



**INSTYTUT NAFTY I GAZU**

**PL 31- 503 Kraków, ul. Lubicz 25A**

Telefon: (012) 421 00 33 Fax: (012) 421 00 50

**ZAKŁAD NAWANIANIA PALIW GAZOWYCH**

**ODDZIAŁ WARSZAWA**  
PL 01-224 Warszawa  
ul. Kasprzaka 25  
Telefon: (022) 6321799  
Fax: (022) 6326313

**ODDZIAŁ KROSNO**  
PL 38-400 Krosno  
ul. Armii Krajowej 3  
Telefon: (013) 4368941  
Fax: (013) 4367971

**Nr arch.: 5100-57/11**

**Zlec. wew. INiG: 4897/WN**

**„BADANIA JAKOŚCI ŚRODKA NAWANIAJĄCEGO  
GASODOR S-FREE”**

**DYREKTOR INSTYTUTU**

Warszawa, marzec 2011

**ZLECENIODAWCA:      CHEM-MET Sp. z o.o.**  
**Pl. Św. Małgorzaty 1-2**  
**58-100 Świdnica**

**NR ZLEC. WEW.: 489/WN**

**OKRES REALIZACJI: 01.2011r. – 03.2011r.**

**KIEROWNIK ZESPOŁU:**

dr Anna Huszał

**KIEROWNIK ZAKŁADU:**

dr Anna Huszał

**ZESPÓŁ AUTORSKI:**

mgr inż. Szymon Lisman  
Zbigniew Kościelniakowski

**OPRACOWANIE ZAWIERA:**

Stron	Rysunków	Fotografii	Wykresów	Tablic	Pozycji bibliograf.	Załączników
						-

## Spis treści:

1. Wprowadzenie	4
2. Wymagania normatywne dotyczące jakości środków nawaniających	5
3. Kontrola jakości środków nawaniających	6
4. Metodyka badania środka nawaniającego Gasodor S-Free. Wyniki pomiarów	
4.1. Oznaczanie składu	8
4.2. Wyznaczanie zakresu temperatur wrzenia	12
4.3. Wyznaczanie temperatury zmętnienia	16
4.4. Oznaczanie pozostałości po odparowaniu	17
4.5. Wizualne badanie obecności cząstek stałych i zawiesiny	18
4.6. Oznaczanie rozpuszczalności w wodzie	19
5. Podsumowanie	20
6. Literatura	21
7. Załączniki	22

## 1. Wprowadzenie

Badania wchodzące w zakres kontroli jakości środka nawaniającego – Gasodor S-Free, zostały wykonane na zlecenie „CHEM-MET” Sp. z o.o. ze Świdnicy.

W ramach pracy wykonano analizy 3 ciekłych próbek środka nawaniającego – Gasodor S-Free dostarczonego przez Zleceniodawcę.

Nieodpowiednia czystość środków nawaniających jest szczególnie groźna w przypadku stosowania nowoczesnych, ale i bardzo kosztownych, wtryskowych urządzeń nawaniających, gdyż obecne w środkach nawaniających zanieczyszczenia mogą powodować trwałe uszkodzenia tych urządzeń. Środek nawaniający powinien być dopuszczony do stosowania, pod warunkiem spełnienia wymagań co do jego składu i właściwości fizykochemicznych, potwierdzonych wynikami badań wykonanymi dla każdej zakupionej partii nawaniacza.

Celem pracy było eksperymentalne sprawdzenie (poprzez badania kontrolne) jakości środka nawaniającego Gasodor S-Free na zgodność z obowiązującymi wymogami odnośnie związków, stosowanych w przemyśle gazowniczym jako środki nawaniające. Wyniki przeprowadzonych analiz były podstawą do weryfikacji zgodności przedmiotowego nawaniacza z wymogami norm krajowych.

## 2. Wymagania normatywne dotyczące jakości środków nawaniających

Powszechnie obowiązującą normą międzynarodową określającą wymagania odnośnie środków nawaniających, kontroli ich jakości i metod badań jest norma PN-EN ISO 13734: 2002 [1], „*Gaz ziemny - Organiczne związki siarki stosowane jako środki nawaniające – Wymagania i metody badań*”. Jednakże norma PN-EN ISO 13734 nie uściśla metodyki poszczególnych analiz, wchodzących w zakres kontroli jakości środka nawaniającego. Chcąc dokonać pełnej oceny właściwości danego nawaniacza należy zatem posiłkować się odpowiednimi normami tematycznymi.

I tak np.: oznaczanie składu chemicznego metodą chromatografii gazowej należy przeprowadzić zgodnie z wymogami norm PN-EN ISO 13734 [1], DIN 30 651 [2] lub DIN 51 405 [3]. Wyznaczanie zakresu temperatur wrzenia dla przetworów naftowych regulowane jest normą PN-EN ISO 3405: 2004 [4]. Odnosi się ona do oznaczania składu frakcyjnego destylatów naftowych metodą destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym, zarówno przy użyciu aparatu ręcznego jak i automatycznego.

Innym ważnym parametrem związanym z oceną jakości środka nawaniającego jest jego temperatura mętnienia. Wyznaczenie tego parametru, poza główną normą obowiązującą dla środków nawaniających [1], określone jest normą PN-ISO 3015: 1997 [5] lub stosowanymi przez producentów normami ASTM D 2500 [6] i DIN 5183 [7].

Oznaczanie suchej pozostałości po odparowaniu, wielkości ważnej zwłaszcza w przypadku stosowania danego środka nawaniającego w instalacjach nawaniających typu kontaktowego, należy wykonywać zgodnie z metodyką wskazaną przez normy PN-EN ISO 13734 [1] i DIN 30651 [2].

Norma PN-EN ISO 13734 [1] nie kwestionuje stosowania innych, poza siarkowymi, związków nawaniających. Jedynym wymogiem, jaki na nie nakłada jest spełnienie takich samych wymagań, jak ma to miejsce w przypadku typowych i stosowanych powszechnie nawaniaczy zawierających siarkę. Tak więc można zastosować jej postanowienia również do badań kontroli jakości nowych odorantów takich jak Gasodor S-Free.

### 3. Kontrola jakości środków nawaniających

Aby dany środek nawaniający spełniał stawiane mu wymagania niezbędna jest kontrola jego właściwości fizyko-chemicznych. Należy je prowadzić metodami z zakresu kontroli jakości, zalecanych wymienionymi w poprzednim rozdziale normami.

Kryteriami pozwalającymi ocenić jakość środka nawaniającego oraz dostarczającymi informacji o jego zachowaniu się w warunkach składowania i eksploatacji według normy PN - EN ISO 1374: 2002 [1] są:

- **skład chemiczny**, potwierdzający czystość produktu i zawartość w próbce substancji zapachowych; zgodnie z zaleceniami normy [1] zawartość organicznych związków siarki w nierozcieńczonym środku nawaniającym powinna być większa lub przynajmniej równa 95 % (m/m), przez co należy rozumieć, że zawartość zw. odpowiedzialnych za zapach substancji nie powinna być niższa niż 95% całkowitej masy nawaniacza;
- **zakres temperatur wrzenia** (ważny zwłaszcza w przypadku kontaktowych urządzeń nawaniających); wybrany odorant powinien destylować w możliwie wąskim zakresie temperatur (różnica temperatur odczytanych dla 5 i 95 % objętości destylatu powinna być nie większa niż 10°C) dla zachowania w przypadku mieszanin stałości składu bez możliwości rozfrakcjonowania [2]; mała rozpiętość temperatur wrzenia zapewni również kompletne odparowanie środka nawaniającego, przy założeniu, że jego temperatura wrzenia nie przekracza 130°C [1, 2] (norma PN-EN ISO 13734 [1] podaje, że górna granica dla temperatury wrzenia środka nawaniającego wynosi 130°C);
- **temperatura mętnienia**; jej wartość dla nieosuszonego środka nawaniającego powinna być niższa niż -30°C [1], a według norm niemieckich [2] niż -20°C;
- **udział masowy suchej pozostałości po odparowaniu**; jego kontrola dostarcza informacji o udziale procentowym zanieczyszczeń w próbce nawaniacza, mogących wpływać na pracę urządzeń nawaniających oraz zmianę charakteru zapachu nawionego gazu; według zaleceń [1, 2] udział masowy suchej pozostałości po odparowaniu nie powinien przekraczać 0,2 % wagowych (m/m);
- **obecność substancji nierozpuszczalnych**; według zaleceń [1] środki nawaniające nie powinny zawierać dostrzegalnych ilości substancji nierozpuszczalnych w postaci zawiesiny lub cząstek stałych;

- **rozpuszczalność w wodzie**; zgodnie z normą [1] jest to wymaganie opcjonalne, ważne jedynie w przypadku zawilgoconych gazowych sieci dystrybucyjnych; według [1] ilość środka nawaniającego rozpuszczonego w wodzie powinna stanowić mniej niż 2 % (v/v) całkowitej ilości tego środka wprowadzonego do wody.

Należy podkreślić, że producent lub dystrybutor wraz z dostarczeniem zamówionej partii nawaniacza ma obowiązek dostarczenia certyfikatów, zawierających szczegółowe dane odnośnie wyników analiz kontrolnych, jak również karty charakterystyki substancji niebezpiecznej.

## 4. Metodyka badania środka nawaniającego Gasodor S-Free. Wyniki pomiarów

W opracowaniu metodyki pomiarów uwzględniono analizy z zakresu kontroli jakości środków nawaniających wymagane normą [1]:

- oznaczanie składu,
- oznaczanie zakresu temperatur wrzenia,
- oznaczanie temperatury mętnienia,
- oznaczanie suchej pozostałości,
- wizualną ocenę próbki nawaniacza,
- rozpuszczalność w wodzie.

Analizy z zakresu kontroli jakości Gasodor S-Free przeprowadzono dla próbek zestawionych w tabeli 1.

**Tabela 1. Wykaz analizowanych próbek Gasodor S-Free**

L.p.	Nr próbki	Data produkcji	Data dostawy	Symbol próbki
1	421089	13.08.2009	17.01.2010	08.2009
2	421089	kwiecień 2010	17.01.2010	04.2010
3	421089	październik 2010	17.01.2010	10.2010

W kolumnie „symbol” podano oznaczenie jakie nadano w INiG poszczególnym próbkom w celu ich identyfikacji w trakcie prowadzenia badań.

### 4.1. Oznaczanie składu

Zgodnie z zaleceniami normy ISO 13734 [1], do badania składu chemicznego i zawartości procentowej składników ciekłego środka nawaniającego Gasodor S-Free zastosowano metodę chromatografii gazowej z użyciem kolumny kapilarnej. Pomiary wykonano przy użyciu chromatografu typu FISIONS 8340 sprzężonego z komputerem z oprogramowaniem Chrom-Card S/N 5699, pracującym w środowisku Windows (wersja 1.19). Stosowanym detektorem był detektor płomieniowo-jonizacyjny, a rozdział składników prowadzono na kapilarnej kolumnie chromatograficznej z wypełnieniem metylosilikonowym HP-1 firmy Hewlett Packard.



Zestaw aparaturowy

- detektor płomieniowo – jonizacyjny (FID),
- dozownik z dzieleniem strumienia gazu (split),
- kolumna kapilarna HP-1:
  - grubość filmu: 0,5  $\mu\text{m}$ ,
  - średnica wewnętrzna: 0,2 mm,
  - długość: 50 m.

Warunki analizy

- gaz nośny: hel,
- natężenie przepływu 1,8 ml/min,
- objętość dozowanej próbki 0,5  $\mu\text{l}$ ,
- współczynnik podziału 30.

Warunki temperaturowe analizy nawaniacza Gasodor S-Free ustawiono zgodnie z zaleceniami normy PN-EN ISO 13734 [1].

Współczynniki odpowiedzi dla poszczególnych składników nawaniacza wyznaczono z użyciem mieszanin przygotowanych z czystych wzorców. Skład próbek Gasodor S-Free obliczano metodą sumowania pól powierzchni pików (area %).

Wykonanie oznaczenia i wyniki pomiarów

Według przedstawionej powyżej procedury wykonano analizy chromatograficzne składu dostarczonych próbek nawaniacza. Wykonano po 4 analizy chromatograficzne dla każdej z badanych próbek Gasodor S-Free (opis próbek zamieszczono w tabeli 1). Identyfikację składników przeprowadzono zgodnie z tabelą 2 (w oparciu o czasy retencji wzorców).

Przykładowe wyniki analiz w postaci wydruków zamieszczono w załączniku. Do każdego chromatogramu dołączono wydruk przedstawiający skład procentowy analizowanej próbki (% (m/m)).

**Tabela 2. Czasy retencji składników nawaniacza Gasodor S-Free**

<b>Nazwa składnika</b>	<b>Czas retencji [min]</b>
<b>Akrylan metylu</b>	7,35
<b>Akrylan etylu</b>	12,6
<b>Metylo-etylo-pirazyna</b>	24,84
<b>Stabilizator</b>	37,15

Zestawienie wszystkich wyników analiz przedstawiono w tabeli 3. Powtarzalność uzyskanych wyników zależna była wprost proporcjonalnie od zawartości danego składnika. Odchylenie standardowe  $\delta$  dla większości analiz mieściło się w granicach 0,1 ÷ 1,7 % (m/m) dla składników głównych (akrylan metylu i etylu) i 0,8 ÷ 9 % (m/m) dla komponentów uzupełniających (metylo-etylo-pirazyna i stabilizator).

Tabela 3. Wyniki analiz składu dostarczonych próbek Gasodor S-Free

Nazwa składnika	Symbol próbki								
	08.2009			04.2010			10.2010		
	Skład wartość średnia z oznaczeń [%]	Odch. stand.	Powtarzalność RSD [%]	Skład wartość średnia z oznaczeń [%]	Odch. stand.	Powtarzalność RSD [%]	Skład wartość średnia z oznaczeń [%]	Odch. stand.	Powtarzalność RSD [%]
<b>Akrylan metylu</b>	31,78	0,56	1,76	33,01	0,07	0,21	32,30	0,13	0,40
<b>Akrylan etylu</b>	64,32	0,55	0,85	63,07	0,14	0,22	64,06	0,09	0,14
<b>Metylo-etylo-pirazyna</b>	3,65	0,08	2,19	3,57	0,03	0,84	3,52	0,03	0,85
<b>Stabilizator</b>	0,18	0,01	5,55	0,20	0,01	5,00	0,11	0,01	9,09

## 4.2. Wyznaczanie zakresu temperatur wrzenia

Do kontroli rozkładu wartości temperatury wrzenia zastosowano metodę destylacji normalnej. Zestaw aparaturowy przygotowano w oparciu o normę PN-EN ISO 3405 [4] (zgodną z normą ASTM D86 [8]).

Odczyty wartości temperatury wrzenia odpowiednich procent objętościowych destylatu skorygowano do ciśnienia barometrycznego 101,3 kPa. Zgodnie z zaleceniami normy [4] wszystkie odczyty temperatury podano z dokładnością do 0,5°C. Procenty objętościowe podano z dokładnością do 0,5 % (v/v) według normy PN-EN ISO 3405 [4] (przy zastosowaniu aparatury ręcznej).

Za wynik końcowy oznaczenia przyjęto średnią arytmetyczną wyników różniących się między sobą wartościami nieprzekraczającymi wartości podanych w tablicy 7 normy [4] według zasad powtarzalności.

### Warunki oznaczania

Zgodnie z normą [4] przyjęto następujące warunki oznaczania:

- termometr o zakresie pomiarowym -5 ÷ 150°C,
  - działka elementarna 1°C,
- temperatura początku oznaczania :
  - kolby i termometru 18 ÷ 21°C
  - cylindra pomiarowego i próbki 18 ÷ 21°C
- pojemność kolby 125 ml,
- temperatura łaźni chłodzącej (chłodnicy) 0 ÷ 4°C,
- temperatura łaźni cylindra pomiarowego 18 ÷ 21°C,
- czas od początku ogrzewania do temp. początku destylacji 5 ÷ 10 min,
- czas od początku destylacji do otrzymania 5 % destylatu 60 ÷ 100 s,
- średnia prędkość destylacji pomiędzy otrzymaniem 5 %  
i 95 % objętości destylatu 3 ÷ 5 ml/min.

### Wykonanie oznaczania

Kolbę destylacyjną ogrzewano powoli, regulując ogrzewanie tak, aby zachować płynność przebiegu destylacji zgodnie z wymaganiami (czas między początkiem ogrzewania a osiągnięciem temperatury początku destylacji nie przekraczał 5 minut). Średnia jednostajna

prędkość destylacji od uzyskania 5 % objętościowych destylatu do otrzymania 5 ml pozostałości wynosiła około 5 ml/min.

W miarę przebiegu destylacji odczytów temperatury dokonywano co 5 ml uzyskanego destylatu (z dokładnością do 1 ml). Temperaturę odczytywano z dokładnością do 0,5°C, zgodnie z normą.

Wyniki odczytu temperatury (w przypadku, gdy ciśnienie atmosferyczne w czasie oznaczania różniło się od ciśnienia 101,3 kPa więcej niż o 1 kPa) skorygowano, obliczając poprawkę ( $T_c$ ) z poniższego wzoru:

$$T_c = 0,0009 (101,3 - p_k) \cdot (273 + t)$$

gdzie:  $p_k$  – odczytane ciśnienie atmosferyczne, panujące w miejscu i podczas wykonywania oznaczania [kPa],

$t$  – odczytana temperatura destylacji [°C].

Przy wyznaczaniu temperatury wrzenia z użyciem aparatury ręcznej, wartości końcowe temperatury wrzenia, po uwzględnieniu poprawki należy zaokrąglić do najbliższej wartości 0,5°C [4].

Na podstawie otrzymanych wyników sporządzono krzywe destylacji w postaci zależności temperatury destylacji w funkcji objętościowego procentu destylatu. Aby wykazać zgodność przebiegu destylacji z normą DIN [2] obliczono różnice temperatur ( $\Delta t$ ) otrzymane dla 5 % i 95 % (v/v) destylatu.

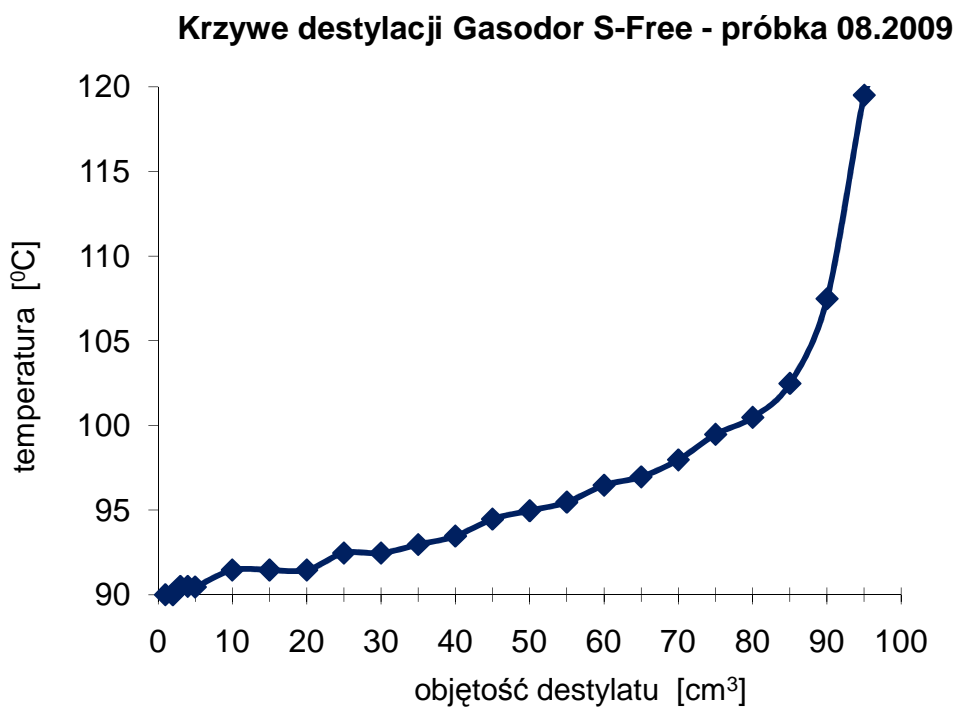
#### Wyniki pomiarów

Destylację wykonano dla każdej pobranej próbki Gasodor S-Free, korzystając z laboratoryjnego zestawu do destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym. Pomiar zakresu temperatur wrzenia powtórzono dwukrotnie dla każdej z analizowanych próbek. Wyniki pomiarów (°C) w postaci średnich arytmetycznych, skorygowane o wartość ciśnienia atmosferycznego, przedstawiono w tabeli 4. Przebieg procesu destylacji zobrazowano graficznie za pomocą krzywych destylacji, przedstawiających zależność pomiędzy objętością otrzymanego destylatu a temperaturą destylacji. Krzywe destylacji przedstawiono na rysunkach 1 ÷ 3.

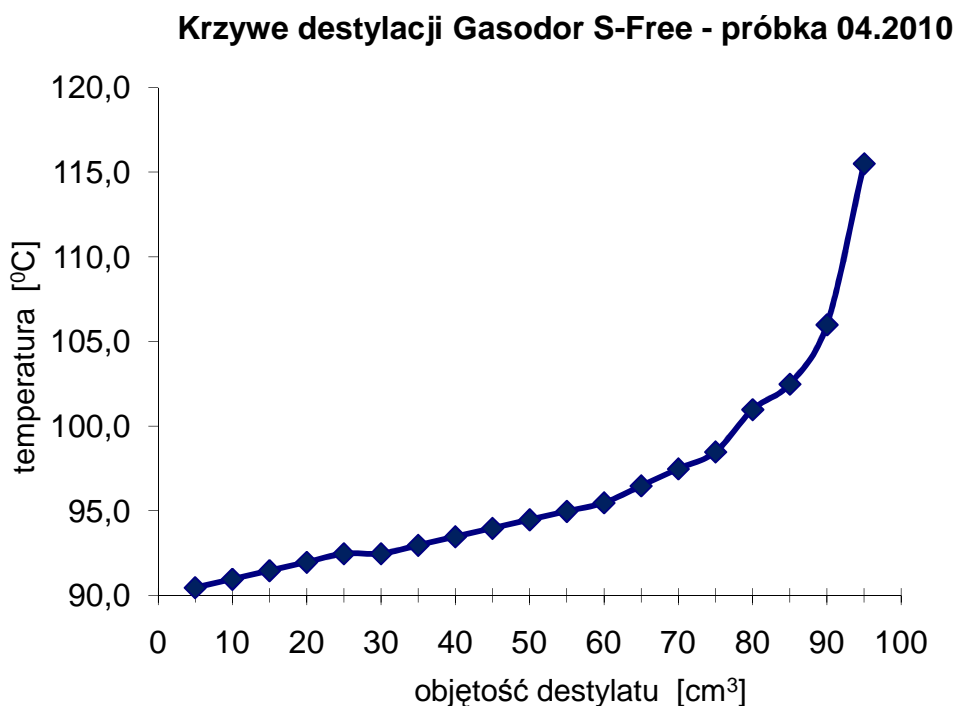
**Tabela 4. Wyniki oznaczeń temperatur wrzenia próbek Gasodor S-Free**

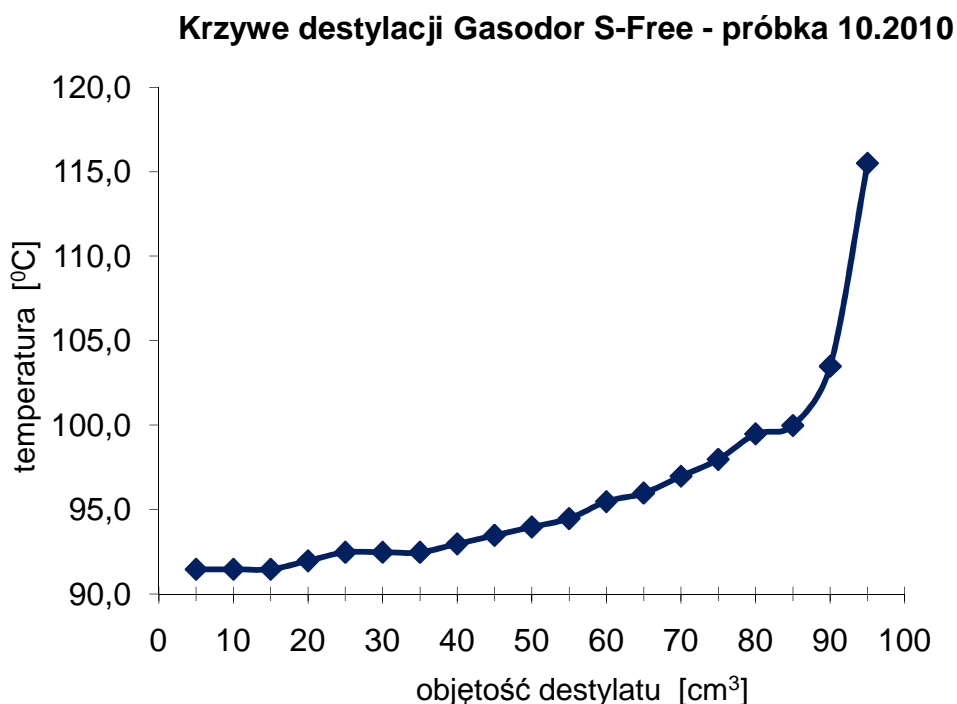
Objętość destylatu [ml] Symbol próbki	Temperatura – wartość skorygowana [°C]		
	08.2009	04.2010	10.2010
1	90,0	89,5	90,5
2	90,0	90,0	90,5
3	90,5	90,0	91,0
4	90,5	90,5	91,0
5	90,5	90,5	91,5
10	91,5	91,0	91,5
15	91,5	91,5	91,5
20	91,5	92,0	92,0
25	92,5	92,5	92,5
30	92,5	92,5	92,5
35	93,0	93,0	92,5
40	93,5	93,5	93,0
45	94,5	94,0	93,5
50	95,0	94,5	94,0
55	95,5	95,0	94,5
60	96,5	95,5	95,5
65	97,0	96,5	96,0
70	98,0	97,5	97,0
75	99,5	98,5	98,0
80	100,5	101,0	99,5
85	102,5	102,5	100,0
90	107,5	106,0	103,5
95	119,5	115,5	115,5
97	121,0	118,5	118,0
<b>t(95%) – t(5%)</b>	29,0	25,0	24,0
<b>p<sub>atm</sub>[kPa]</b>	99,9	99,9	99,9

**Rysunek 1. Krzywa destylacji próbki 08.2009**



**Rysunek 2. Krzywa destylacji próbki 04.2010**



**Rysunek 3. Krzywa destylacji próbki 10.2010**

#### **4.3. Wyznaczanie temperatury zmętnienia**

Punkt mętnienia wyznaczono zgodnie z wymogami norm PN-EN ISO 13734 [1] i PN-ISO 3015 [5] dla przetworów naftowych o temperaturze mętnienia poniżej 49°C. Zasadą metody jest obserwacja wyglądu badanej próbki środka nawaniającego w miarę oziębiania jej z pewną ustaloną szybkością. Pierwszy odczyt temperatury, dla którego pojawiło się zmętnienie próbki przy dnie próbówki badawczej, przyjęto za temperaturę mętnienia. Temperaturę mętnienia odnotowuje się z dokładnością do 1°C jako temperaturę, w której pojawiło się pierwsze zmętnienie na dnie próbówki.

Aparaturę do oznaczania temperatury mętnienia zestawiono zgodnie z zaleceniami normy PN-ISO 3015 [5], z zachowaniem wymiarów poszczególnych elementów.

Zgodnie z normą ISO [1] próbka nie była poddana filtrowaniu ani osuszaniu, aby uwzględnić w oznaczaniu mętnienie powodowane ewentualną obecnością wody.

Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną z trzech pomiarów różniących się między sobą w powtarzalności nie więcej niż o 2 °C.



Wyniki pomiarów

Oznaczenie temperatury mętnienia wykonano dla każdej próbki Gasodor S-Free otrzymanej od Zleceniodawcy. Wyniki analiz przeprowadzonych trzykrotnie dla każdej z próbek zamieszczono w tabeli 5.

**Tabela 5. Wyniki pomiarów temperatury zmętnienia Gasodor S-Free**

Symbol próbki	Temperatura mętnienia [°C]
<b>08.2009</b>	< -50
<b>04.2010</b>	< -50
<b>10.2010</b>	< -50

We wszystkich przeprowadzonych badaniach temperatury zmętnienia dla wszystkich dostarczonych próbek nie zaobserwowano zmętnienia w zakresie od 0 do -50 °C. Wyniki pomiarów spełniają wymagania normy.

#### **4.4. Oznaczanie pozostałości po odparowaniu**

Oznaczanie wykonano zgodnie z normą ISO 13734 [1]. Zasada metody polega na odparowaniu próbki ciekłego środka nawaniającego w strumieniu gazu obojętnego i określeniu masy pozostałości. Odparowywanie prowadzono, do momentu gdy różnica mas pomiędzy kolejnymi ważeniami pozostałości była mniejsza niż 1 mg.

Wartość suchej pozostałości (R; wynik końcowy oznaczania) wyznaczono z poniższego wzoru:

$$R = \frac{m_{E(n+1)} - m_0}{m_1 - m_0} \times 100$$

gdzie:  $(m_1 - m_0)$  – masa początkowa próbki [g],

$(m_{E(n+1)} - m_0)$  – masa końcowa próbki [g].

Dokładność ważenia wynosiła  $< \pm 1$  mg. Wynik końcowy obliczenia zaokrąglono do 0,01 %.

Wykonanie analizy

Pomiar wykonano wg metodyki przedstawionej w normie PN-EN ISO 13734 [1]. Analizy przeprowadzono na 5 ml próbkach Gasodor S-Free. Przepływ gazu wyregulowano

tak, aby prędkość przepływu jego strumienia nad powierzchnią nawaniacza oscylowała wokół 20 ml/min. Odparowywanie prowadzono w warunkach ciśnienia atmosferycznego.

### Wyniki pomiarów

Wykonano po 2 oznaczenia dla każdej z dostarczonych próbek Gasodor S-Free. Procent wagowy suchej pozostałości (R) obliczono z dokładnością do 0,01 %, przyjmując ostatni wynik ważenia za  $m_{E(n+1)}$ . Wyniki oznaczania suchej pozostałości wyrażone w % (m/m) zamieszczono w tabeli 6. Za wynik końcowy przyjęto średnią ze wszystkich wyników pomiarów.

**Tabela 6. Wyniki oznaczania pozostałości po odparowaniu próbek Gasodor S-Free**

Symbol próbki Nr pomiaru	Pozostałość po odparowaniu [% (m/m)]		
	08.2009	04.2010	10.2010
1	0,13	0,03	0,22
2	0,10	0,05	0,18
<b>Wartość średnia</b>	<b>0,12</b>	<b>0,04</b>	<b>0,20</b>
<b>Odchylenie standardowe</b>	<b>0,02</b>	<b>0,01</b>	<b>0,03</b>

Otrzymane wyniki (<2%) spełniają wymagania normy [1].

### **4.5. Wizualne badanie obecności cząstek stałych i zawiesiny**

W celu wykonywania pełnych badań kontrolnych próbek Gasodor S-Free przeprowadzono również wizualne analizy próbek nawaniacza.

W tym celu przygotowano zastosowano metodę podaną w normie PN-EN ISO 13734 [1]. Badanie polegało na obserwowaniu wyglądu próbki nawaniacza w strumieniu światła dziennego. Każdą z badanych próbek wystawiano na działanie światła w czasie nie krótszym niż 30 minut.

### Wyniki pomiarów

Każda z badanych próbek odznaczała się klarownością (brak zmętnień spowodowanych obecnością wody i widocznej zawiesiny) i przejrzystością. Wynik badania był zatem zgodny z normą PN-EN ISO 13734 [1].

#### 4.6. Oznaczanie rozpuszczalności w wodzie

Oznaczanie wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 13734: 2002 [1]. Badanie powtórzono dwukrotnie dla każdej próbki. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 7.

**Tabela 7. Wyniki oznaczania rozpuszczalności Gasodor S-Free w wodzie**

Symbol próbki Nr pomiaru	Rozpuszczalność w wodzie [% (v/v)]		
	08.2009	04.2010	10.2010
1	1,70	1,70	1,75
2	1,90	1,90	2,05
<b>Wartość średnia</b>	<b>1,80</b>	<b>1,80</b>	<b>1,90</b>
<b>Odchylenie standardowe</b>	<b>0,14</b>	<b>0,14</b>	<b>0,21</b>

Wyniki oznaczeń rozpuszczalności wszystkich dostarczonych próbek są mniejsze niż 2%, więc spełniają wymagania normy PN-EN ISO 13734: 2002 [1].

## 5. Podsumowanie

W tabeli 8 zestawiono wyniki wykonanych badań kontroli jakości Gasodor S-Free. W zestawieniu uwzględniono wymagania odnośnie badanych parametrów zawarte w normie PN-EN ISO 13734: 2002 [1]. W tabeli nie uwzględniono składu nawaniacza. Wymagania co do składu przedstawione w tej normie odnoszą się do substancji nawaniających na bazie związków siarki. Skład dostarczonych próbek przedstawiono w tabeli 3 w podrozdziale 4.1.

**Tabela 8. Zestawienie wyników badań próbek Gasodor S-Free.**

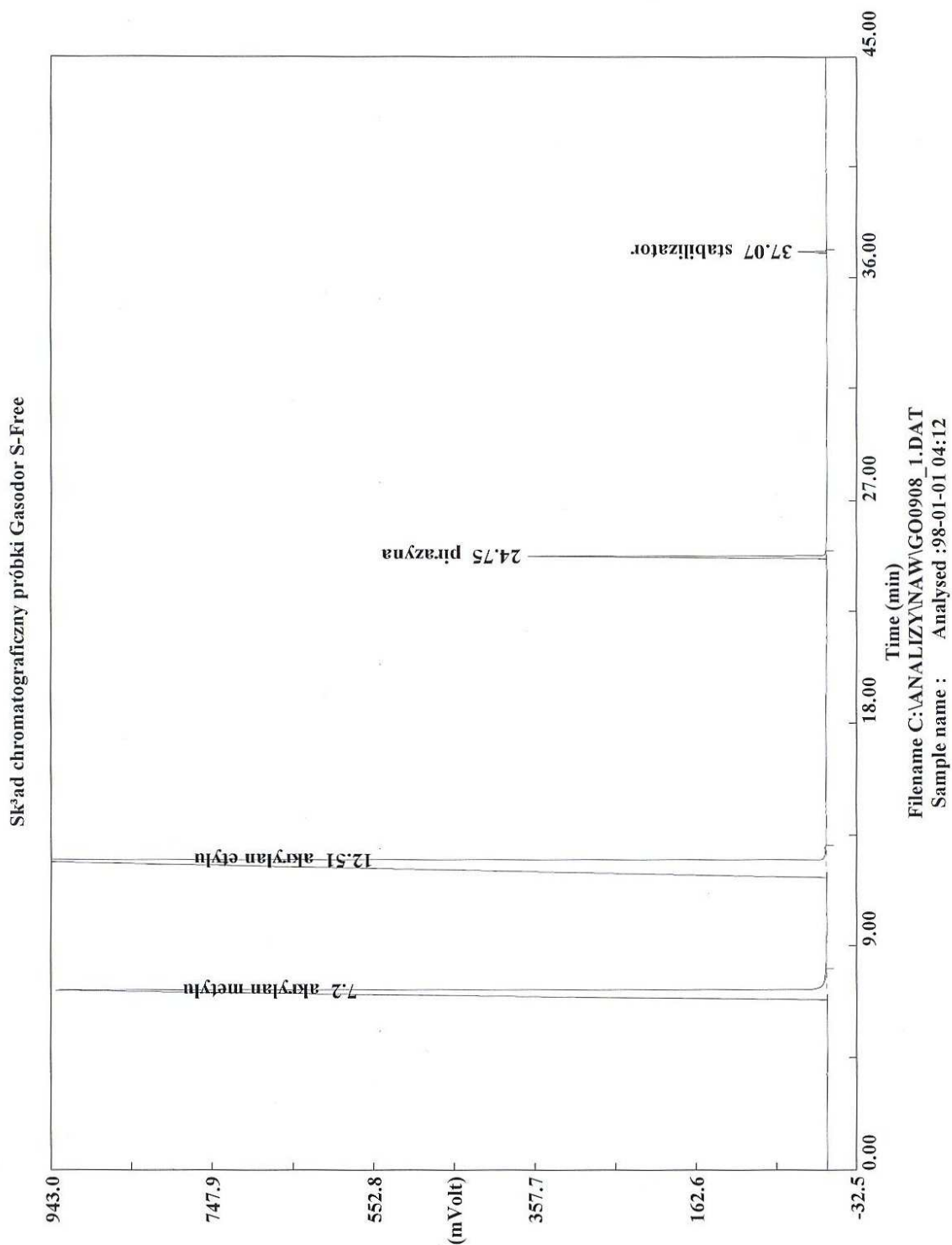
Badany parametr	Nazwa próbki / wartość badanego parametru			Wymagania normy PN-EN ISO 13734: 2002
	08.2009	04.2010	10.2010	
Max. temperatura wrzenia [°C]	119,5	115,5	115,5	<130
Pozostałość po odparowaniu [% (m/m)]	0,12	0,04	0,2	0,2
Rozpuszczalność w wodzie [% (v/v)]	1,8	1,8	1,9	<2
Temperatura mętnienia [°C]	<-50	<-50	<-50	<-30
Substancje nierozpuszczalne	brak	brak	brak	brak

Na podstawie analizy przedstawionych powyżej danych stwierdzono, że każda z badanych próbek nawaniacza Gasodor S-Free, dostarczonych przez Zamawiającego, spełnia wszystkie kryteria stawiane przez normę PN-EN ISO 13734: 2002 [1].

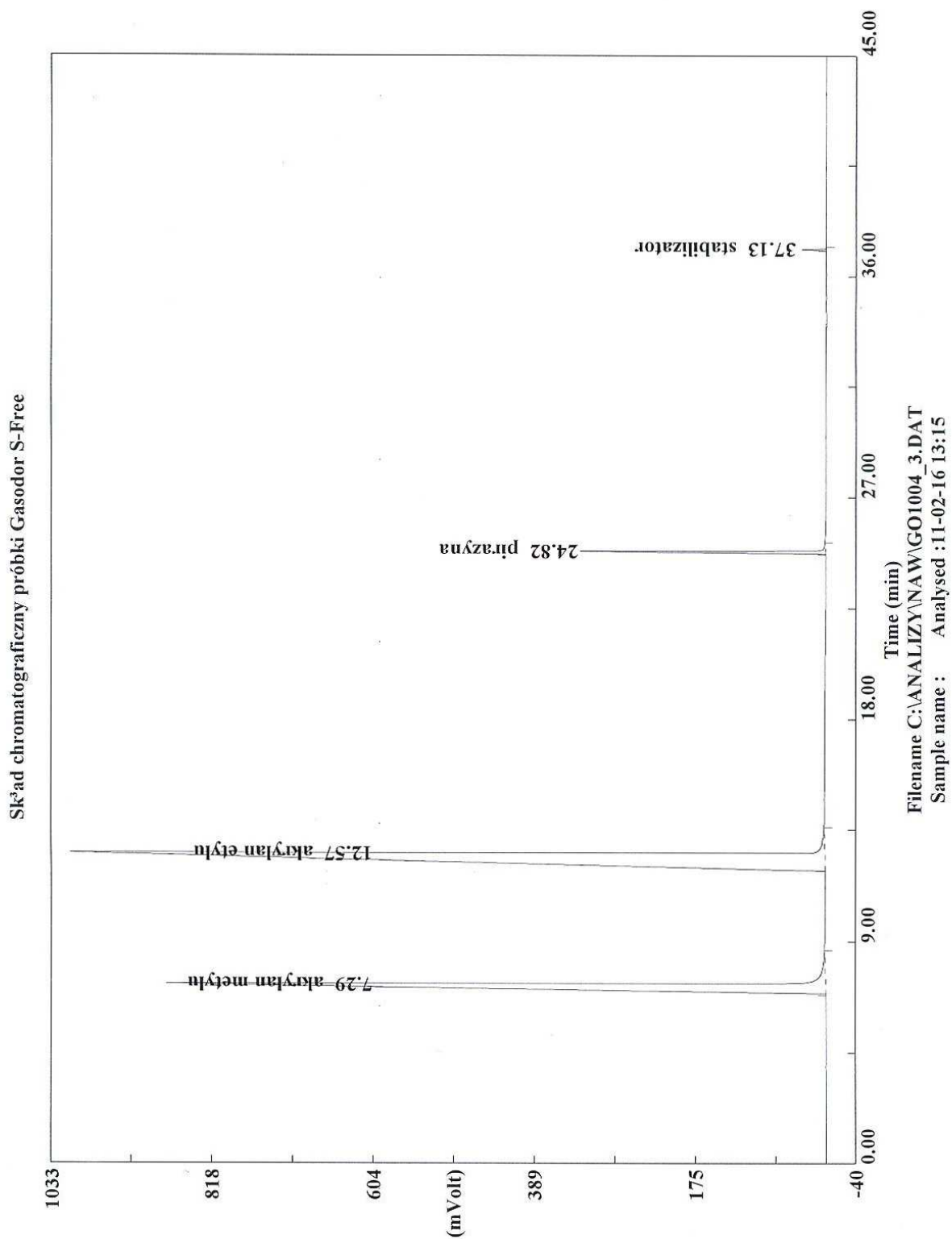
## 6. Literatura

1. **PN-EN ISO 13734: 2002:** *„Gaz ziemny - Organiczne związki siarki stosowane jako środki nawaniające – Wymagania i metody badań”*;
2. **DIN 30651:** *„Odoriermittel für Gase der öffentlichen Versorgung“*;
3. **DIN 51405: 2004:** *„Prüfung von Mineralöl-Kohlenwasserstoffen, verwandten Flüssigkeiten und Lösemitteln für Lacke und Anstrichstoffe, Gaschromatographische Analyse, Allgemeine Arbeitsgrundlagen“*;
4. **PN-EN ISO 3405: 2004:** *„Przetwory naftowe – Oznaczenie składu frakcyjnego metodą destylacji pod ciśnieniem atmosferycznym”*;
5. **PN-ISO 3015: 1997:** *„Przetwory naftowe – Oznaczenie temperatury mętnienia”*;
6. **ASTM D 2500-09:** *„Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products”*;
7. **DIN 5183:** *“Prüfung Flüssiger Brennstoffe und Schmierstoffe. Bestimmung des Trüingspunktes und des Stockpunktes“*;
8. **ASTM D86:** *„Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure“*.

## 7. Załącznik

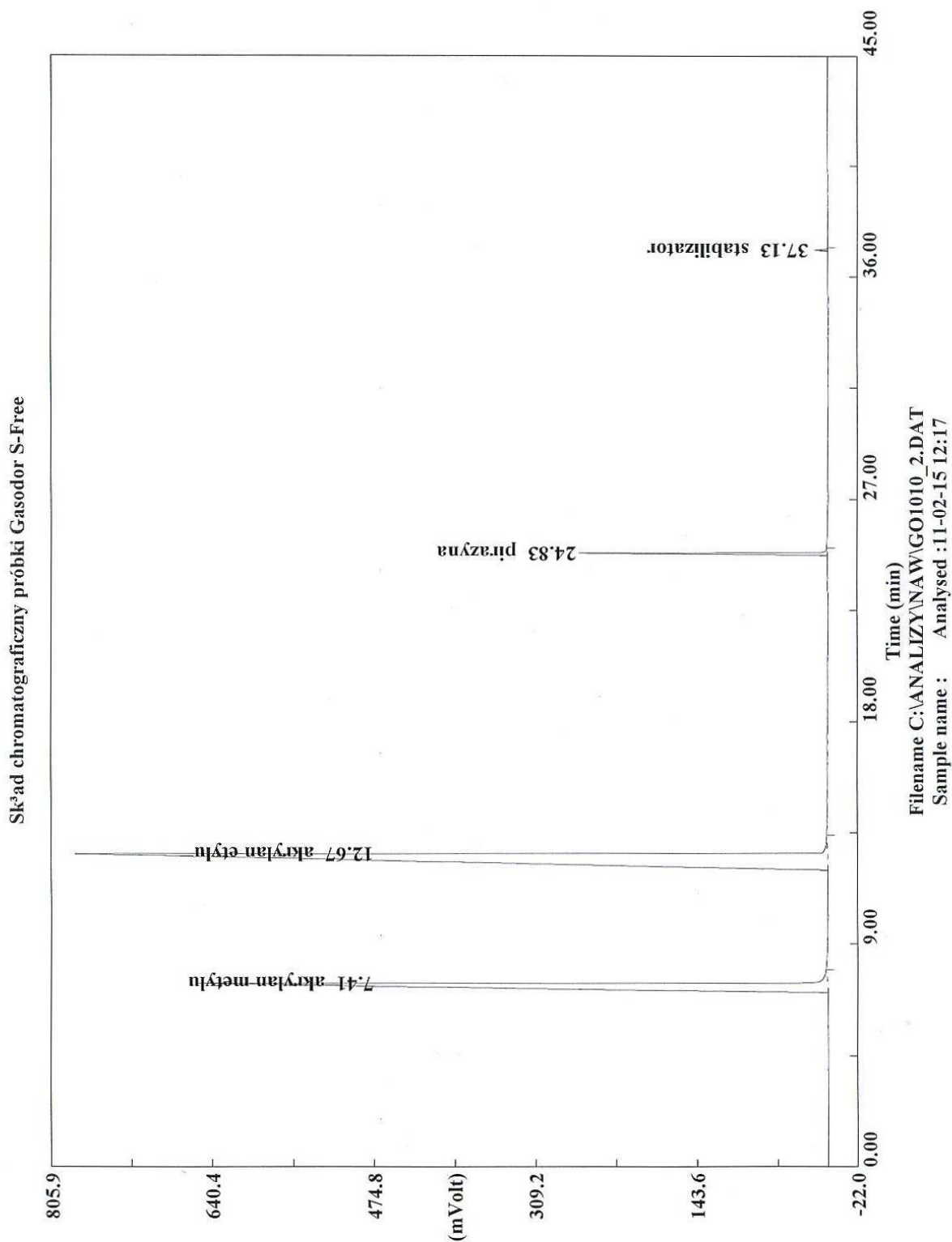


<b>Skład chromatograficzny próbki Gasodor S-Free</b>			
<b>Operator ID :</b>	Lisman	<b>Company Name :</b>	INiG
<b>Method Name :</b>	Skład srodk naw	<b>Method File :</b>	HOT-COND.MTH
<b>Analysed :</b>	1998-01-01 04:12	<b>Printed :</b>	2011-02-09 16:14
<b>Sample ID :</b>	GO0908_1	<b>Channel :</b>	Channel A
<b>Analysis Type :</b>	UnkNown (Area)	<b>Calc. Method :</b>	Area %
<b>Chromatogram :</b>	C:\ANALIZY\NAW\GO0908_1.DAT		
<b>Peak Number #</b>	<b>Area %</b>	<b>Ret.Time</b>	<b>Area</b>
akrylan metylu	32,6373	7,20	120952900
akrylan etylu	63,6161	12,51	235759600
pirazyna	3,5578	24,75	13185260
stabilizator	0,1888	37,07	699660
<b>Totals</b>	<b>100,00</b>		<b>370597400</b>





Skład chromatograficzny próbki Gasodor S-Free			
<b>Operator ID :</b>	Lisman	<b>Company Name :</b>	INiG
<b>Method Name :</b>	Skład srodk naw	<b>Method File :</b>	HOT-COND.MTH
<b>Analysed :</b>	2011-02-16 13:15	<b>Printed :</b>	2011-02-16 14:12
<b>Sample ID :</b>	GO1004_3	<b>Channel :</b>	Channel A
<b>Analysis Type :</b>	UnkNown (Area)	<b>Calc. Method :</b>	Area %
<b>Chromatogram :</b>	C:\ANALIZY\NAW\GO1004_3.DAT		
<b>Peak Number #</b>	<b>Area %</b>	<b>Ret.Time</b>	<b>Area</b>
akrylan metylu	32,9557	7,29	115079800
akrylan etylu	63,2293	12,57	220793700
pirazyna	3,6152	24,82	12623940
stabilizator	0,1998	37,13	697549
<b>Totals</b>	<b>100,00</b>		<b>349195100</b>



Skład chromatograficzny próbki Gasodor S-Free			
<b>Operator ID :</b>	Lisman	<b>Company Name :</b>	INiG
<b>Method Name :</b>	Skład srodk naw	<b>Method File :</b>	HOT-COND.MTH
<b>Analysed :</b>	2011-02-15 12:17	<b>Printed :</b>	2011-02-15 14:17
<b>Sample ID :</b>	GO1010_2	<b>Channel :</b>	Channel A
<b>Analysis Type :</b>	UnkNown (Area)	<b>Calc. Method :</b>	Area %
<b>Chromatogram :</b>	C:\ANALIZY\NAW\GO1010_2.DAT		
<b>Peak Number #</b>	<b>Area %</b>	<b>Ret.Time</b>	<b>Area</b>
akrylan metylu	32,1273	7,41	79401710
akrylan etylu	64,2046	12,67	158680000
pirazyna	3,5517	24,83	8777937
stabilizator	0,1164	37,13	287681
<b>Totals</b>	<b>100,00</b>		<b>247147300</b>