

Magdalena Szlęk, Anna Król

Institut Nafty i Gazu

Opracowanie metody analitycznej oznaczania siloksanów w biogazie

W pracy skupiono się na opracowaniu metodyki oznaczania siloksanów, jednej z grup związków śladowych, których obecność stwierdza się w biogazie. Mogą one w znacznym stopniu ograniczać możliwości wykorzystywania biogazu jako paliwa. Artykuł opisuje kolejne etapy opracowywania oraz walidacji metody oznaczania siloksanów występujących w biogazie. W pierwszej części pracy określono i zwalidowano analityczną metodę oznaczania wybranych siloksanów. W drugiej części opracowano metodę poboru próbek biogazu. Niezbędne tutaj było dobranie odpowiedniego sorbentu oraz optymalizacja następujących parametrów poboru: prędkość przepływu gazu, czas poboru oraz rodzaj i objętość sorbentu.

Słowa kluczowe: biogaz, siloksany, pobór próbek, walidacja.

The development of an analytical method for determining siloxanes in biogas

The paper focuses on the evaluating/developing methodologies for determining siloxanes which is one of the groups of trace compounds in biogas. The presence of siloxanes in biogas can significantly limit the possibilities of its use as a fuel. The paper describes the successive steps of development and validation of an analytical method for the determination of siloxanes in biogas. The first step was to evaluate and validate an analytical method for the determination of selected siloxane. In the second step a method of biogas sampling was determined. Selecting a proper sorbent and optimization of parameters such as gas flow rate, sampling time and volume of the sorbent were necessary.

Key words: biogas, siloxanes, sampling, validation.

Wstęp

Główną trudnością w oznaczaniu zawartości zanieczyszczeń występujących w biogazie są ich niskie zakresy stężeń, co bardzo utrudnia pobieranie reprezentatywnych próbek. Na etapie tym niezbędne jest zatężenie próbki poprzez pośrednie sorbowanie analitów na sorbenty stałe lub ciekłe. Dodatkowym utrudnieniem jest brak znormalizowanych metodyk pobierania tego typu próbek oraz metod analitycznych dotyczących analizy jakościowej w tym zakresie. Dlatego istotne jest opracowanie takich metod analitycznych i wdrożenie ich do zakresu akredytacji Zakładu Ochrony Środowiska INiG, który od lat specjalizuje się w monitoringu i ocenie jakości paliw gazowych. W wyniku przeprowadzonego studium literaturowego i analizy możliwości technicznych Labora-

torium Zakładu Ochrony Środowiska INiG wytypowano do oznaczania siloksanów metodę chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC/FID) [3].

Siloksany to związki organiczne, których budowa oparta jest na szkieletcie krzemotlenowym z naprzemiennie połączonymi atomami krzemu i tlenu zakończonymi grupami organicznymi. Produktem spalania związków krzemu jest osadzający się w cylindrach SiO_2 , który przyczynia się do ich uszkodzenia, dlatego producenci tego typu urządzeń wymagają badań zawartości siloksanów w stosowanym biogazie, aby móc bezpiecznie go użytkować, a w przypadku przekroczeń dopuszczalnych limitów – oczyszczać odpowiednią metodą [2].

Na podstawie przeglądu dostępnej literatury wytypowano siedem związków krzemu, których obecność została stwierdzona w biogazie pochodzącym z różnych źródeł. Następnie podczas opracowywania metody oznaczania siloksanów [3] skupiono się właśnie na tych związkach. Są to:

- heksametylodisiloksan – L2,
- heksametylocyklotrisiloksan – D3,
- oktametylotrisiloksan – L3,
- oktametylocyklotetrasiloksan – D4,
- dekametylocyklopentasiloksan – D5,
- dekametylotetrasiloksan – L4,
- dodekametylopentasiloksan – L5.

Opracowanie i walidacja metody analitycznej

W pierwszej części pracy skupiono się na opracowaniu i zwalidowaniu metody analitycznej oznaczania siloksanów. W przypadku wykorzystania typowego i popularnego detektora FID, którym dysponuje Laboratorium Analityki i Fizykochemii Paliw Węglowodorowych INiG, istnieje możliwość oznaczania siloksanów jedynie po zateżeniu (ze względu na czułość detektora). Dobór odpowiedniego rozpuszczalnika (metanolu) został opisany w rozdziale dotyczącym pobierania próbki, wszelkie roztwory wzorcowe oparte były na metanolu.

Przed przystąpieniem do walidacji metody dobrano właściwe warunki chromatograficzne, które zapewniają odpowiedni rozdział poszczególnych składników w optymalnym czasie.

W wyniku przeprowadzonych badań, mających na celu optymalizację metody, wybrano kapilarną kolumnę chromatograficzną ZB-5 (firmy Zebron) o długości 30 metrów, charakteryzującą się dobrą selektywnością w stosunku do oznaczanych związków krzemu. Przeprowadzone badania pozwoliły na wybranie, jako najbardziej optymalnych, następujących warunków analizy:

- temperatura kolumny – program termiczny od 40 do 340°C,
- temperatura detektora – 300°C,
- temperatura dozownika – 340°C,
- gazy: hel – 5,0; powietrze syntetyczne i wodór – 5,0,

W ocenie jakości biogazu, pod kątem zawartości związków krzemu, kluczowym nie jest rodzaj występujących związków, lecz ogólna zawartość krzemu. Dlatego też wyniki oznaczeń należy przeliczyć na zawartość Si i dopiero wtedy można podjąć się próby dokonania oceny, czy obecność krzemu może w znaczący sposób szkodzić urządzeniom lub uniemożliwić wykorzystywanie biogazu.

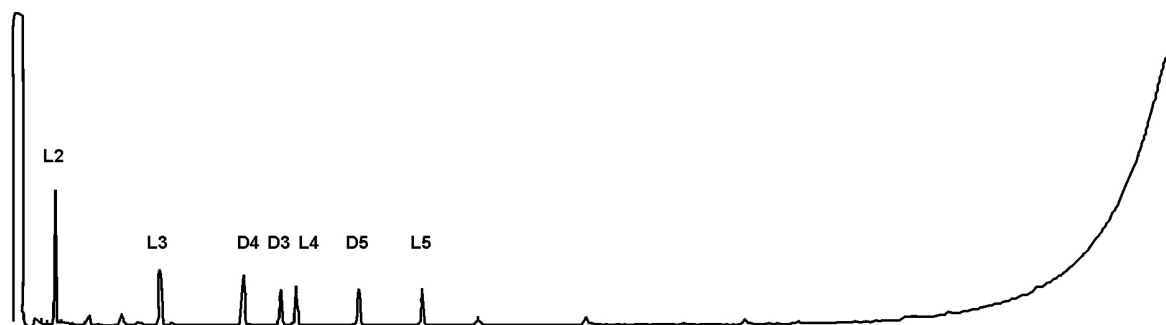
Opracowanie metody oznaczania siloksanów w biogazie podzielono na dwie części. Pierwsza z nich to opracowanie metody analitycznej i jej walidacja. Druga część obejmowała określenie odpowiedniej metody pobierania próbek i jej optymalizację.

- czas trwania analizy – 50 min.

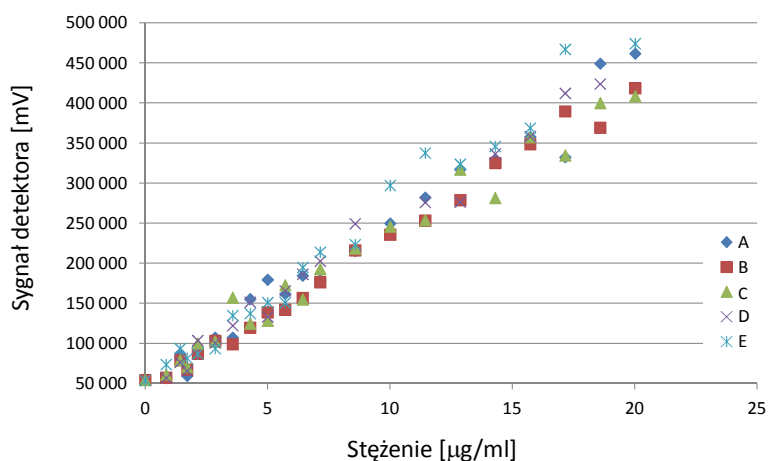
W wyniku doboru wyżej wymienionych warunków chromatograficznych uzyskano rozdział oznaczanych substancji, który został przedstawiony na rysunku 1.

Walidacja metody obejmowała wyznaczenie liniowości, czułości oraz powtarzalności, w wyniku czego określono niepewność metody. Pierwszym etapem walidacji było sporządzenie 20-punktowej serii roztworów kalibracyjnych wybranych siloksanów w szerokim zakresie stężeń, w celu określenia zakresu stosowania metody. Tak szeroki zakres stosowania metody wynika z faktu, że siloksany mogą występować w biogazie w różnych ilościach z powodu jego zmienności w czasie oraz różnych źródeł pochodzenia.

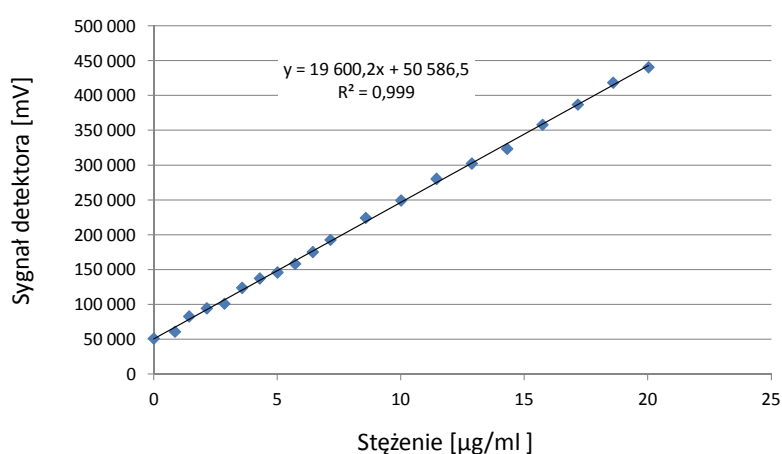
Ze względu na to, że wykonanie pojedynczej krzywej kalibracyjnej dało wyniki w postaci niezadowalającego współczynnika r^2 , przy przyjętym kryterium akceptacji wynoszącym $r^2 \geq 0,98$, zdecydowano się na powtórzenie kalibracji pięciokrotnie (rysunek 2). Uśrednione wyniki były satysfakcjonujące (rysunek 3), dlatego zdecydowano się na takie rozwiązanie, w którym kalibracja w szerokim zakresie powtarzana będzie pięciokrotnie, w określonych odstępach czasu (raz w roku), natomiast roboczo – z każdą serią analityczną kalibracja będzie pięciopunktowa, w zawężonym zakresie stężeń, dobranym do konkretnego analizowanego



Rys. 1. Przykładowy chromatogram przedstawiający rozdział poszczególnych siloksanów



Rys. 2. Przykładowe pięciokrotne powtórzenie krzywej kalibracyjnej związku D4



Rys. 3. Przykładowa uśredniona krzywa kalibracyjna dla związku D4

Tablica 1. Dane charakteryzujące liniowe krzywe kalibracyjne oznaczanych siloksanów

Symbol związku	Współczynnik proporcjonalności a	Współczynnik kierunkowy b	Współczynnik korelacji r^2
L2	29 328,3	1 031,58	0,999
L3	27 283,2	-2 214,10	0,999
D4	19 600,2	50 586,50	0,999
D3	13 413,2	-6 761,23	0,999
L4	21 116,4	-3 182,31	0,999
D5	16 256,0	-3 878,42	0,999
L5	14 607,4	-4 203,25	0,999

gazu. W związku z tym rutynowo kalibrowany będzie jedynie fragment wyznaczonego wcześniej zakresu liniowości.

Wszystkie dane dotyczące uzyskanych krzywych kalibracyjnych poszczególnych siloksanów zebrano w tablicy 1.

Powtarzalność wyznaczona została na podstawie wartości odchylenia standardowego z serii pomiarów przeprowadzonych przez jednego analityka, w jednym laboratorium, z wykorzystaniem jednego zestawu aparatury w krótkich

odstępach czasu. W celu jej określenia, wykonano 5 powtórzeń analiz na każdym z poziomów stężeń w dwóch seriach pomiarowych. Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 2. Powtarzalność metody dla różnych poziomów stężeń

Symbol związku	Względne odchylenie standardowe RSD [%]
L2	0,9÷19,5
L3	2,5÷8,5
D4	4,0÷11,5
D3	6,7÷23,1
L4	3,9÷14,9
D5	4,9÷14,3
L5	7,7÷16,7

Biorąc pod uwagę niskie zakresy stężeń, w jakich oznaczane są związki krzemu, oraz ich stabilność, jako kryterium akceptacji powtarzalności metody przyjęto 20% RDS dla związków liniowych (L) charakteryzujących się większą stabilnością oraz 25% dla związków cyklicznych (D). Kryteria te ustalono na podstawie przeprowadzonych badań i doświadczenia w oznaczaniu substancji w niskich zakresach stężeń. Dzięki przeprowadzonym analizom można stwierdzić, że metoda jest powtarzalna.

O tym, jaki jest zakres stosowania danej metody chromatograficznej, decyduje zastosowany w niej detektor, jego zakres działania i czułość. W przypadku oznaczania siloksanów wykorzystano detekcję płomieniowo-jonizacyjną. Zarówno granicę wykrywalności (najmniejszego stężenia analitu w próbce, które może być wykryte, lecz niekoniecznie oznaczone z odpowiednią dokładnością), jak i granicę oznaczalności (czyli najmniejszego stężenia analitu zawartego w próbce, jakie może być oznaczone ilościowo

Tablica 3. Granice wykrywalności (DL) i oznaczalności (QL)

Symbol związku	DL		QL	
	µg/ml	µg/m ³	µg/ml	µg/m ³
L2	0,183	183	0,554	554
L3	0,012	12	0,037	37
D4	0,020	20	0,061	61
D3	0,001	1	0,004	4
L4	0,021	21	0,063	63
D5	0,035	35	0,105	105
L5	0,018	18	0,054	54

z odpowiednią dokładnością i precyzją) wyznaczono dla każdego z oznaczanych związków.

Do wyznaczenia obu parametrów potrzebne są dane charakteryzujące stosowany w układzie detektor, czyli czułość

i wielkość szumów. Na podstawie pomiaru szumów oraz przedstawionych w linii kalibracyjnej poszczególnych siloksanów (opisanych wzorem $y = ax + b$) wyznaczono granice wykrywalności i oznaczalności, które zestawiono w tabelicy 3.

Wybór metody pobierania próbek

W drugiej części pracy dobierano optymalne parametry poboru próbek.

Istnieje kilka sposobów pobierania próbek biogazu w celu przeprowadzenia analizy pod kątem zawartości siloksanów. Można je podzielić na dwie grupy: pobór bezpośredni oraz pośredni. Przy pobieraniu bezpośrednim próbka paliwa gazowego nie jest zatężana, lecz pobierana wprost do próbniaka, którym może być kanister lub worek tedlarowy. Metoda ta nie jest jednak rekomendowana dla oznaczania siloksanów ze względu na niską stabilność związków krzemu w tego typu pojemnikach. Siloksany mają tendencję do sorbowania się na powierzchniach, co może nie tylko zaniżyć wyniki, ale także powodować w późniejszym czasie ich zafalszowanie – ze względu na tzw. „pamięć” próbniaka. Dodatkowo metoda bezpośrednia uniemożliwia zatężenie próbki, w wyniku czego oznaczenie związków na poziomie śladów jest mocno ograniczone. Biorąc pod uwagę niedoskonałości bezpośredniego poboru próbek, w celu oznaczania zawartości siloksanów w biogazie często stosowanym rozwiązaniem jest pośredni pobór próbek. Polega on na wzbogaceniu próbki poprzez przepuszczenie dużej objętości gazu przez płuczkę z odpowiednio dobranym cieplem sorbentem (najczęściej jest to rozpuszczalnik organiczny) lub rurkę wypełnioną sorbentem stałym (żel XAD, Tenax, węgiel aktywny). Metody te, jak wszystkie oparte na sorpcji, są bardziej czasochłonne od

technik bezpośrednich. Niezbędna jest także ich optymalizacja uwzględniająca objętość stosowanego roztworu sorpcyjnego, przepływ gazu oraz czas poboru.

W przypadku sorbentów stałych, żel XAD – choć stosowany do zatężania siloksanów – wykazuje ograniczone powinowactwo z tego typu związkami. Natomiast w wypadku węgla aktywnego, który jest jednym z najczęściej stosowanych sorbentów, współczynnik odpowiedzi zależy od jakości stosowanego węgla. Ze względu na wady sorbentów stałych wybrano metodę sorpcji w organicznym sorbencie cieplem. Stosowany do sorpcji rozpuszczalnik nie może jednak przeszkadzać w analizie chromatograficznej, dlatego powinien charakteryzować się stosunkowo prostą matrycą. Rekomendowanym sorbentem do oznaczania siloksanów jest olej Diesel, lecz ze względu na posiadaną matrycę oraz rodzaj detekcji (FID) niemożliwe jest jego zastosowanie. W wyniku przeprowadzonego rozeznania jako sorbent wytypowano metanol. Charakteryzuje się on niskim czasem retencji, jest rozpuszczalnikiem jednoskładnikowym, który daje się łatwo oddzielić od oznaczanych analitów [1].

Należy zaznaczyć, że pobieranie próbek powinno odbywać się w niskiej temperaturze, nieprzekraczającej 5°C, wiąże się to z niewielką stabilnością siloksanów, dlatego niezbędne jest przygotowanie odpowiedniego chłodzonego pojemnika, w którym będą umieszczone płuczki wypełnione sorbentem.

Optymalizacja metody pobierania próbek

W celu zoptymalizowania metody pośredniego pobierania próbki niezbędne jest uwzględnienie trzech zmiennych:

- objętości sorbentu (rodzaju płuczki),
- przepływu gazu,
- czasu poboru.

Przy doborze odpowiedniego przepływu gazu należy uwzględnić objętość biogazu, jaką trzeba przepuścić przez sorbent. Gaz nie powinien być przepuszczany za szybko, lecz w taki sposób, aby związki, które mają być w kolejnym etapie oznaczone, zostały zatrzymane w sorbencie. Prędkość przepuszczania nie może być również zbyt mała, gdyż mogłoby to znacznie wydłużyć czas pobierania. Dlatego też należy dobrać najbardziej optymalną prędkość przepływu, dzięki czemu oznaczane związki zostaną zabsorbowane oraz czas pobierania próbki będzie optymalny.

Do optymalizacji metody wytypowano dwa typy płuczek: płuczki Polzajewa (P) oraz płuczki Dreschla (D). Objętość sorbentu dostosowano do rodzaju płuczki. Ze względu na niskie stężenia siloksanów objętość metanolu nie powinna być za duża, gdyż spowoduje to rozcieńczenie sorbowanych związków. Należy dobrać ją w taki sposób, aby umożliwić przepuszczanie gazu przez odpowiednio długi czas.

Kolejnym parametrem jest prędkość przepływu badanego gazu. Instalacje, z których pobierany jest biogaz, charakteryzują się zwykle niewielkim nadciśnieniem. Zdarza się także często, że próbki pobierane są z układu, gdzie ciśnienie biogazu bliskie jest ciśnieniu atmosferycznemu. Dlatego do poboru wykorzystuje się pompki, które „zaciągają” biogaz. Sprawdzone trzy różne przepływy limitowane możliwościami stosowanych pompek (zakres przepływu 0,2÷2 l/min), które

zastosowano do pobierania próbek: przepływ niski – (N), średni – (S) oraz wysoki – (W).

Ostatnim parametrem był dobór optymalnego czasu pobierania próbki. Oznaczanie związków śladowych bywa bardzo czasochłonne. Aby zasorbować odpowiednią ilość śladów, które będzie można oznaczyć metodą charakteryzującą się daną czułością, niezbędna jest optymalizacja czasu i prędkości przepuszczania gazu przez płuczki. Czas ten musi być możliwy do zrealizowania, czyli nie powinien być dłuższy niż standardowa zmiana robocza (8 h). Próbki testowe pobierano odpowiednio w czasie $t_1 < t_2 < t_3 < t_4 < t_5$, w zakresie od 30 do 480 min. Ustalając wszystkie parametry poboru, brano pod uwagę jego realne możliwości, czyli objętość gazu szcerpywaną podczas poboru, czas poboru oraz możliwe do zastosowania przepływy.

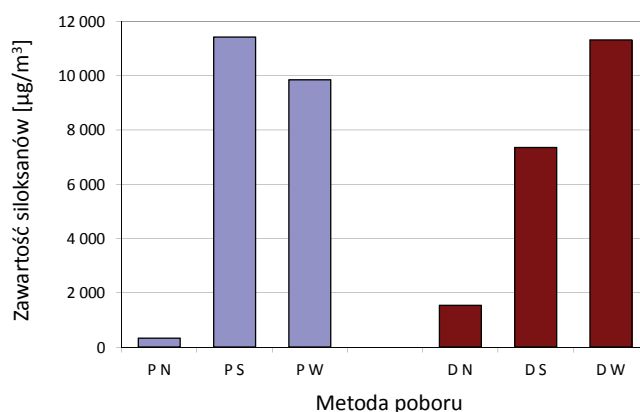
Pierwsze badania terenowe polegały na doborze odpowiedniego przepływu. W tym celu źródło biogazu podzielono za pomocą silikonowych węży oraz trójników na 6 strumieni, dzięki czemu możliwe było równoczesne pobieranie 6 niezależnych próbek, z wykorzystaniem różnych przepływów gazu. Próbki pobierano równocześnie w czasie t_3 , a następnie analizowano opracowaną metodą chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną. Wyniki przedstawiono w tabelicy 4.

Jak widać na rysunku 4, pobieranie próbek przy małym przepływie daje najniższe wyniki, zarówno w przypadku zastosowania płuczki Dreschla (D, N, t_3), jak i płuczki Polzajewa (P, N, t_3). Przy niskim przepływie zbyt mała ilość biogazu zostaje przepuszczona przez sorbent, co powoduje zaniżenie wyniku. W przypadku płuczki Polzajewa – przepływ wysoki (W) daje niższy wynik niż przepływ średni. Może to być spowodowane zbyt burzliwym przepuszczaniem biogazu przez płuczkę wypełnioną stosunkowo małą ilością sorbentu, co skutkować może niezatrzymaniem wszystkich związków krzemu lub wysyceniem roztworu sorpcyjnego. W przypadku płuczki Dreschla, gdzie wykorzystuje się większą objętość rozpuszczalnika, najwyższe wyniki daje przepływ wysoki. Najlepsze efekty, w przypadku płuczki (P), dał przepływ średni (S), natomiast w przypadku płuczki (D) – przepływ wysoki (W). Należy zwrócić uwagę na powtarzalność uzyskanych wyników. Wyniki zawartości siloksanów w wytypowanych optymalnych warunkach przepływu dla płuczek Dreschla i Polzajewa (tablica 4) różnią się o 0,9%.

Następnie skupiono się na doborze czasu pobierania. W tym celu przeprowadzono badania testowe polegające na pobieraniu próbek w założonych czasach: $t_1 < t_2 < t_3 < t_4 < t_5$. Przeprowadzono doświadczenia z zastosowaniem zarówno metody P, S (płuczka Polzajewa, przepływ średni), jak i metody D, W (płuczka Dreschla, przepływ wysoki). Wyniki pomiarów dla metody z płuczką Polzajewa przedstawiono w tabelicy 5 i na rysunku 5.

Tablica 4. Dobór odpowiedniego przepływu biogazu

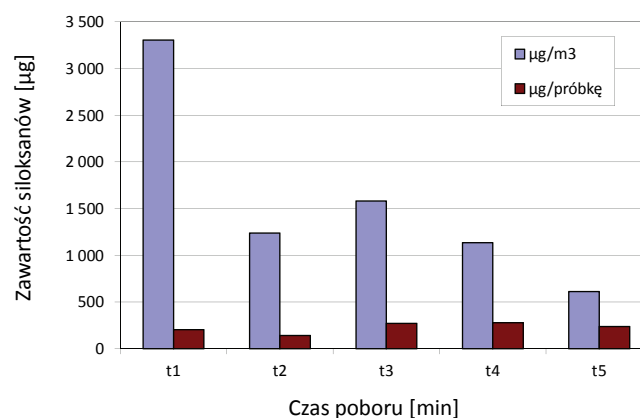
Metoda poboru		Symbol metody	Suma siloksanów [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Płuczka Polzajewa	przepływ niski	P, N, t_3	327
	przepływ średni	P, S, t_3	11 423
	przepływ wysoki	P, W, t_3	9 851
Płuczka Dreschla	przepływ niski	D, N, t_3	1 540
	przepływ średni	D, S, t_3	7 352
	przepływ wysoki	D, W, t_3	11 320



Rys. 4. Dobór przepływu biogazu w zależności od zastosowanej płuczki (P – płuczka Polzajewa, D – płuczka Dreschla)

Tablica 5. Dobór czasu poboru przy zastosowaniu płuczki Polzajewa – przy założeniu, że $t_1 < t_2 < t_3 < t_4 < t_5$

Czas poboru [min]	Symbol metody	Suma siloksanów [$\mu\text{g}/\text{próbkę}$]	Suma siloksanów [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
t_1	P, S, t_1	203	3 306
t_2	P, S, t_2	141	1 238
t_3	P, S, t_3	270	1 582
t_4	P, S, t_4	279	1 135
t_5	P, S, t_5	237	611



Rys. 5. Zmiana zawartości siloksanów w zależności od czasu pobierania (płuczka Polzajewa) – przy założeniu, że $t_1 < t_2 < t_3 < t_4 < t_5$

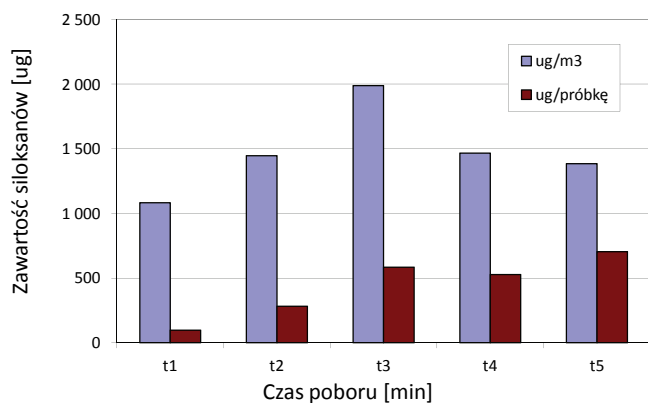
Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że w przypadku stosowania płuczki Polzajewa najlepszym czasem pobierania próbki przy średnim przepływie jest najkrótszy testowany czas – t_1 . Porównując wyniki uzyskane w efekcie pobierania próbek z różną długością czasu, można zauważyć, że zawartość siloksanów w próbce – pomimo dłuższego czasu pobierania – nie rośnie, lecz utrzymuje się na w miarę stałym poziomie (suma siloksanów przy poborze trwającym t_1 – 203 μg /próbkę, a przy t_5 – 237 μg /próbkę). Po przeliczeniu uzyskanych wyników z uwzględnieniem objętości przepuszczonego gazu zawartość siloksanów maleje. Na podstawie przeprowadzonych badań można wywnioskować, że po czasie t_1 roztwór metanolu ulega wysyceniu i większa ilość związków krzemu nie zostaje zasorbowana w rozpuszczalniku. Pobieranie próbek przez zbyt długi czas może prowadzić do znacznego zaniżenia wyników, dlatego podczas wykonywania tej czynności nie powinno się przekraczać czasu t_1 .

W tablicy 6 i na rysunku 6 przedstawiono wyniki doboru czasu poboru dla metody z płuczką Dreschla.

Dla płuczek Dreschla, w których próbkę biogazu pobiera się przy wysokim przepływie, czas pobierania powinien być dłuższy. Ze względu na objętość roztworu sorpcyjnego, którego przy stosowaniu płuczek Dreschla jest 2,5-krotnie więcej niż przy wykorzystaniu płuczek Polzajewa, potrzeba dłuższego czasu (przepuszczonej większej objętości gazu),

Tablica 6. Dobór czasu poboru przy zastosowaniu płuczki Dreschla – zakładając, że $t_1 < t_2 < t_3 < t_4 < t_5$

Czas poboru [min]	Symbol metody	Suma siloksanów [μg /próbkę]	Suma siloksanów [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
t_1	D, W, t_1	97	1 083
t_2	D, W, t_2	283	1 446
t_3	D, W, t_3	584	1 988
t_4	D, W, t_4	528	1 466
t_5	D, W, t_5	705	1 385



Rys. 6. Zmiana zawartości siloksanów w zależności od czasu poboru (płuczka Dreschla) – zakładając, że $t_1 < t_2 < t_3 < t_4 < t_5$

aby wysycić roztwór sorpcyjny. W wyniku poboru trwającego czas t_3 uzyskuje się najwyższą sumę zawartości siloksanów. Po tym czasie zawartość związków krzemu przeliczonych na objętość przepuszczonego gazu maleje.

Po doborze przepływu gazu, z jakim należy pobierać próbki biogazu, jak i czasu tego poboru, należy dołączyć odpowiednią objętość sorbentu, czyli rodzaj stosowanych płuczek. W przypadku płuczek Dreschla, ze względu na ich budowę i kształt, nie należy stosować objętości rozpuszczalnika mniejszej niż 50 ml, gdyż przy zbyt niskiej zawartości sorbentu gaz nie przepływa przez rozpuszczalnik i siloksany nie zostaną zatrzymane. Sytuacja taka może doprowadzić do zaniżenia wyników. Dodatkowo, objętość rozpuszczalnika nie powinna być zbyt mała, gdyż za szybko może dojść do jego wysycenia. Jednak z drugiej strony, objętość rozpuszczalnika nie powinna być za duża, gdyż oznaczane są związki śladowe i może to spowodować ich rozcieńczenie.

Aby wybrać odpowiednią objętość roztworu sorpcyjnego, pobierano równocześnie próbki, stosując dwa rodzaje płuczek i wykorzystując wytypowane wcześniej metody pobierania – odpowiednie przepływy oraz czasy pobierania. Pobrano 6 próbek z zastosowaniem płuczek Dreschla oraz 5 z wykorzystaniem płuczek Polzajewa. Każdą z pobranych próbek analizowano 6-krotnie. Wyniki przedstawiono w tablicy 7.

Tablica 7. Dobór objętości sorbentu

Metoda poboru	Średnie stężenie siloksanów [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	RDS [%]
Płuczka Polzajewa	2 556	25
Płuczka Dreschla	2 501	30

Wyniki uzyskane przy pomocy dwóch metod są zbliżone, natomiast rozrzut wyników dla metody z mniejszą objętością sorbentu jest mniejszy. Należy zaznaczyć, że wyliczone wartości są wynikami średnimi z 6-krotnie pobranych próbek oraz sześciu nastrzyków (dla każdej pobranej próbki). Względne odchylenie standardowe odzwierciedla zatem zarówno rozrzut dotyczący pobierania próbek, jak i precyzję nastrzyku.

Ze względu na mniejszy rozrzut wyników uzyskanych przy użyciu płuczki Polzajewa, a zarazem krótszy czas poboru – co niesie za sobą niższe koszty analizy, do pobierania próbek biogazu wytypowano metodę z mniejszą objętością sorbentu.

Ostatnim etapem pracy było oszacowanie niepewności metody, w skład której wchodzi niepewność pobierania próbki gazu oraz niepewność analizy chromatograficznej. Dlatego też w budżecie niepewności należy uwzględnić takie składowe jak:

- niepewność prędkości przepływu, która wynosi 5%,
- niepewność wyznaczenia czasu pobierania – 1,6%,
- niepewność objętości sorbentu – 2,5%, związana z dokładnością odczytu podziałki cylindra miarowego,
- powtarzalność analizy – $8,5 \div 23,1\%$, w zależności od związku, wyznaczona podczas walidacji metody analitycznej,
- niepewność przygotowania roztworów wzorcowych – 3%, wyznaczona na podstawie niepewności użytych pipet automatycznych, wagi oraz objętości wykorzystanych kolb miarowych.

Niepewność względną dla każdego z siloksanów, policzoną na podstawie prawa propagacji niepewności, przedstawiono w tablicy 8.

Całkowita niepewność oznaczenia siloksanów wynosi od 6,6 do 25%. Należy pamiętać jednak, że w przypadku związków śladowych oznaczanych w skomplikowanej proce-

Tablica 8. Zakres niepewności względnej wyznaczonej dla każdego z oznaczanych siloksanów na różnych poziomach stężeń

Związek	Niepewność względna [%]
L2	6,6÷20,6
L3	7,0÷10,7
D4	7,7÷13,2
D3	9,4÷24,0
L4	7,6÷16,3
D5	8,2÷15,7
L5	17,9

durze – niepewność w granicach 30% nie jest duża i w pełni akceptowalna.

Podsumowanie

Tematyka związana z oznaczaniem związków śladowych mogących występować w biogazie jest trudna i mało poznana. Problemy analityczne polegają głównie na odpowiednim poborze reprezentatywnej próbki, a także na doborze aparatury charakteryzującej się wysoką czułością. Jednakże, ze względu na brak odpowiednich znormalizowanych metod badawczych, niezbędne jest opracowanie i zwalidowanie własnych metod, zarówno pobierania próbek, jak i analizy – tak, aby móc całościowo i kompleksowo określić, czy biogaz pochodzący z danego źródła może być bezpiecznie wykorzystywany w celach energetycznych. Ze względu na to, że Zakład Ochrony Środowiska INiG oferował dotych-

czas szereg metod badawczych, za pomocą których można określać skład biogazu, do kompleksowej oceny jego jakości brakowało jedynie metod służących do oznaczania zawartości substancji śladowych, takich jak: siloksany czy chlorowcopolochodne węglowodorów, których występowanie w biogazie może znacznie ograniczać jego energetyczną przydatność.

W wyniku przeprowadzonych badań uzyskano:

- zwalidowaną metodę analityczną oznaczania zawartości siloksanów w biogazie z wykorzystaniem techniki GC-FID,
- zoptymalizowaną metodę pośredniego pobierania próbek biogazu wraz z etapem zatężania w celu określenia zawartości siloksanów w biogazie.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2013, nr 11, s. 851–857

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Opracowanie kompleksowej metodyki badania biogazu pod kątem wymagań stawianych przez producentów turbin silników gazowych. Opracowanie wytycznych do monitorowania jakości biogazu wykorzystywanego w tych urządzeniach*. Praca INiG na zlecenie MNiSW; nr archiwalny DK-4100-35/12.

Literatura

- [1] Arnold M.: *Reduction and monitoring of biogas trace compounds*. VTT Research Notes 2009.
- [2] Pegielska M., Holewa J., Kukulska-Zajac E.: *Analiza możliwości wprowadzania biogazu do sieci przesyłowej*. Nafta-Gaz 2012, nr 8, s. 523–529.
- [3] Szlek M.: *Światowe trendy analityczne w oznaczaniu składników śladowych zawartych w biogazie*. Nafta-Gaz 2012, nr 11, s. 821–826.



Mgr Magdalena SZŁEK
Specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Ochrony Środowiska.
Instytut Nafty i Gazu
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: szlek@inig.pl



Mgr Anna KRÓL
Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Ochrony Środowiska.
Instytut Nafty i Gazu
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: anna.krol@inig.pl