest również układ do utrzymywania stałego ciśnienia badanej próbki LPG, co zapewnia stabilność mieszaniny i wiarygodność wyników analizy.

Mikrochromatograf umożliwia ilościowe oznaczanie zawartości węglowodorów, których stężenie jest wyższe od 0,1% (m/m), metodą według PN-ISO 7941 [18], co z kolei

pozwała na oznaczenie metodą obliczeniową następujących parametrów: gęstości [17], prężności par [15, 17], liczby oktanowej motorowej [15] i wartości opalowej [13]. Program umożliwia również wprowadzenie i obliczanie innych parametrów, jednak na potrzeby projektu nie były one wykorzystywane.

Poniżej zestawiono przykładowe wyniki przeprowadzonych oznaczeń na mikrochromatografie podczas polowych analiz oraz wyniki analiz z chromatografu gazowego w laboratorium stacjonarnym, uzyskane w ramach sondażu jakości LPG w 2006/2007 r. [7]. Wyniki przedstawiono w % mol/mol ze względu na fakt, że większość parametrów obliczana jest na tej podstawie.

**Tablica 1.** Porównanie wyników składu według PN-ISO 7941 [18]: z aparatu stacjonarnego w laboratorium i z przenośnego mikrochromatografu, dla trzech różnych próbek LPG

| Rodzaj lab. | Skład [% mol/mol] |      |      |        |        |         |               |             |         |         |         |              |          |          |                                |
|-------------|-------------------|------|------|--------|--------|---------|---------------|-------------|---------|---------|---------|--------------|----------|----------|--------------------------------|
|             | metan             | etan | eten | propan | propen | n-butan | trans-2-buten | cis-2-buten | i-butan | 1-buten | i-buten | 1,3-butadien | n-pentan | i-pentan | C <sub>5</sub> =C <sub>6</sub> |
| <b>S</b>    | <0,1              | 1,0  | <0,1 | 47,7   | 4,3    | 11,6    | 4,0           | 2,8         | 21,4    | 3,5     | 3,5     | <0,1         | <0,1     | <0,1     | 0,2                            |
| <b>R</b>    | <0,1              | 1,1  | <0,1 | 47,7   | 4,2    | 11,6    | 4,0           | 2,8         | 21,4    | 3,5     | 3,5     | <0,1         | <0,1     | <0,1     | 0,2                            |
| <b>S</b>    | <0,1              | 2,0  | <0,1 | 51,8   | 7,5    | 16,1    | 2,2           | 1,4         | 15,4    | 1,7     | 1,7     | <0,1         | <0,1     | <0,1     | 0,2                            |
| <b>R</b>    | <0,1              | 2,0  | <0,1 | 51,7   | 7,5    | 16,2    | 2,2           | 1,4         | 15,4    | 1,7     | 1,7     | <0,1         | <0,1     | <0,1     | 0,2                            |
| <b>S</b>    | 0,4               | 1,3  | <0,1 | 30,7   | 28,7   | 22,2    | 1,3           | 1,0         | 11,8    | 1,2     | 1,3     | <0,1         | <0,1     | <0,1     | 0,1                            |
| <b>R</b>    | 0,3               | 1,2  | <0,1 | 30,4   | 28,2   | 22,7    | 1,4           | 1,0         | 12,3    | 1,1     | 1,3     | <0,1         | <0,1     | <0,1     | 0,1                            |

**S** – analiza w stacjonarnym laboratorium      **R** – analiza w ruchomym laboratorium

**Tablica 2.** Porównanie wyników parametrów obliczeniowych z aparatu stacjonarnego w laboratorium i z przenośnego mikrochromatografu, dla trzech różnych próbek LPG

| Rodzaj lab. | PARAMETRY                          |  |  |  |                               |
|-------------|------------------------------------|--|--|--|-------------------------------|
|             | MON<br>Motorowa liczba<br>oktanowa | Całkowita<br>zawartość dienów<br>[% mol] | Względna prężność<br>par w 40°C<br>[kPa] | Temp., w której względna prężność<br>par jest nie mniejsza niż 150 kPa<br>[°C] | Wartość<br>opalowa<br>[kJ/kg] |
| <b>S</b>    | 91,8                               | Poniżej 0,1                              | 886                                      | -5°C; B  | 45 870                        |
| <b>R</b>    | 91,8                               | Poniżej 0,1                              | 888                                      | -5°C; B  | 45 870                        |
| <b>S</b>    | 92,4                               | Poniżej 0,1                              | 1008                                     | -10°C; A   | 45 967                        |
| <b>R</b>    | 92,4                               | Poniżej 0,1                              | 1010                                     | -10°C; A   | 45 967                        |
| <b>S</b>    | 89,6                               | Poniżej 0,1                              | 1185                                     | -10°C; A   | 45 879                        |
| <b>R</b>    | 89,6                               | Poniżej 0,1                              | 1151                                     | -10°C; A   | 45 874                        |

**S** – analiza w stacjonarnym laboratorium      **R** – analiza w ruchomym laboratorium

### Badanie całkowitej zawartości siarki

Ruchome Laboratorium Kontrolne jest zaprojektowane tak, aby docelowo umieścić tam przenośny aparat do oznaczania całkowitej zawartości siarki. Na etapie projektu

i budowy RLK, wybór metod oraz aparatury umożliwiającej analizę całkowitej zawartości siarki praktycznie nie istniał. Jak wiadomo, podstawową cechą użytkową

aparatury wykorzystywanych w laboratorium ruchomym są nieduże gabaryty oraz niewielkie wymagania jeżeli chodzi o media, również ze względów bezpieczeństwa. Prace w warunkach stacjonarnych prowadzono na aparacie GC/MS i GC/PFPD, umożliwiającym oznaczanie

poszczególnych organicznych związków siarki. Konieczne jest tu przeprowadzenie cząsteczek oznaczanego związku w jony, które są charakterystyczne dla poszczególnych substancji i mogą być podstawą identyfikacji substancji. Druga możliwa do zastosowania metoda to chromatograf

**Tablica 3.** Zestawienie wyników składu organicznych związków siarki w próbce rynkowej LPG 1

| Nazwa związku                    | Masa molowa [g/mol] | Temp. wrzenia [°C] | Zawartość (kanał A) |              | Zawartość (kanał B) |              |
|----------------------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------|---------------------|--------------|
|                                  |                     |                    | ppm mol.            | [%]          | ppm mol.            | [%]          |
| Metanotiol                       | 48,10               | 6                  | 3,97                | <b>5,60</b>  | 4,18                | <b>5,40</b>  |
| Etanotiol                        | 62,13               | 35                 | 10,32               | <b>14,70</b> | 9,64                | <b>12,10</b> |
| Siarczek dimetylu                | 62,13               | 38                 | 1,64                | <b>2,30</b>  | 1,61                | <b>2,10</b>  |
| Izo-propanotiol                  | 76,15               | 51                 | 0,88                | <b>1,20</b>  | 0,70                | <b>1,10</b>  |
| Tert-butanotiol                  | 90                  | 62                 | —                   | —            | —                   | —            |
| n-propanotiol                    | 76,15               | 67,5               | —                   | —            | —                   | —            |
| Siarczek etyloowo-metylowy (MES) | 76,15               | 65                 | —                   | —            | —                   | —            |
| Siarczek dietylu (DES)           | 90,18               | 92                 | 12,04               | <b>17,20</b> | 13,23               | <b>16,55</b> |
| Disiarczek dimetylu (DMDS)       | 94,19               | 109                | 6,78                | <b>9,60</b>  | 8,64                | <b>10,85</b> |
| Siarczek di-n-propyłu            | 118                 | 146                | 3,00                | <b>4,20</b>  | 3,00                | <b>3,80</b>  |
| n-heksylootiol                   | 118                 | 150                | 6,00                | <b>8,50</b>  | 6,00                | <b>7,60</b>  |
| Inne związki siarki              | —                   | —                  | 25,70               | <b>36,70</b> | 32,35               | <b>40,50</b> |

Podsumowanie:

Całkowita ilość oznaczonych tioalkoholi (tioli): 30% (A) i 26,2% (B)

Całkowita ilość oznaczonych siarczków: 33,3% (A) i 33,3% (B)

Całkowita ilość nieoznaczonych związków siarki o temp. wrzenia powyżej 150°C: 36,70% (A) i 40,50% (B)

Całkowita zawartość siarki w próbce oznaczona metodą ASTM D 6667: 50,6 mg/kg

**Tablica 4.** Zestawienie wyników składu organicznych związków siarki w próbce rynkowej LPG 2

| Nazwa związku                    | Masa molowa [g/mol] | Temp. wrzenia [°C] | Zawartość (kanał A) |              | Zawartość (kanał B) |              |
|----------------------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------|---------------------|--------------|
|                                  |                     |                    | ppm mol.            | [%]          | ppm mol.            | [%]          |
| Metanotiol                       | 48,10               | 6                  | —                   | —            | —                   | —            |
| Etanotiol                        | 62,13               | 35                 | 1,26                | <b>1,05</b>  | 1,11                | <b>1,00</b>  |
| Siarczek dimetylu                | 62,13               | 38                 | 3,80                | <b>3,10</b>  | 3,90                | <b>3,25</b>  |
| Izo-propanotiol                  | 76,15               | 51                 | 1,34                | <b>1,10</b>  | 1,20                | <b>1,10</b>  |
| Tert-butanotiol                  | 90                  | 62                 | —                   | —            | —                   | —            |
| n-propanotiol                    | 76,15               | 67,5               | —                   | —            | —                   | —            |
| Siarczek etyloowo-metylowy (MES) | 76,15               | 65                 | 0,89                | <b>0,75</b>  | 0,73                | <b>0,65</b>  |
| Siarczek dietylu (DES)           | 92,0                | 92                 | 40,73               | <b>34,00</b> | 40,56               | <b>34,00</b> |
| Disiarczek dimetylu (DMDS)       | 94,19               | 109                | 41,88               | <b>35,00</b> | 40,84               | <b>35,00</b> |
| Siarczek di-n-propyłu            | 118                 | 146                | —                   | —            | —                   | —            |
| n-heksylootiol                   | 118                 | 150                | —                   | —            | —                   | —            |
| Inne związki siarki              | —                   | —                  | 30,00               | <b>25,00</b> | 30,00               | <b>25,00</b> |

Podsumowanie:

Całkowita ilość oznaczonych tioalkoholi (tioli): 2,15% (A) i 2,10% (B)

Całkowita ilość oznaczonych siarczków: 72,85% (A) i 72,90% (B)

Całkowita ilość nieoznaczonych związków siarki o temp. wrzenia powyżej 150°C: 25,00% (A) i 25,00% (B)

Całkowita zawartość siarki w próbce, oznaczona metodą ASTM D 6667: 121,8 mg/kg

Rodzaj oznaczonych związków siarki wynikał z zawartości biblioteki widm MS

gazowy z detektorem FPD (detektor płomieniowo-fotometryczny), który ma budowę zbliżoną do detektora płomieniowo-jonizacyjnego, a zasada działania jest identyczna jak fotometru emisyjnego lub PFPD (pulsacyjny detektor płomieniowo-fotometryczny).

W tablicy 3 przedstawiono wyniki badania dla prób LPG z rynku, pobranych na różnych stacjach (metoda GC/MS i GC/PFPD).

Z danych literaturowych wynika, że ze związków siarki w LPG występują: siarkowodór, siarczek karbonylu, siarczek węgla, tioalkohole i siarczki oraz siarka elementarna [2]. Należy zwrócić uwagę na różnorodność badanych próbek LPG pod względem organicznych związków siarki. W próbkach LPG przebadanych przez IPIEO najczęściej występowały siarczki, tj.: siarczek dietylu oraz disiarczek dimetylu. Związki te charakteryzują się silnym działaniem drażniącym na oczy, drogi oddechowe i skórę. Natomiast

najczęściej występującymi tioalkoholami były: etanotiol, izo-propanotiol i n-heksylootiol. Wszystkie związki z grupy tioli działają drażniąco na drogi oddechowe, oczy i skórę oraz wykazują niekorzystne działanie na środowisko wodne [5].

Faktem jest, że oznaczenie poszczególnych związków siarki w RLK mogłoby ułatwić ocenę stopnia korozyjności produktu. Znane są przecież dane literaturowe opisujące wpływ poszczególnych związków na wizualną ocenę działania korodującego na miedzi. Jak wiadomo, nie tylko związki siarki są przyczyną korozji, jednak należy pamiętać, że parametrem wymaganym do oceny jakościowej LPG zgodnie z normą jest całkowita zawartość siarki. Zatem aby móc ocenić ten parametr za pomocą analizatora przenośnego powinno być możliwe bądź oznaczenie wszystkich związków siarki obecnych w próbkach LPG, bądź oznaczenie całkowitej zawartości siarki na zasadzie podobnej jak opisano w normie ASTM D 6667.

### Oznaczenie wody

Parametrem jakościowym LPG, który w przeprowadzonym w latach 2006/2007 sondażu również nie był spełniony, jest zawartość wody. Wodę w LPG uznaje się za zanieczyszczenie o dużej szkodliwości dla eksploatacji. Najważniejsze znaczenie dla eksploatacji i dystrybucji ma woda w postaci: rozpuszczonej w produkcie, w postaci kropelek tworzących zawiesinę oraz w postaci odrębnej fazy na dnie lub ściankach zbiorników i przewodów [22]. W zależności od warunków: temperatury, ciśnienia fazy ciekłej i wilgotności fazy gazowej nad produktem, jedna postać wody w produkcie może przekształcać się w inną. Dla każdego warunków ustala się stan równowagi, którego efektem jest określona rozpuszczalność wody w mieszaninach węglowodorów. Rozpuszczalność wody w węglowodorach zwiększa się wraz z temperaturą [22].

Zawartość wody na poziomie 200-300 ppm można zaobserwować metodami wizualnymi podanymi w nor-

mach [13, 14, 15]. Wodę w produktach możemy oznaczać różnymi metodami, tj.: grawimetryczną (suszarkowa, adsorpcyjna – czyli analiza elementarna), termograwimetryczną, miareczkową, destylacyjną, reakcjami chemicznymi, elektrochemiczną (kulometria) i chromatograficzną [12].

W Samodzielnej Pracowni Analiz Instrumentalnych Instytutu Paliw i Energii Odnawialnej opracowano metodę umożliwiającą wykorzystanie mikrochromatografu gazowego do szybkiego oznaczenia zawartości wody w badanej próbce LPG. Mikrochromatograf gazowy wyposażony jest w detektor TCD (cieplno-przewodnościowy) oraz kolumnę kapilarną Stabilwax (glikol polietylenowy, max 250/260°C). Tak wyposażony GC pozwala na określenie wody półilościowo. Dodatkową zaletą ww. metody jest możliwość określenia ilości wody wraz ze szczegółowym oznaczeniem składu próbki LPG – co znacznie przyspiesza i ułatwia analizę.

### Podsumowanie

Wprowadzenie stosownych Rozporządzeń Ministra Gospodarki, dotyczących jakości LPG, zunifikowało sektor paliwa LPG ze standardami Unii Europejskiej. Możliwość wykorzystania Ruchomego Laboratorium Kontrolnego umożliwia wykonanie większej liczby kontroli, obniżenie kosztów kontroli o koszty transportu oraz powoduje szybszą rotację drogich próbników. RLK może być również wykorzystane do analiz polowych gazu ziemnego i biogazu. Należy podkreślić, że kontrolowanie jakości LPG zmniej-

sza ilość awarii samochodowych – co z kolei obniża koszty eksploatacji samochodów z instalacją gazową i podnosi zaufanie klienta do kupowanego paliwa LPG. Kontrola paliwa LPG wymusza również sprzedaż paliwa o jakości spełniającej zalecane w Rozporządzeniu [20] wymagania norm i odpowiednich parametrach ekologicznych. Odzwierciedlają to wyniki kontroli; wstępny sondaż przeprowadzony w ramach projektu przez IPIEO (z wykorzystaniem Ruchomego Laboratorium Kontrolnego) i GIIH



w 2006/2007 roku wykazał 30% próbek nie spełniających wymagań [7]. Kontrola GIIH w 2008 roku wykazała już tylko ok. 6% próbek nie odpowiadających wymaganiom.

Ze względu na zdobyte podczas realizacji i wdrażania projektu doświadczenie, Instytut zorganizował i przeprowadził badania międzylaboratoryjne parametrów jakościowych LPG, uwzględniające Ruchome Laboratorium Kontrolne. Badania te umożliwiły wstępne oszacowanie odtwarzalności dla wyników oznaczenia składu węglowodorowego LPG i parametrów obliczeniowych [8], które to wartości nie są podane w normach, ale są niezbędne dla obliczenia tolerancji i oceny wyniku w kategorii „spełnia/nie spełnia”.

## Literatura

- [1] Herndon S.C., Jayne J.T., Zahniser M.S. i in.: *Faraday Discuss.*, 130, 327, 2005.
- [2] <http://www.bre.com/portals/0/technicalarticles/Sweetening%20LPG's%20with%20Amines.pdf>. Holmes J.W., Spears M.L., Bullin J.A. „Sweetening LPG's with Amines”
- [3] <http://www.laboratoria.xtech.pl>
- [4] Hudak G.J., Demond P.S., Russel L.J.: *Hazardous Materials*, 43, 155, 1995.
- [5] Karty charakterystyki SIGMA-ALDRICH.
- [6] Kęsik A., Bukrejewski P., Opara M.: Norma zakładowa ZN/MG/CN-18:2007 *Pobieranie próbek LPG z odmieracza*. Instytut Paliw i Energii Odnawialnej.
- [7] Kęsik A., Opara M., Bukrejewski P.: *Energetyka*, 9, 624, 2007.
- [8] Kęsik A., Opara M., Bukrejewski P.: *Przemysł Chemiczny*, 3, 252, 2009.
- [9] Laskowski P.: *Laboratorium na kółkach*. Polska Zbrojna, wrzesień 2008.
- [10] Maciejczyk P.B., Offenberg J.H. i in.: *Atmospheric Environment*, 38, 5283, 2004.
- [11] *Opinia w zakresie stosowania zwolnień przepisów ADR dla potrzeb CLN Warszawa*, data wydania 2006-05-23.
- [12] Konieczka P., Naganowska-Nowak A.: *Oznaczanie zawartości wody metoda Karla-Fischer*, Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej. <http://www.pg.gda.pl/chem/Dydaktyka/Analityczna/index.htm>
- [13] PN-C-96008:1998 *Gazy węglowodorowe. Gazy skroplone C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>*.
- [14] PN-EN 15469:2008 *Przetwory naftowe. Oznaczanie wolnej wody w skroplonym gazie węglowodorowym metodą wizualną*.
- [15] PN-EN 589:2006 *Paliwa do pojazdów samochodowych LPG. Wymagania i metody badań*.
- [16] PN-EN ISO 4257:2004 *Skroplone gazy węglowodorowe. Metoda pobierania próbek*.
- [17] PN-EN ISO 8973:2000 *Skroplone gazy węglowodorowe. Oznaczanie gęstości i prężności par metodą obliczeniową*.
- [18] PN-ISO 7941:1993/Apl:2002 *Techniczny propan i butan. Analiza metodą chromatografii gazowej*.
- [19] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 23 marca 2007 roku w sprawie metod badania jakości gazu skroplonego (LPG), Dz.U. Nr 59, poz. 399.
- [20] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 28 grudnia 2006 w sprawie wymagań jakościowych dla gazu skroplonego (LPG) Dz.U. Nr 251, poz. 1851.
- [21] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 31 stycznia 2007 w sprawie sposobu pobierania próbek gazu skroplonego (LPG) Dz.U. Nr 44, poz. 279.
- [22] Safety First Total: *Podstawy metody oceny jakości przemysłowych środków smarnych i ich znaczenie eksploatacyjne*, rozdz. IV.
- [23] [www.chem.uni.torun.pl/SR/mobilne\\_lab.html](http://www.chem.uni.torun.pl/SR/mobilne_lab.html)

Recenzent: doc. dr Michał Krasodomski



Mgr inż. Paweł BUKREJEWSKI – w roku 2004 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. Od 2004 roku zatrudniony w IPIEO na stanowisku specjalisty, od września 2009 roku pełni funkcję z-cy Kierownika Pracowni Analiz Instrumentalnych w Laboratorium Badawczym. Specjalność: analiza instrumentalna paliw ciekłych i gazowych.



Dr Anna KĘSIK – obroniła pracę magisterską (1995 r.) oraz pracę doktorską (2000 r.) w Zakładzie Chemii Analitycznej i Nieorganicznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Od 2001 roku pracuje w IPIEO na stanowisku adiunkta, od roku 2006 pełni funkcję Kierownika Pracowni Analiz Instrumentalnych w Laboratorium Badawczym, a od sierpnia jest kierownikiem.



Mgr inż. Małgorzata GRZESZCZYK – w roku 2000 ukończyła studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej. W latach 2001-2005 pracowała na stanowisku asystenta w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie. Obecnie zatrudniona w IPIEO w Pracowni Analiz Instrumentalnych na stanowisku starszy specjalista badawczo-techniczny.