

**Сравнение УФ-флуоресцентного и
хроматографического методов
определения общей серы
в газе горючем природном,
СУГ и СПГ**



Общество с ограниченной ответственностью «Научно-производственное объединение «СПЕКТРОН»
(ООО «НПО «СПЕКТРОН»)

РФ, 190103, г. Санкт-Петербург,
ул. Циолковского, д. 10, лит. А, пом. 203
тел: +7(812) 325-81-83, факс: +7(812) 325-85-03,
e-mail: info@spectronxray.ru, www.spectronxray.ru

Тюменцев Михаил Сергеевич, к.х.н.
ведущий химик-аналитик
tyumentsev.m@spectronxray.ru

26 – 28 апреля 2023 г.
г. Ставрополь



Общая сера в газообразных углеводородах и сжиженных углеводородных газах

Общая сера (ОС) – сера, содержащаяся во всех сернистых соединениях, присутствующих в анализируемом образце газа (сжиженного газа).

Типичные сернистые соединения (природного происхождения и одоранты) в природном газе (см., например, ГОСТ 26374 или ISO 19739):

- сероводород (H_2S)
- карбонилсульфид (COS)
- меркаптаны (R-SH)
- сульфиды (R-S-R)
- дисульфиды (R-S-S-R)
- тетрагидротиофен ($\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$)
- тиофен и его гомологи ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$)
- полициклические производные тиофена ($\text{R-C}_4\text{H}_x\text{S}$) и др.

Наличие **ОС** в газообразных углеводородах может приводить к негативным последствиям:

- коррозии оборудования
- выбросам опасных кислотных газов (SO_x) в атмосферу
- отравлению катализаторов газохимических производств

Показатель «**массовая концентрация общей серы, мг/м³**» («**содержание общей серы, мг/кг**») в газообразных углеводородах и сжиженных углеводородных газах и методы его определения регламентируются национальными и межгосударственными нормативно-техническими документами.



Нормативные требования к содержанию ОС в газообразных углеводородах и сжиженных углеводородных газах

Газ углеводородный	Нормативный документ	Допустимое содержание общей серы	Ед. изм.	Методы определения ОС
ГГП	ТР ЕАЭС 046/2018 (Приложение №1)	30	мг/м ³	ГОСТ 26374-2018 ГОСТ 34226-2017* ГОСТ 34712-2021 ГОСТ 34723-2021
ГГП	ГОСТ 34867-2022 (с 01.07.2023)	30	мг/м ³	ГОСТ 26374-2018 ГОСТ 34712-2021 ГОСТ 34723-2021 ГОСТ Р 53367-2009**
СПГ (марка А)	ГОСТ 34894-2022 (с 01.07.2023)	30	мг/м ³	ГОСТ 26374-2018 ГОСТ 34712-2021 ГОСТ 34723-2021 ГОСТ Р 53367-2009**
СПГ	ГОСТ Р 56021-2014 (до 01.07.2023)	10	мг/м ³	ГОСТ 26374-2018 ГОСТ Р 53367-2009**
СУГ	ГОСТ EN 589-2014	50	мг/кг	ASTM D 6667 ASTM D 3246 EN 24260
СУГ	ГОСТ 34858-2022 (с 01.07.2024)	50	мг/кг	ГОСТ 22985-2017 МИ ФР.1.31.2020.37947 МИ ФР.1.29.2021.40985
СУГ	ГОСТ ISO 9162-2013	50	мг/кг	ISO 4260
пропилен	ГОСТ 25043-2013	3	мг/кг	ASTM D 6667 ГОСТ 24975.2-89
этилен	ГОСТ 25070-2013	1	мг/кг	ГОСТ 24975.2-89

Примечания:

1. * ГОСТ 34226-2017 не действует на территории РФ
2. ** ГОСТ Р 53367-2009 действует до 15.01.2026
3. ГОСТ Р 56866-2016 идентичен стандарту ASTM D6667
4. Синим обозначены стандарты, основанные на применении метода **газовой хроматографии**
5. Оранжевым обозначены стандарты, основанные на использовании метода **ультрафиолетовой флуоресценции**



Газохроматографический метод определения ОС в газообразных углеводородах и сжиженных углеводородных газах

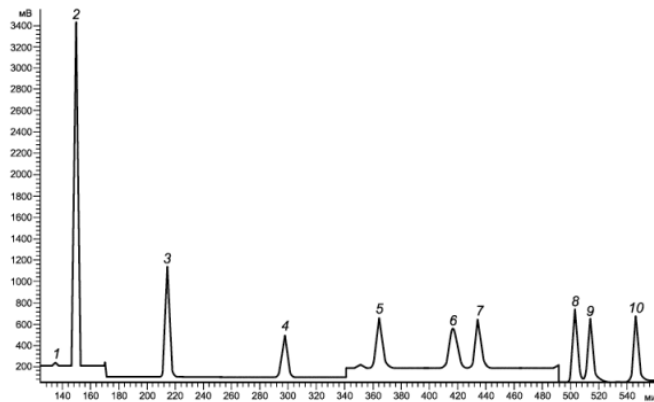
Сущность газохроматографического метода:

1. Ввод газообразной пробы в анализатор
2. Разделение компонентов пробы на индивидуальные соединения на хроматографической колонке
3. Регистрация аналитических сигналов индивидуальных соединений с помощью детектора
4. Определение содержаний индивидуальных соединений в пробе по градуировочным зависимостям, построенным для каждого индивидуального соединения

В газообразных углеводородах согласно **ГОСТ 34723-2021** определяют массовые концентрации **10** индивидуальных сернистых соединений:

сероводорода (H_2S), восьми **тиолов C_1-C_4 ($R-SH$)**, **карбонилсульфида (COS)**.

Массовую концентрацию **ОС** рассчитывают как сумму массовых концентраций элементной серы, входящей в состав указанных **10** сернистых соединений.



1 - сероводород (1,4 мг/м³); 2 - карбонилсульфид 2,7 мг/м³; 3 - метантиол (2,0 мг/м³); 4 - этантиол (2,6 мг/м³); 5 - 2-пропантиол (3,2 мг/м³); 6 - 2-метил-2-пропантиол (3,7 мг/м³); 7 - 1-пропантиол (3,2 мг/м³); 8 - 2-бутантиол (3,9 мг/м³); 9 - 2-метил-1-пропантиол (3,8 мг/м³); 10 - 1-бутантиол (3,7 мг/м³)

Рис. 1 - Типичная хроматограмма серосодержащих компонентов (**ГОСТ 34723-2021**)



Рис. 2 – Общий вид газового хроматографа



УФ-флуоресцентный метод определения ОС в газообразных углеводородах и сжиженных углеводородных газах

Сущность метода ультрафиолетовой флуоресценции:

1. Ввод пробы (газообразной или сжиженной) в анализатор
2. Окисление всех сернистых компонентов пробы до диоксида серы (SO_2) и возбуждение УФ-излучением
3. Регистрация аналитического сигнала - флуоресцентного излучения диоксида серы - с помощью детектора
4. Определение содержания ОС в пробе по градуировочной зависимости

Результат измерений содержания **ОС** в газообразных углеводородах и в сжиженных углеводородных газах методом УФ-флуоресценции **не зависит** от компонентного состава пробы, а именно от химического состава и строения сернистых соединений, присутствующих в пробе. В этом заключается **принципиальное различие** УФ-флуоресцентного и газохроматографического методов определения ОС.

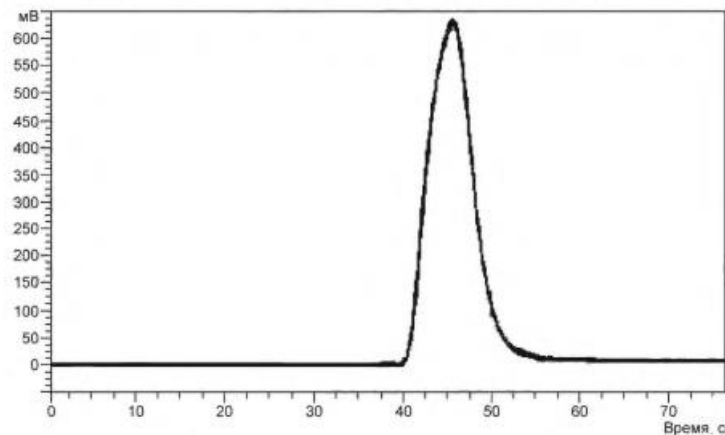


Рис. 3 – Типовой пик ОС в пробе ПГ на УФ-флуоресцентном анализаторе (ГОСТ 34712-2021)



Рис. 4 – Элементный анализатор СПЕКТРОСКАН МЕТА



Сравнение основных характеристик газохроматографического и УФ-флуоресцентного методов

Параметр сравнения	Газохроматографический метод	УФ-флуоресцентный метод
Рабочие газы	азот, гелий, воздух водород	аргон, гелий, воздух кислород
Градуировочные образцы	Многокомпонентные газовые смеси (до 10 ССС и разбавитель): высокая стоимость. По состоянию на март 2023 г. стоимость одного градуировочного образца (ГСО 9554-2010, V = 2 дм ³ , 10 ССС в метане) более 120 тыс. р.	Двухкомпонентные смеси (1 ССС и разбавитель): низкая стоимость. По состоянию на март 2023 г. стоимость одного градуировочного образца (ГСО 10607-2015, V = 2 дм ³ , H ₂ S в метане) 6 тыс. р.
Определение содержаний ОС в ГПП, СУГ, СПГ	да	да
Определение содержаний сероводорода и меркаптановой серы	да	нет
Определение содержаний ОС без определения содержаний сероводорода и меркаптановой серы (ГОСТ 34867-2022, табл. 1, прим. 5)	нет	да
Определение содержаний карбонилсульфида	частично (п. 6.4 ГОСТ 34723-2021)	да
Учёт сернистых соединений вне перечня по ГОСТ 34723-2021 при определении содержаний ОС	нет	да
Диапазон измерений содержания ОС:		
• в ГПП и СПГ (мг/м ³)	(1 – 50)* (ГОСТ 34723-2021)	1 – 200 (ГОСТ 34712-2021)
• в СУГ (мг/кг)	1 – 15000 (МИ ФР.1.29.2021.40985)	1 – 196 (ГОСТ Р 56866-2016)
Производство анализаторов на территории РФ	да	да

Примечание:

ССС – серосодержащее соединение

* - диапазон измерений содержания индивидуального ССС



Анализаторы серы и азота СПЕКТРОСКАН МЕТА

Анализаторы **СПЕКТРОСКАН МЕТА** предназначены для измерения массовых долей общей серы методом УФ-флуоресценции (и/или азота методом хемилюминесценции):

- в газообразных углеводородах (газ горючий природный, этан, этилен и др.)
- в сжиженном природном газе (СПГ)
- в сжиженных углеводородных газах (СУГ, ШФЛУ)
- в пробах нефти и жидких нефтепродуктов (бензин, дизельное топливо и др.)



Анализатор СПЕКТРОСКАН МЕТА с горизонтальным блоком печи и полуавтоматическим дозатором жидких проб



Анализатор СПЕКТРОСКАН МЕТА с вертикальным блоком печи и автоматическим дозатором жидких проб

Анализаторы **СПЕКТРОСКАН МЕТА** внесены в Государственный реестр средств измерений РФ № 76508-19

ПРОИЗВОДЯТСЯ В РОССИИ





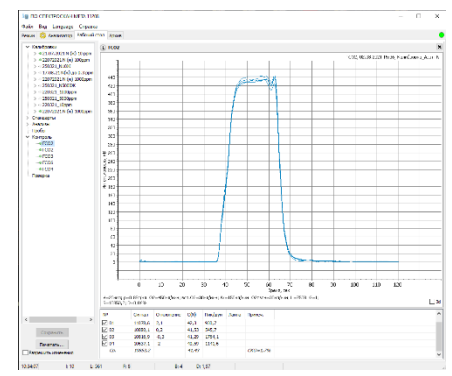
Анализаторы серы и азота СПЕКТРОСКАН МЕТА

ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОБ И СЖИЖЕННЫХ ГАЗОВ



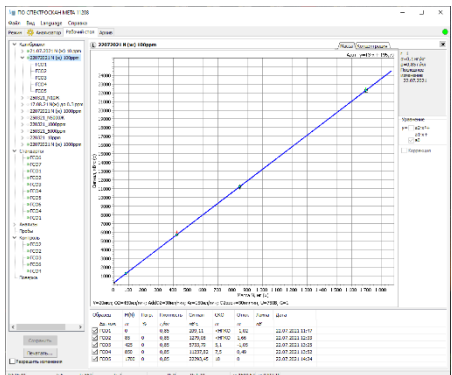
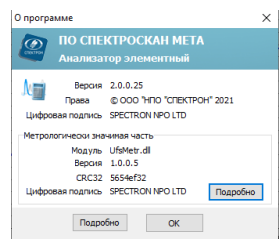
Действия оператора сведены к минимуму:

- ✓ пробоотборник подключают к модулю ввода
- ✓ поворотом рукоятки модуля направляют пробу в анализатор



Модуль ввода газообразных проб анализатора **СПЕКТРОСКАН МЕТА**:

- ввод проб сухих газов
- ввод проб сжиженных газов



Градуировочная зависимость в ПО «СПЕКТРОСКАН МЕТА»

Последующие действия выполняются автоматически:

- ✓ проба вводится в анализатор с постоянной скоростью
- ✓ содержание серы в пробе рассчитывается и выводится на экран ПК автоматически
- ✓ результаты измерений сохраняются в архиве и могут быть выведены на принтер и переданы в ЛИМС (LIMS)



Анализаторы серы и азота СПЕКТРОСКАН МЕТА

Анализаторы **СПЕКТРОСКАН МЕТА** удовлетворяют требованиям к аппаратуре, приведённым в стандартах:

- ✓ ГОСТ 34712-2021, ISO 20729:17, ASTM D7551-10(2015)
- ✓ ГОСТ Р 56866-2016, ASTM D6667-21
- ✓ ГОСТ ISO 20846-2016, ASTM D5453-19A
- ✓ ASTM D4629-17

Технические и метрологические характеристики

Определяемый элемент	Сера (S), Азот (N)	Рабочая температура печи (°C)	900-1100
Предел обнаружения серы (ppm, мг/кг, мг/м ³)	0,1	Рабочие газы	кислород, аргон/ гелий/воздух
Предел обнаружения азота (ppm, мг/кг)	0,025	Управление температурой и газовыми потоками	автоматическое
Диапазон измерений массовой доли серы в жидких пробах (ppm, мг/кг)	1 - 10000	Потребляемая мощность (кВт) не более	2,5
Диапазон измерений массовой концентрации серы в газообразных пробах (мг/м ³)	1 - 10000	Размеры ДхШхВ (мм)	505x1060x531
Диапазон измерений массовой доли азота в жидких пробах (ppm, мг/кг)	0,05 - 10000	Масса (кг)	78,5
Объём вводимого образца		Средний срок службы, лет	10
• для жидкостей, мкл	5 - 90	Время измерения образца, мин	3-5
• для газов, мл	10		
• для сжиженных газов, мкл	15		



Предложения ООО «НПО «СПЕКТРОН»

1. Включить ГОСТ Р 56866-2016 (ASTM D6667) в перечень методов определения показателя «Массовая доля общей серы» межгосударственного стандарта ГОСТ 34858-2022 «Газы углеводородные сжиженные топливные. Технические условия» с целью гармонизации требований к качеству СУГ и методов испытаний с действующими международными стандартами (например, EN 589:2018, EN 17178).
2. Рассмотреть возможность разработки национального стандарта по определению содержания общей серы в СУГ УФ-флуоресцентным методом с учётом требований законодательства РФ к оценке метрологических характеристик результатов измерений.



ООО «НПО «СПЕКТРОН»



Благодарю за внимание!

