

Analiza możliwości prowadzenia badań zapachowej jakości powietrza z wykorzystaniem zmodernizowanej przystawki odorymetrycznej INiG – PIB

Analysis of the possibility of conducting odor air quality tests using the modernized INiG – PIB odorimetry snap

Szymon Lisman, Anna Huszał

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: W artykule opisano kolejny etap badań nad metodami pomiaru zapachu gazów z użyciem skonstruowanej w Zakładzie Nawaniania Paliw Gazowych Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego przystawki odorymetrycznej INiG – PIB zmodyfikowanej do funkcji olfaktometrycznej. Badania zostały przeprowadzone w celu potwierdzenia możliwości wykonywania pomiarów zapachowej jakości powietrza atmosferycznego urządzeniem własnym INiG – PIB (oznaczonym jako O INiG – PIB) z zachowaniem wymogów normatywnych (PN-EN 13725:2007). Realizowane dotychczas przez INiG – PIB prace badawcze w zakresie budowy oraz poszukiwania zastosowań dla układów analitycznych sprzężonych z przedmiotową przystawką odorymetryczną (Lisman i Huszał, 2015, 2016, 2018) dotyczyły głównie pomiarów zapachu prowadzonych dla próbek gazów ziemnych oraz próbek powietrza zanieczyszczonego odrotwórczymi związkami siarki wykonywanych metodą odorymetryczną. Wynikiem tych badań było opracowanie oraz weryfikacja metody wykonywania tego rodzaju pomiarów dla obu wymienionych rodzajów próbek. Omówione w niniejszym artykule wyniki badań stanowią kontynuację poszukiwań nowych zastosowań konstrukcji własnej INiG – PIB, jaką jest przystawka odorymetryczna (O INiG – PIB), przeznaczona głównie do współpracy z chromatografem gazowym. Wiązało się to z koniecznością wprowadzenia nieznacznych modyfikacji konstrukcyjnych w urządzeniu i z weryfikacją poprawności wykonywanych przez nie pomiarów, opisanych we wcześniejszych publikacjach autorów (np. Lisman i Huszał, 2018). W niniejszym artykule przedstawiono wyniki pomiarów stanowiących kontynuację ww. prac badawczych dotyczące m.in. weryfikacji członków zespołu oceniającego próbki w metodzie oznaczania stężenia zapachowego według kryteriów normy PN-EN 13725:2007. Przeanalizowano jakość wyników oznaczania stężenia zapachowego według kryteriów normatywnych (PN-EN 13725:2007). Uzyskane wyniki pomiarów potwierdziły możliwość prowadzenia olfaktometrycznych pomiarów jakości powietrza atmosferycznego metodą znormalizowaną (PN-EN 13725:2007) przy użyciu przystawki odorymetrycznej INiG – PIB zmodyfikowanej do funkcji olfaktometrycznej w układzie sprzężonym z chromatografem gazowym (GC-O INiG – PIB).

Słowa kluczowe: odory, stężenie zapachowe, metody sensoryczne, olfaktometria dynamiczna.

ABSTRACT: The article describes the next research stage on the gas odor measurement methods using the Oil and Gas Institute – National Research Institute (INiG – PIB) odorimetry snap modified to the olfactometric function. The tests were carried out in order to confirm the possibility of measuring the ambient air odor quality with the INiG – PIB device (marked as O INiG – PIB) complying with the normative requirements (PN-EN 13725: 2007). The research work carried out so far by INiG – PIB in the field of construction and search for new applications for analytical systems coupled with the INiG – PIB's odorimetry snap (Lisman and Huszał, 2015, 2016, 2018), mainly concerned odorimetric measurements of natural gas and air samples polluted with odorogenic sulfur compounds. The result of this research was the development and verification of the measurement method for both mentioned types of samples. The research results discussed in this article are a continuation of the search for new applications of INiG – PIB's odorimetry snap (O INiG – PIB), dedicated mainly to cooperation with a gas chromatograph. It was connected with the necessity to introduce construction modifications and verify the correctness of the modified system measurements, described in previous publications of the authors (eg Lisman and Huszał, 2018). The following article presents the results of measurements being a continuation of the mentioned above research works concerning verification of the evaluation team members in the odor concentration determination method, according to the PN-EN 13725: 2007 criteria. The results quality of the odor concentration determinations according to the normative criteria was analyzed (PN-EN 13725:2007). Obtained measurements results confirmed the possibility of conducting the atmospheric air quality olfactometric

Autor do korespondencji: A. Huszał, e-mail: anna.huszal@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 11.01.2019 r. Zatwierdzono do druku: 31.12.2019 r.

measurements using a normalized method (PN-EN 13725:2007) with the INIG – PIB odorimetry snap modified to olfactometric function in a system coupled with a gas chromatograph (GC-O INiG – PIB).

Key words: odours; odour concentration; sensory methods; dynamic olfactometry.

Wprowadzenie

Zapach, będący wrażeniem zmysłowym, jest trudny do opisu ilościowego. W badaniach nad związkami wonnymi oraz w próbach zmierzających do opisu i oceny zjawiska uciążliwości zapachowej uwzględniane są trzy podstawowe cechy zapachu: stężenie zapachowe, intensywność oraz jakość hedoniczna. W pracy skupiono się na badaniach stężenia zapachowego. Stężenie zapachu jest definiowane jako stężenie, przy którym dana osoba wyczuwa pojedynczą wonną substancję. Próg wyczuwalności, którym możemy się posługiwać powszechnie musi być zatem wartością uśrednioną, reprezentatywną dla populacji (próg wyczuwalności dla populacji – *population detection threshold*). Za próg wyczuwalności węchowej uważamy takie stężenie odorantu, które wywołuje wrażenie węchowe u połowy ogółu osób (bądź grupy reprezentatywnej) poddanych oddziaływaniu odoru. Stężenie zapachowe c_{od} może być określone jako krotność rozcieńczenia badanej próbki (powietrzem czystym, bezwonnym) potrzebną do osiągnięcia progu wyczuwalności węchowej:

$$c_{od} = \frac{V_p + V_{pr}}{V_{pr}} \left[\text{ou}_E / \text{m}^3 \right] \quad (1)$$

gdzie:

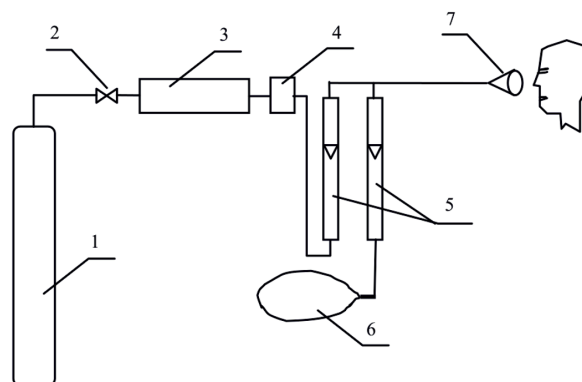
V_{pr} – objętość próbki,

V_p – objętość powietrza rozcieńczającego.

Wymiarem stężenia zapachowego jest jednostka zapachowa odniesiona do jednego m^3 . Zgodnie z normą PN-EN 13725:2007 za jednostkę stężenia przyjmuje się europejską jednostkę zapachową ou_E / m^3 . Odniesienie stężenia do m^3 umożliwia obliczanie strumienia emisji zapachu. Po przemnożeniu stężenia (wyrażonego w ou_E / m^3) przez wielkość strumienia objętościowego emitowanych gazów (wyrażonego w m^3 / s) otrzymać można wielkość emisji zapachów wyrażoną w jednostkach ou_E / s .

Wiodącą metodą oznaczania stężenia zapachowego jest olfaktometria dynamiczna. Jako wynik oznaczania zapachu wymienioną metodą podaje się wartość liczbową stopnia rozcieńczenia, po którym osiągnięty jest zespołowy próg wyczuwalności zapachu. Procedurę wykonywania oznaczeń stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej określono normą PN-EN 13725:2007. Wskazano w niej podstawowe wymagania stawiane w stosunku do urządzeń do rozcieńczania strumienia badanego gazu strumieniem czystego powietrza (olfaktometrów i urządzeń do wstępnego rozcieńczania gazu w czasie pobierania próbek) oraz osób oceniających zapach (zespołu).

Opisano przebieg pomiarów i sposób opracowania wyników. Na rysunku 1 przedstawiono schemat ideowy stanowiska do oznaczania zapachu metodą olfaktometrii dynamicznej.



Rys. 1. Schemat ideowy stanowiska do oznaczania stężenia zapachu za pomocą olfaktometru dynamicznego: 1 – butla z bezwonnym powietrzem, 2 – zawór, 3 – filtr, 4 – mikrofiltr, 5 – rotametry, 6 – oznaczana próbka gazów, 7 – lejek węchowy (Sówka, 2011)

Fig. 1. Schematic diagram of the measurement station for the odor concentration determination using a dynamic olfactometer: 1 – odorless air cylinder, 2 – valve, 3 – filter, 4 – microfilter, 5 – rotameters, 6 – gas sample, 7 – olfactory funnel (Sówka, 2011)

Przedstawiony powyżej schemat odnosi się do urządzeń z jednym stanowiskiem (jednym lejkiem) węchowym. Dostępne są również rozwiązania wielostanowiskowe. Istnieje także możliwość rozszerzenia stanowiska o lejek z gazem bezwonnym lub/i gazem wzorcowym.

Najpopularniejszymi w Europie i na świecie urządzeniami dostosowanymi do wymagań ww. normy oraz norm krajowych są olfaktometry systemu Olfasense – modele serii TO8 (4 lub 8 stanowisk) i nowsze TO9 (Olfasense GmbH). Na rynku dostępne są również olfaktometry kanadyjskiej firmy Scentroid (model SS600 – 6-stanowiskowy) (Scentroid). Uzyskuje się w nich rozcieńczenie próbki w zakresie od 2 do 64 000 przez mieszanie dwóch strumieni gazów badanej próbki oraz czystego, bezwonnego powietrza. Typowy zakres pomiarowy wynosi od $10 \text{ ou}_E / \text{m}^3$ do $10^7 \text{ ou}_E / \text{m}^3$. Norma PN-EN 13725:2007 podaje, że strumień gazu prezentowany oceniającym nie może być mniejszy niż $20 \text{ dm}^3 / \text{min}$ (prędkość liniowa wypływu – $0,2\text{--}0,5 \text{ m/s}$), co zapobiega wdychaniu przez oceniających powietrza spoza strugi.

W olfaktometrach dynamicznych wytwarzane są tzw. serie rozcieńczeń badanego gazu. Seria jest tworzona przez rozcieńczenie próbki w różnym stopniu (Z), przy czym wartości Z stanowią szereg geometryczny, np. 1280, 640, 320, 160, 80, ... (szereg o kroku 2).

W metodzie rozcieńczeń zakłada się, że krotność rozcieńczenia do uzyskania zaniku zapachu jest miarą pierwotnego natężenia zapachu. Otrzymaną wartość stopnia rozcieńczenia, przy której co najmniej 50% uczestników potwierdza odczuwanie zapachu danej próbki, uznaje się za wynik pomiaru. Jest to zespołowy próg wyczuwalności, wyrażany jako $\bar{Z}_{ITE,pan}$.

Weryfikacja doboru zespołu oceniającego pod względem indywidualnej zmienności i wrażliwości powonienia. Dostosowanie metody selekcji do wymagań normatywnych

Norma PN-EN 13725:2007 określa wymagania, jakie powinny spełniać osoby rekrutowane jako oceniający zapach i członkowie zespołu eksperckiego. Minimalna liczebność zespołu to cztery osoby.

Aby zapewnić powtarzalność wyników podawanych przez zespół złożony z indywidualnych członków, ich wrażliwość węchowa powinna mieścić się wewnątrz pasma o określonej szerokości, znacznie węższego niż zmienność w populacji. Aby osiągnąć ten cel, na członków zespołu są wybierani oceniający o określonej wrażliwości na odorant odniesienia – n-butanol. Członkowie zespołu oceniającego powinni być dobrze zapoznani z procedurami olfaktometrycznymi. Wyniki wstępne, sprawdzające ocen olfaktometrycznych nie są uwzględniane w wyznaczaniu wyniku końcowego. W pojedynczym badaniu sprawdzającym oceny percepcji ekspertów należy zgromadzić przynajmniej 10 ocen progu indywidualnego wyczuwania zapachu (ITE) gazu odniesienia. Jako odniesienie powinno się stosować n-butanol w azocie (odorant odniesienia).

Dane (wyniki oceny progu indywidualnego) dla każdego oceniającego powinny być zebrane podczas co najmniej 3 sesji, w oddzielnych dniach, z co najmniej jednodniową przerwą między sesjami. Aby oceniający stał się członkiem zespołu, otrzymane od niego dane powinny spełniać następujące kryteria (PN-EN 13725:2007; Sówka, 2017):

- antylogarytm z odchylenia standardowego s_{ITE} , obliczonego z logarytmów (\log_{10}) ocen progu indywidualnego wyrażonych w jednostkach masowego stężenia gazu odniesienia, powinien być mniejszy lub równy 2,3 ($10^{s_{ITE}} \leq 2,3$);
- średnia geometryczna ocen progu indywidualnego ITE_{subst} (ocena progu indywidualnego dla danej substancji), wyrażonych w jednostkach masowego stężenia gazu odniesienia, powinna mieścić się między 0,5-krotną a 2-krotną

wartością odniesienia przyjętą dla materiału odniesienia (dla n-butanolu od $62 \mu\text{g}/\text{m}^3$ do $246 \mu\text{g}/\text{m}^3$, to jest od $0,020 \mu\text{mol}/\text{mol}$ do $0,080 \mu\text{mol}/\text{mol}$; $0,020 \leq \bar{y}_{ITE} \leq 0,080$).

Dla każdego członka zespołu powinna być rejestrowana i przechowywana historia pomiaru, zawierająca wynik co najmniej jednej oceny progu indywidualnego wyczuwania zapachu odorantu odniesienia na każde dwanaście regularnych pomiarów, w których uczestniczy. Po wykonaniu każdej kolejnej oceny progu indywidualnego dla odorantu odniesienia – historia pomiaru danego członka zespołu powinna być uzupełniana i oceniana. Ocena powinna być przeprowadzona przez obliczenie parametrów selekcji, jak określono powyżej, z użyciem co najmniej 10 i co najwyżej 20 najświeższych ocen progu indywidualnego oraz przez porównanie wyników z kryteriami selekcji. Jeżeli członek zespołu nie spełnia kryteriów, jest wyłączony z wszelkich dalszych pomiarów do czasu, gdy zgodność jest ponownie osiągnięta.

Zespół ekspertów Zakładu Nawaniania Paliw Gazowych został poddany sprawdzeniu w kierunku ich indywidualnej zmienności osobniczej i wrażliwości powonienia, aby zweryfikować możliwości zakwalifikowania na członków zespołu oceniającego. W pracach użyto skonstruowanej w Zakładzie Nawaniania Paliw Gazowych INiG – PIB przystawki odorymetrycznej INiG – PIB (Lisman i Huszał, 2015, 2016, 2018).

Każdy ekspert został sprawdzony na podstawie ocen progu indywidualnego dla materiału odniesienia – mieszaniny n-butanolu w azocie ($ITE_{butanol}$). W przypadku każdego członka zespołu przeprowadzono 10 ocen progu indywidualnego, w okresie trzech dni. W badaniach użyto materiału odniesienia o stężeniu n-butanolu wynoszącym $64,4 \text{ ppm}$, co odpowiada $210,1 \text{ mg}/\text{m}^3$.

Użyte symbole:

s_{ITE} – odchylenie standardowe selekcji zespołu [–],

\bar{y}_{ITE} – średnia geometryczna ocen progu indywidualnego [$\mu\text{mol}/\text{mol}$].

Wyniki obliczeń ocenianych parametrów dla zespołu ekspertów Zakładu Nawaniania Paliw Gazowych INiG – PIB przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Podsumowanie oceny kryterium selekcji zespołu oceniającego

Table 1. Summary of the evaluation criteria for the selection team.

Ekspert	Kryterium 1			Kryterium 2	
	odchylenie standardowe selekcji zespołu s_{ITE} [–]	$10^{s_{ITE}}$ [–]	ocena wymagania	średnia geometryczna ocen progu indywidualnego \bar{y}_{ITE} [$\mu\text{mol}/\text{mol}$]	ocena wymagania
1	0,2221	1,6677	spełnione	0,0674	spełnione
2	0,2375	1,7276	spełnione	0,0722	spełnione
3	0,2221	1,6677	spełnione	0,0674	spełnione
4	0,2032	1,5965	spełnione	0,0511	spełnione

Przedstawione powyżej wyniki potwierdzają, że wszyscy eksperci Zakładu Nawaniania Paliw Gazowych INiG – PIB spełniają kryteria normy PN-EN 13725:2007 i kwalifikują się do przeprowadzenia kontrolnych analiz jakości zapachowej powietrza metodą znormalizowaną.

Badanie zgodności pomiarów stężenia zapachowego wykonywanych w laboratorium z kryteriami normatywnymi

W celu wykazania i zapewnienia zgodności parametrów jakościowych oznaczeń stężenia zapachowego w danym laboratorium z wymaganiami dotyczącymi ogólnej jakości pomiaru sensorycznego powinny być regularnie wykonywane próby zgodności (przynajmniej raz w roku). Zgodność z kryteriami jakości powinna być określona na podstawie wyników pomiarów otrzymywanych z użyciem certyfikowanych materiałów odniesienia, dla których dostępna jest przyjęta wartość odniesienia. W przypadku używania próbek środowiskowych dokładność otrzymywanych pomiarów stężenia zapachowego należy ocenić na podstawie wyników badań międzylaboratoryjnych. Podczas próby zgodności, czyli oceny poprawności i precyzji, powinna być stosowana przyjęta wartość odniesienia – masa europejskiego wzorca zapachu (EROM). Norma PN-EN 13725:2007 definiuje EROM jako taką masę substancji, która po odparowaniu do 1 m³ objętego gazu w warunkach standardowych wywołuje reakcję fizjologiczną D₅₀ (próg wyczuwalności), wyznaczoną przez zespół oceniających zapach zgodnie z wymienioną wyżej normą, co odpowiada, zgodnie z definicją, stężeniu 1 o_{UE}/m³. Dla n-butanolu 1 EROM wynosi:

1 EROM ≡ 123 μg n-butanolu ≡ 1 o_{UE} mieszaniny odorantów

Wartości EROM nie powinno się traktować jako podstawy do korygowania wyników pomiarów na podstawie stosunku między aktualnym progiem zespołowym i przyjętą wartością odniesienia. Określając, czy laboratorium stosuje się do normy europejskiej, rozpatruje się jedynie kryteria dotyczące dokładności, poprawności i precyzji dla materiałów odniesienia. Dodatkowo może być oceniana precyzja wyrażona jako powtarzalność w stosunku do odorantów niebędących materiałami odniesienia i zaleca się, by spełniała to samo kryterium, jakie ustalono dla odorantu odniesienia. Przyjęta wartość odniesienia nie jest jednak dostępna w przypadku zapachów środowiskowych. Nasuwa to wniosek, że w przypadku odorantów niebędących materiałami odniesienia, takich jak zapachy środowiskowe, może być badana tylko precyzja wyników. W tych przypadkach nie można wyznaczyć poprawności wyniku.

Jeżeli laboratorium spełnia kryteria dotyczące ogólnej jakości sensorycznej dla materiału odniesienia, to zgodnie z normą (PN-EN 13725:2007) zakłada się, że ten sam poziom precyzji otrzymanych wyników przekłada się na inne zapachy środowiskowe.

Kryterium jakości dla dokładności

Zgodnie z zapisami normy PN-EN 13725:2007 dokładność wyniku odzwierciedla zarówno poprawność (w postaci obciążenia), jak i precyzję (błąd przypadkowy). Zmienną pomiarową dla dokładności wyniku jest A_{od} .

Aby ocenić, czy laboratorium spełnia kryterium dokładności, należy obliczyć 95% przedziału ufności dla obciążenia wewnątrzlaboratoryjnego δ_w jako:

$$d_w - A_w \cdot r \leq \delta_w \leq d_w + A_w \cdot r \quad [-] \quad (2)$$

gdzie:

$$A_w = \sqrt{\frac{1}{2 \cdot n}} \quad [-] \quad (3)$$

gdzie:

A_w – współczynnik statystyczny [-];

d_w – poprawność, wyrażona jako obciążenie wewnątrzlaboratoryjne [-];

n – liczba wyników pomiarów [-];

r – granica powtarzalności [-].

Obciążenie wewnątrzlaboratoryjne należy wyznaczyć ze wzoru:

$$d_w = \bar{y}_w - \mu \quad [-] \quad (4)$$

gdzie:

\bar{y}_w – średnia z logarytmów dziesiętnych wyników pomiarów [-];

μ – logarytm dziesiętny z przyjętej wartości odniesienia [-].

Następnie wyznaczyć należy zmienną pomiarową A_{od} . Kryterium dokładności dla stężenia zapachowego jest spełnione, gdy (PN-EN 13725:2007):

$$A_{od} = |d_w| + (A_w \cdot r) \leq 0,217 \quad [-] \quad (5)$$

Kryterium jakości dla precyzji (powtarzalności)

Kryterium precyzji wyników wyraża się jako granicę powtarzalności r (Kozak, 2010; Mazur-Badura, 2010) i przyjmuje się, że nie powinna ona być większa niż 0,477 (PN-EN 13725:2007). Granicę powtarzalności należy wyznaczyć ze wzoru:

$$r = t \cdot \sqrt{2} \cdot s_r \quad [-] \quad (6)$$

gdzie:

t – współczynnik rozkładu t -Studenta dla $n - 1$ stopni swobody i 95-proc. poziomu ufności [–],

s_r – odchylenie standardowe powtarzalności [–].

Aby ocenić, czy spełnione są kryteria dokładności i precyzji, wyrażanych jako powtarzalność, stosuje się poniższą procedurę. Pomiarzy stężenia zapachowego powinny być wykonane z użyciem certyfikowanego materiału odniesienia / odorantu odniesienia, w warunkach powtarzalności, z zastosowaniem jednego lub więcej poziomów stężeń mieszczących się w zakresie pomiarów. Do badania zgodności należy uwzględnić co najmniej 10 wyników pomiarów wykonanych w okresie nie dłuższym niż 12 ostatnich miesięcy.

W pracy jako wzorca użyto mieszaniny n-butanolu w azocie o stężeniu 64,4 ppm ($\mu\text{mol/mol}$). Przeprowadzono 10 pomiarów odorymetrycznych w okresie trzech dni w warunkach powtarzalności z udziałem zweryfikowanej grupy ekspertów Zakładu Nawaniania Paliw Gazowych. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabeli 2.

Na podstawie otrzymanych danych wyznaczono granicę powtarzalności, korzystając ze wzoru (6). Wartość parametru t odczytano z tablic rozkładu t -Studenta dla 95-proc. przedziału ufności i liczby stopni swobody $n - 1 = 9$ (przeprowadzono 10 pomiarów).

$$r = t \cdot \sqrt{2} \cdot s_r = 2,2622 \cdot 1,4142 \cdot 0,1200 = 0,4449 \text{ [–]}$$

Ponieważ otrzymany wynik $r = 0,4449 \leq 0,477$ [–] jest granicą powtarzalności, więc mieści się w wymaganym zakresie.

Granica powtarzalności wyrażona w skali nielogarytmicznej wynosi:

$$10^r = 2,79 \text{ [–]}$$

Oznacza to, że w 95% przypadków stosunek między wynikami dwóch pojedynczych pomiarów stężenia zapachowego wykonanych z użyciem tego samego materiału pomiarowego, w tym samym laboratorium, w warunkach powtarzalności nie będzie większy niż 2,79.

Chcąc obliczyć wewnątrzlaboratoryjne obciążenie δ_w , ze

wzoru (4) wyznaczono wartość poprawności d_w , zgodnie z poniższą zależnością:

$$d_w = \bar{y}_w - \mu = -1,3444 + 1,3979 = 0,0535 \text{ [–]}$$

gdzie \bar{y}_w oznacza średnią z wyników pomiarów, a μ przyjętą wartość odniesienia (stężenie n-butanolu w mieszaninie wzorcowej).

95-proc. przedział ufności dla wewnątrzlaboratoryjnego obciążenia δ_w obliczono z zastosowaniem mnożnika A_w (dla liczby pomiarów $n = 10$) ze wzoru (3), otrzymując:

$$A_w = \sqrt{\frac{1}{2 \cdot n}} = 0,22361 \text{ [–]}$$

Po podstawieniu do nierówności (1) otrzymano:

$$0,0535 - 0,22361 \cdot 0,4449 \leq \delta_w \leq 0,0535 + 0,22361 \cdot 0,4449 \text{ [–]}$$

Zmienna pomiarowa A_{od} jest obliczana ze wzoru (5) jako:

$$A_{od} = |d_w| + (A_w \cdot r) = 0,0535 + (0,22361 \cdot 0,4449) = 0,1529 \text{ [–]}$$

Otrzymana wartość A_{od} spełnia ogólne kryterium dokładności $A_{od} = 0,217$ [–].

Aby zapewnić dokładność pomiarów oznaczania stężenia zapachowego przez dłuższy okres, badanie zgodności powinno być wykonywane co najmniej dwa razy w roku.

Określenie wymaganej liczby pomiarów stężenia zapachowego dla osiągnięcia określonej normatywnie precyzji

Norma PN-EN 13725:2007 zakłada, że precyzję ustaloną z użyciem materiału odniesienia (n-butanol) można przenieść na pomiary dotyczące próbek materiałów niebędących materiałami odniesienia (wonne próbki środowiskowe). To założenie pozwala wyznaczyć odchylenie standardowe dla populacji wyników pomiarów, które następnie można stosować do statystycznej oceny mniej licznych zbiorów wyników pomiarów uzyskiwanych w praktyce, co pozwala ograniczyć czas niezbędny do przeprowadzenia pomiarów.

Tabela 2. Wyniki oznaczeń zapachu materiału odniesienia (n-butanolu) do obliczeń precyzji w laboratorium

Table 2. Results of the odor determination of reference material (n-butanol) for the laboratory precision calculations

Wyniki oznaczeń stężenia zapachowego										Średnia	Odchylenie standardowe	Jednostka
y_1	y_2	y_3	y_4	y_5	y_6	y_7	y_8	y_9	y_{10}	\bar{y}_w	s_r	
1448	1024	1722	1448	1024	1024	2435	1722	1448	1448	–	–	stężenie zapachowe [O_{uE}/m^3]
0,0445	0,0629	0,0374	0,0445	0,0629	0,0629	0,0264	0,0374	0,0445	0,0445	–	–	$\mu\text{mol/mol}$
–1,3519	–1,2014	–1,4272	–1,3519	–1,2014	–1,2014	–1,5777	–1,4272	–1,3519	–1,3519	–1,3444	0,12	$\log_{10}(\mu\text{mol/mol})$

Tabela 3. Wpływ liczby powtórzeń oznaczania stężenia zapachowego próbki na 95-proc. przedział ufności dla średniej wartości stężenia zapachowego wynoszącej $m = 1000 \text{ ou}_E/\text{m}^3$

Table 3. The impact of the repetitions number of the odor concentration determination for the sample at 95% confidence interval for the average odor concentration of $m = 1000 \text{ ou}_E/\text{m}^3$

Liczba powtórzeń n	$2,0 \cdot \frac{s_r}{\sqrt{n}}$	$10^{2,0 \cdot \frac{s_r}{\sqrt{n}}}$	Granica dolna $\log_{10}(\text{ou}_E/\text{m}^3)$ [-]	m $\log_{10}(\text{ou}_E/\text{m}^3)$ [-]	Granica górna $\log_{10}(\text{ou}_E/\text{m}^3)$ [-]	Granica dolna [ou_E/m^3]	m [ou_E/m^3]	Granica górna [ou_E/m^3]
1	0,2400	1,7378	$2,7600 \leq$	3	$\leq 3,2400$	$575 \leq$	1000	≤ 1738
2	0,1697	1,4781	$2,8303 \leq$	3	$\leq 3,1697$	$677 \leq$	1000	≤ 1478
3	0,1386	1,3758	$2,8614 \leq$	3	$\leq 3,1386$	$727 \leq$	1000	≤ 1376
4	0,1200	1,3183	$2,8800 \leq$	3	$\leq 3,1200$	$759 \leq$	1000	≤ 1318
5	0,1073	1,2804	$2,8927 \leq$	3	$\leq 3,1073$	$781 \leq$	1000	≤ 1280
6	0,0980	1,2531	$2,9020 \leq$	3	$\leq 3,0980$	$798 \leq$	1000	≤ 1253
7	0,0907	1,2323	$2,9093 \leq$	3	$\leq 3,0907$	$812 \leq$	1000	≤ 1232
8	0,0849	1,2158	$2,9151 \leq$	3	$\leq 3,0849$	$823 \leq$	1000	≤ 1216
9	0,0800	1,2023	$2,9200 \leq$	3	$\leq 3,0800$	$832 \leq$	1000	≤ 1202
10	0,0759	1,1910	$2,9241 \leq$	3	$\leq 3,0759$	$840 \leq$	1000	≤ 1191

Jako wartość wyjściową do wyznaczania odchylenia standardowego powtarzalnych pomiarów stężenia zapachowego można stosować albo doświadczalnie wyznaczoną wartość odchylenia standardowego powtarzalności, albo wartość, która wynika z kryterium precyzji.

Wyznaczone w badaniach odchylenie standardowe powtarzalności wyniosło $s_r = 0,12$.

95-proc. przedział ufności dla oszacowania oczekiwanej wartości m stężenia zapachowego określa się wówczas jako:

$$\bar{y}_W - t \cdot \frac{s_r}{\sqrt{n}} \leq m \leq \bar{y}_W + t \cdot \frac{s_r}{\sqrt{n}} \quad [\text{ou}_E/\text{m}^3] \quad (7)$$

gdzie:

m – oczekiwana wartość wyników pomiarów [ou_E/m^3],

s_r – odchylenie standardowe wyników serii pomiarów [-],

t – współczynnik t -Studenta dla $n = \infty$ ($t = 2,0$ dla 95-proc. przedziału ufności) [-],

\bar{y}_W – średnia z wyników pomiarów [-].

Stosując powyższy wzór, można obliczyć przedział ufności dla określonej liczby wyników pomiarów wykonywanych z użyciem identycznych próbek. Obliczone dla założonej wartości stężenia $m = 1000 \text{ ou}_E/\text{m}^3$ przedziały ufności zestawiono w tabeli 3.

Podsumowanie i wnioski

W pracy badawczej, której wyniki przedstawiono w artykule, dokonano oceny możliwości prowadzenia oznaczania stężenia zapachowego powietrza przy użyciu przystawki odorymetrycznej INiG – PIB zmodernizowanej do funkcji olfaktometrycznej (metoda własna INiG – PIB). W tym celu:

- na podstawie przeglądu rozwiązań technicznych i wymogów normatywnych stosowanych w badaniach zapachu powietrza potwierdzono możliwość adaptacji metody własnej INiG – PIB badań zapachu paliw gazowych do wykonywania pomiarów zapachu powietrza;
- przeprowadzono proces weryfikacji członków zespołu oceniającego próbki w metodzie oznaczania stężenia zapachowego według kryteriów normy PN-EN 13725:2007. Na tej podstawie potwierdzono zdolność wszystkich członków zespołu ekspertów Zakładu Nawaniania Paliw Gazowych INiG – PIB do udziału w badaniach prowadzonych według wyżej wymienionej normy;
- przeanalizowano jakość wyników oznaczania stężenia zapachowego wykonywanego z użyciem przystawki odorymetrycznej INiG – PIB zmodernizowanej do funkcji olfaktometrycznej według kryteriów normy PN-EN 13725:2007. Otrzymywane wyniki potwierdziły spełnianie wymagań znormalizowanych dla metody własnej INiG – PIB;
- na podstawie wyników oznaczania stężenia zapachowego materiałów odniesienia oszacowano przedziały ufności, jakie należy podawać razem z wynikami oznaczeń próbek rzeczywistych wykonywanych metodą olfaktometrii dynamicznej z użyciem wyżej wymienionej przystawki odorymetrycznej INiG – PIB. Pozwoli to ograniczyć liczbę przeprowadzanych powtórzeń oznaczeń stężenia zapachowego w badaniach realizowanych w przyszłości.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Analiza możliwości prowadzenia badań zapachowej jakości powietrza z wykorzystaniem zmodernizowanej przystawki odorymetrycznej INiG – PIB* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia 0060/WN/2018, nr archiwalny DK-4100-0060/2018.

Literatura

- Kozak M., 2010. Elementy walidacji metody oznaczania sodu techniką płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej, zgodnie z normą PN-EN 241:2007. *Nafta-Gaz*, 2: 128–136.
- Lisman S., Huszał A., 2015. Dostosowanie prototypu przystawki odorymetrycznej sprzężonej z chromatografem gazowym do oznaczeń zapachowej jakości gazów. *Nafta-Gaz*, 3, s. 190–194.
- Lisman S., Huszał A., 2016. Badanie zależności zapachowej jakości powietrza od zawartości zanieczyszczeń siarkowych z użyciem przystawki odorymetrycznej INiG – PIB. *Nafta-Gaz*, 7: 539–545. DOI: 10.18668/NG.2016.07.07.
- Lisman S., Huszał A., 2018. Analiza możliwości zastosowania zmodyfikowanego prototypu przystawki odorymetrycznej INiG – PIB na potrzeby wykonywania pomiarów metodą olfaktometrii dynamicznej. *Nafta-Gaz*, 11: 839–845. DOI: 10.18668/NG.2018.11.08.
- Mazur-Badura X., 2010. Zapewnienie jakości przy oznaczaniu WWA w cząstkach stałych emitowanych z silników wysokoprężnych. *Nafta-Gaz*, 11: 1062–1069.
- Olfasense GmbH. <<https://www.olfasense.com/en>> (dostęp: listopad 2018).
- Scentroid. <<http://scentroid.com/>> (dostęp: listopad 2018).
- Sówka I., 2011. Metody identyfikacji odorotwórczych gazów emitowanych z obiektów przemysłowych. *Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław*.
- Sówka I., 2017. Metody pomiarów związków zapachowo czynnych w powietrzu. *Materiały ze spotkania Grupy Roboczej ds. Ochrony*

Powietrza i Energetyki: Wdrażanie programu ochrony powietrza na terenie województwa podkarpackiego, Rzeszów–Solina, 5–7.04.2017.

Akty prawne i normatywne

PN-EN 13725:2007 *Jakość powietrza. Oznaczanie stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej.*



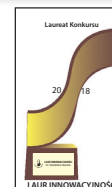
Mgr inż. Szymon LISMAN
Specjalista inżynierowo-techniczny w Zakładzie Nawaniania Paliw Gazowych
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: szymon.lisman@inig.pl



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

OFERTA BADAWCZA ZAKŁADU NAWANIANIA PALIW GAZOWYCH

- kontrola analityczna procesu nawaniania gazu (w tym m.in. pomiary weryfikujące stężenie środka nawaniającego w gazie ziemnym i mieszaninach gazowych, kontrola pracy urządzeń nawaniających itp.);
- nadzór metrologiczny nad poprawnością wskazań analizatorów procesowych stężenia środka nawaniającego, działających w systemie on-line;
- kontrola stopnia nawonienia gazu, realizowana m.in.: poprzez pomiary kontrolne intensywności zapachu paliw gazowych, wyznaczanie minimalnego stężenia środka nawaniającego w gazie oraz weryfikację krzywych zapachowych paliw gazowych;
- wyznaczanie krzywych zapachowych gazów;
- badania jakości środków nawaniających;
- prace badawcze dotyczące wprowadzania nowych środków nawaniających do krajowego systemu gazowniczego oraz monitorowanie procesu;
- produkcja i serwisowanie automatycznych analizatorów chromatograficznych, przeznaczonych do pomiaru stężenia THT w gazie, typu ANAT-M;
- sporządzanie mieszanin wzorcowych THT;
- projektowanie nowoczesnych urządzeń do pomiaru stężenia środków nawaniających w gazie oraz jakości zapachowej gazów.



Kierownik: dr Anna Huszał Adres: ul. Kasprzaka 25, 01-224 Warszawa
Telefon: 22 632 99 50 Faks: 22 632 63 13 E-mail: anna.huszal@inig.pl



INSTYTUT NAFTY I GAZU
– Państwowy Instytut Badawczy