

Аналитическая оценка национального стандартного метода газохроматографического определения серосодержащих компонентов в природном газе

Авторы: В.В. Чупин (сервисный инженер, (компания "Agilent Technologies")), В.П. Полин (начальник Центральной заводской лаборатории (ОАО "МГПЗ"))

Введенный в действие в 2010 г. национальный стандарт ГОСТ Р 53367 не учитывает всё многообразие существующих методов газохроматографического измерения серосодержащих соединений с помощью селективных детекторов. Кроме того, он содержит ряд методических ошибок. Поскольку данный стандартный метод измерения установлен в СТО Газпром 089 и имеет статус арбитражного для измерения показателей качества природного газа, таких, как массовая концентрация сероводорода, меркаптановой серы и общей серы, необходима его срочная переработка с учетом положений существующего международного стандарта ISO 19739 и стандартов ASTM. Разработанный авторами статьи метод измерения серосодержащих соединений с применением хемиллюминесцентного детектора предлагается в качестве примера для разработки одной из частей новой редакции национального стандарта ГОСТ Р 53367.

Отраслевой стандарт ОСТ 51.40, определяющий требования к качеству природного газа (ПГ), в том числе к нормам массового содержания сероводорода и меркаптановой серы по методу испытания ГОСТ 22387.2 [1], перестал действовать в 2011 г. В августе того же года ОСТ 51.40 был заменен стандартом организации СТО Газпром 089 [2]. В этом документе, помимо старого метода определения [1], регламентируется введенный в действие в 2010 г. новый метод измерения – ГОСТ Р 53367 [3], разработанный ФГУП "ВНИИМ им. Д.И. Менделеева". Новый метод ("Газпром" предписывает использовать его в качестве арбитражного) следует общей тенденции автоматизации и отказа от морально устаревших анализов методами "мокрой химии". Ниже анализируется содержание этого документа.

Рассматривая текст национального стандарта в целом, можно констатировать, что авторами при его разработке был взят за основу широко известный международный стандарт ISO 19739 [4], выполнен его не совсем точный перевод, удалены существенные части ряда разделов и пунктов и добавлена требуемая российской системой стандартизации метрологическая часть.

Следует сказать, что при подобной "модификации" международного стандарта, разработчику, как минимум, стоило бы сослаться на него в библиографическом разделе или основном тексте документа, чего сделано не было. Существует также общепринятая практика модифицирования международных стандартов, которая тоже не была взята на вооружение авторами. В итоге в свет вышел документ, не отражающий весь спектр применяемых в мировой практике газохроматографических методов измерения серосодержащих компонентов природного газа, описанных в оригинале – ISO 19739. Тем не менее, поскольку российский стандарт уже введен в действие, стоит подробно разобрать его недостатки, в надежде на их последующее исправление.

Приложения международного стандарта, описы-

вающие условия хроматографического анализа на различных типах колонок и детекторов и имеющие особую ценность для аналитика, были полностью опущены разработчиками российского документа. Приведены только два примера, причем на одном типе детектора – пламенно-фотометрическом.

В справочном приложении В (в примере задания условий анализа В.1) приведены сорбенты для насадочных колонок. Дважды в качестве носителя указан Carbowax W HP, на который нанесено 20 % неподвижной фазы OV-17. Разработчики стандарта допустили терминологическую путаницу, упустив из виду, что Carbowax – это тоже неподвижная фаза. Подобные неточности, на наш взгляд, недопустимы в национальном стандарте, да и в стандарте любого другого уровня.

В примере В.2 условия анализа указаны не для рабочей пробы природного газа (ПГ), а для модельной смеси серосодержащих соединений (ССС) в углеводородной матрице, не соответствующей реальному составу природного газа. Мы видим на хроматограмме исключительно высокое содержание УВ C_2-C_6 , которые могут оказывать влияние на количественное измерение сернистых компонентов ПГ пламенно-фотометрическим детектором (ПФД). Авторы могли бы ограничиться указанием типа детектора.

В примечании к данному примеру рекомендуется использовать колонку GS-GASPRO в случае гашения пропаном сигнала карбонилсульфида на ПФД. Эта рекомендация взята из контекста приложения (Annex I) стандарта ISO 19739 для колонки CP-Sil 5 CB с параметрами $50\text{ м} \times 0,53\text{ мм} \times 5\text{ мкм}$. Разработчик стандарта мог бы привести пример хроматограммы на указанной колонке. К тому же, если говорить о тушении пламени ПФД углеводородами на колонках с метилсиликоновой фазой, то в первую очередь следовало упомянуть о тушении сигнала сероводорода метаном (основной компонент ПГ), поскольку времена удерживания сероводорода и метана очень близки.

При рассмотрении подраздела общих условий выполнения хроматографических измерений следует отметить, что в документе не установлены значения норматива разрешения любых двух соседних пиков. Разработчикам следовало установить данный норматив, хотя бы, для пары близких по времени удерживания компонентов, таких, например, как сероводород – карбонилсульфид.

Раздел стандарта, посвященный вычислению массовой концентрации общей серы, не упоминает, что в ряде проб ПГ содержатся не только сероводород, карбонилсульфид и меркаптаны, но еще и сульфиды, тетрагидротиофен, сероуглерод и другие сероорганические вещества [4–7], – они не вошли в перечень измеряемых компонентов. Помимо этого, в данном разделе разработчики не привели алгоритм расчета неопределенности расчетного значения общей серы. Если попытаться вычислить эту неопределенность и применить известные формулы расчета, то ее значение будет приближаться к самому значению массовой концентрации общей серы, что нивелирует сам результат измерения.

Удивляет ограниченность средств измерений, предлагаемых для градуировки. Авторы стандарта с завидным постоянством не желают включать в разрабатываемые ими стандарты и в данный документ в частности хорошо известные источники микропотоков, широко используемые в лабораторной практике за рубежом. Эти источники микропотоков включены в действующие за рубежом стандарты ASTM D 6228 [5], ASTM D 6968 [6] и ASTM D 5504 [7]. Химику-аналитику, безусловно, не помешало бы иметь под рукой, наряду с государственными стандартными образцами (ГСО) с ограниченным сроком действия и нестабильными концентрациями ССС в баллонах, еще и аттестованные диффузионные трубки с целевыми компонентами. Тем более, что широко известен факт деградации сероуглерода и дисульфидов после внесения их в баллоны. К тому же, регламентированное в методе значение неопределенности для государственных стандартных образцов состава достигает 10 % отн. для диапазона 5...20 мг/м³ и 7 % отн. для диапазона 20...50 мг/м³, тогда как значение погрешности

для динамических установок ("Микрогаз-Ф") во всем диапазоне от 1 до 100 мг/м³ составляет 7 % отн.

В разделе средств измерений упомянут микродетектор по теплопроводности с названием "микроратарометр". Согласно ГОСТ 17567, термин "катарометр" считается недопустимым. Кроме того, авторам при указании данного типа детектора следовало бы привести его пределы детектирования для конкретных ССС, поскольку данный тип детектора не способен обнаруживать 1 мг/м³ всех перечисленных компонентов. Следовало также сообщить, что применение его для определения ССС резко ограничено, поскольку данный детектор неселективен, а время выхода на применяемых аналитических колонках и, в частности, на колонке CP-Sil 5 CB у многих из меркаптанов совпадает с временем выхода УВ природного газа, поэтому раздельное обнаружение целевых компонентов на нем становится невозможным. Необходимо или использовать другие колонки, или селективный детектор, хотя в последнем случае УВ также могут мешать определению целевых компонентов при совместном элюировании.

Обобщая вышесказанное, национальный стандарт ГОСТ Р 53367, на наш взгляд, производит впечатление документа, нуждающегося в переработке, особенно в аналитической его части. Было бы желательно, чтобы данную часть разрабатывали не только специалисты в области метрологии, но и были бы привлечены химики-аналитики с практическим опытом измерения реальных проб ПГ, отобранных с магистральных газопроводов.

В новую редакцию документа, по нашему мнению, в качестве аналитических приложений или отдельных частей документа необходимо внести методы измерения, аналогичные изложенным в стандарте ISO 19739 [4] и стандартах ASTM D 6228 [5], ASTM D 6968 [6] и ASTM D 5504 [7]. Последние три документа устанавливают методики измерения ССС с помощью разного типа детекторов: пламенно-фотометрического, атомно-эмиссионного и хемилумinesцентного (ХЛД), соответственно. Сравнительные сведения по основным параметрам этих методов, а также характеристики применяемых детекторов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные параметры методов ASTM по определению ССС в ПГ

Параметры	ASTM D 6228	ASTM D 6968	ASTM D 5504
Используемый тип детектора	ПФД	АЭД	ХЛД
Тип неподвижной фазы (НФ)	Спшитая метилсиликоновая	Спшитая метилсиликоновая	Спшитая метилсиликоновая
Размеры используемой колонки (длина, м × внутренний диаметр, мм × толщина слоя НФ, мкм)	60 × 0,53 × 5	30 × 0,32 × 4 или 60 × 0,53 × 5	60 × 0,53 × 5 или 30 × 0,32 × 4
Объемный расход газа-носителя (гелий), см ³ /мин	11,0	2,4	11,0
Температурная программа термостата колонок	При 30 °С задержка 1,5 мин, 15 °С/мин до 200 °С задержка 8 мин или сколько потребуется	32 °С задержка 4 мин, 12 °С/мин до 225 °С задержка 6 мин или сколько потребуется	При 30 °С задержка 1,5 мин, 15 °С/мин до 200 °С задержка сколько требуется

Параметры	ASTM D 6228	ASTM D 6968	ASTM D 5504
Объем вводимой пробы, см ³	1,0 или меньше	0,25	1,0...0,5
Аттестованные проницаемые трубки с ССС и стандартные образцы в баллонах	Рекомендуются	Рекомендуются	Рекомендуются
Типы пробоотборных устройств	Пробоотборники на высокое давление или тедларовые пакеты	Пробоотборники на высокое давление или тедларовые пакеты	Пробоотборники на высокое давление или тедларовые пакеты
Характеристика применяемых детекторов			
Диапазон измерения ССС, мг/м ³	0,02...20	0,04...200	0,01...1000
Предел детектирования, гS/c	1·10 ⁻¹¹ ...1·10 ⁻¹²	2·10 ⁻¹² ...5·10 ⁻¹³	2·10 ⁻¹³ ...5·10 ⁻¹³
Линейный динамический диапазон	10 ² ...10 ³	5·10 ³ ...1·10 ⁴	>10 ⁵
Селективность, гS/гC	10 ⁶	10 ⁴ ...10 ⁵	>2·10 ⁷

Как видно из табл. 1, по совокупности характеристик ХЛД является лучшим для измерения ССС в ПГ. На выходной сигнал ХЛД не влияют углеводороды ПГ, кроме метана, пик которого незначим и элюируется раньше пика сероводорода (рис. 1 и 2), не сливаясь с ним. Особенно отметим то обстоятельство, что, по литературным данным [9–15] и данным, указанным в стандарте [7], отклик этого детектора на количество серы весьма близок к эквимолярному для всех ССС компонентов. Следует только учесть то обстоятельство, что понятия эквимолярности для ССС численно различаются, например для стандартов [7, 8]. Установленное в стандарте [7] значение норматива отклонения относительного коэффициента отклика для ССС компонентов равно 5 % отн., в стандарте [8] – 10 % отн. Благодаря этому факту, градуировку всех детектируемых ССС правомочно проводить по выбранному пользователем одному компоненту, например по тому же сероводороду, с последующим пересчетом. Пользуясь этим обстоятельством, производитель может сконфигурировать анализатор не только для измерения ССС, но и общей серы на базе ГХ с ХЛД. На наш взгляд, для измерения общей серы приемлемы 3 варианта такой конфигурации:

1. Прямое соединение крана-дозатора с горелкой при помощи капилляра.
2. Коммутация крана-дозатора – крана обратной продувки – разделительной колонки – капилляра – горелки. Бесспорно, этот вариант конструктивно сложнее и дороже, однако он обеспечивает определение содержания общей серы и индивидуальных ССС, включая сероуглерод, сульфиды, дисульфиды и тиофены.
3. Использование той же разделительной колонки при максимальных возможных величинах температуры и потока газа-носителя, когда все компоненты сливаются на хроматограмме вместе, формируя групповой пик общей серы.

Применив третий вариант, получили отклонение площади группового пика от суммы площадей индивидуальных компонентов (при $n = 10$) менее 20 % при концентрации в ГСО общей серы 1 мг/м³ и менее 10,8 % при концентрации 250 мг/м³. Относительное среднеквадратичное отклонение (при $n = 10$) в диапазоне массовых концентраций общей серы 1,0...250 мг/м³ составило 3,5...3,9 %. Рассчитанная расши-

ренная неопределенность (для $K = 2$) результатов измерений в диапазоне массовых концентраций общей серы 1,0...250 мг/м³ составила 10,7...28,2 % отн. Измерения выполнялись на газовом хроматографе Clarus 580 производства PerkinElmer Inc. и хемилюминесцентном детекторе Agilent 355 с двойной горелкой. Для разделения целевых серосодержащих веществ была применена колонка Metal Cap с параметрами 30 м × 0,32 мм × 4 мкм (НФ – полидиметилсилоксан), которая была соединена встык с портом крана-дозатора Valco при помощи адаптера "нулевого мертвого объема". Объем вводимой пробы составлял 0,1 см³. Все соединения, по которым подавались градуировочная смесь и рабочие пробы газа, были инертны для ССС соединений. Условия хроматографического анализа градуировочных смесей и рабочих проб на массовое содержание ССС в природном газе указаны в табл. 2.

Таблица 2

Условия хроматографического анализа ССС в природном газе на газовом хроматографе Clarus 580

Параметры	Значение
Объемный расход газа-носителя (гелий), см ³ /мин	1,7
Объемный расход водорода, см ³ /мин	45
Объемный расход воздуха, см ³ /мин	60
Начальная температура термостата колонок, °C	40
Время удерживания температуры, мин	0
Скорость нагрева термостата колонок, °C/мин	10
Конечная температура термостата колонок, °C	120
Время удерживания температуры, мин	1
Температура крана-дозатора, °C	40
Давление в детекторе, Торр	7
Температура горелки, °C	800
Давление воздуха на входе озонатора, psi	5
Давление в горелке, Торр	345...355
Общее время анализа (до бутилмеркаптана включительно), мин	9

Для градуировки ХЛД были применены государственные образцы (ГСО) состава, а также аттестованные проницаемые трубки. Рабочие пробы природного газа отбирались из магистральных газопроводов в инертные к ССС контейнеры (Sulfinert Sample Cylinders) производства фирмы Restek.

Достиженные при эксплуатации ХЛД пределы обнаружения по индивидуальным ССС, нормируемым в ГОСТ Р 53367, находились в диапазоне $1,55...2,06 \cdot 10^{-13}$ г/с. Относительное среднеквадратичное отклонение (при $n = 10$) в диапазоне массовых концентраций ССС $0,1...50$ мг/м³ составило $1,8...11,7$ %. Рассчитанная расширенная неопределенность (для $K = 2$) результатов измерений разработанного метода в диапазоне массовых концентраций ССС веществ от $0,1$ до 50 мг/м³ составила $8,9...25,2$ %.

Поскольку в предлагаемом методе измерения ис-

пользовалась имеющаяся в наличии (и регламентированная в стандарте ASTM D 5504) колонка средней длины (30 м), а деление пиков некоторых компонентов, при оптимизированных условиях анализа, оказалось неполным, мы рекомендовали бы разработчику стандарта применить более длинные колонки с параметрами $50...60 \times 0,32...0,53 \text{ мм} \times 5...7 \text{ мкм}$ (НФ – полидиметилсилоксан) или колонки типа GS-GasPro, CP-Silica PLOT и аналогичные.

На рис. 1 и 2 приведены хроматограммы ССС в пробах природного газа, отобранного на газоизмери-

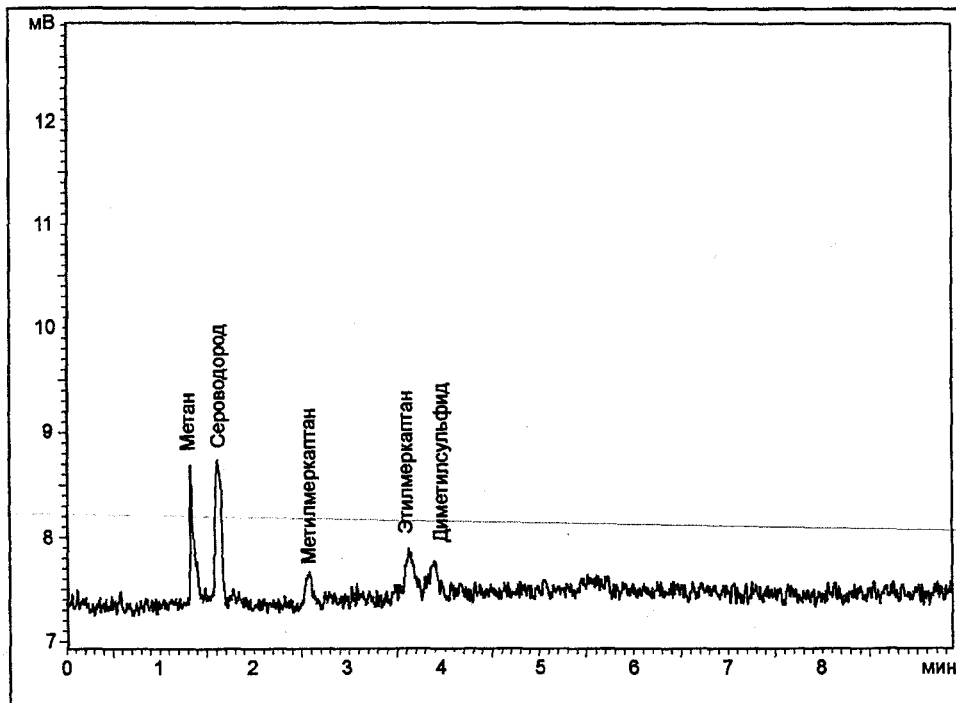


Рис. 1. Типичная хроматограмма ССС в пробе природного газа, поступающего с северных месторождений: измеренное значение массовой концентрации сероводорода – $0,01$ мг/м³. Оценочное значение массовой концентрации метилмеркаптана – $0,003$ мг/м³; этилмеркаптана – $0,007$ мг/м³; диметилсульфида – $0,006$ мг/м³

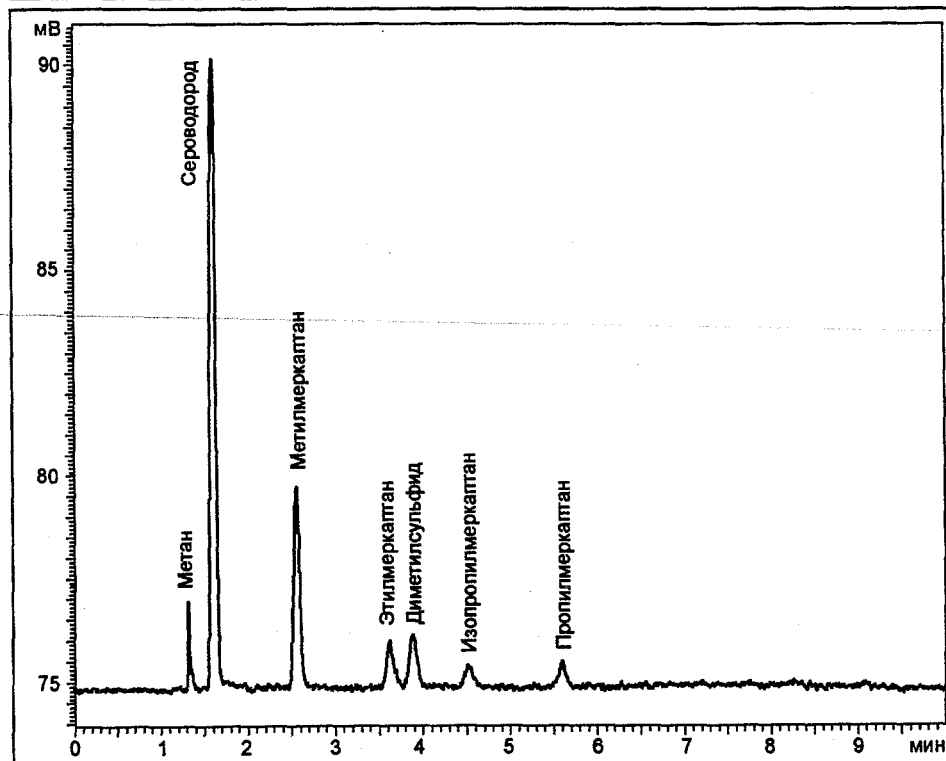


Рис. 2. Хроматограмма ССС в пробе природного газа: измеренное значение массовой концентрации сероводорода – $0,70$ мг/м³; метилмеркаптана – $0,33$ мг/м³; этилмеркаптана – $0,12$ мг/м³; диметилсульфида – $0,14$ мг/м³; изопрпилмеркаптана – $0,06$ мг/м³; пропилмеркаптана – $0,08$ мг/м³

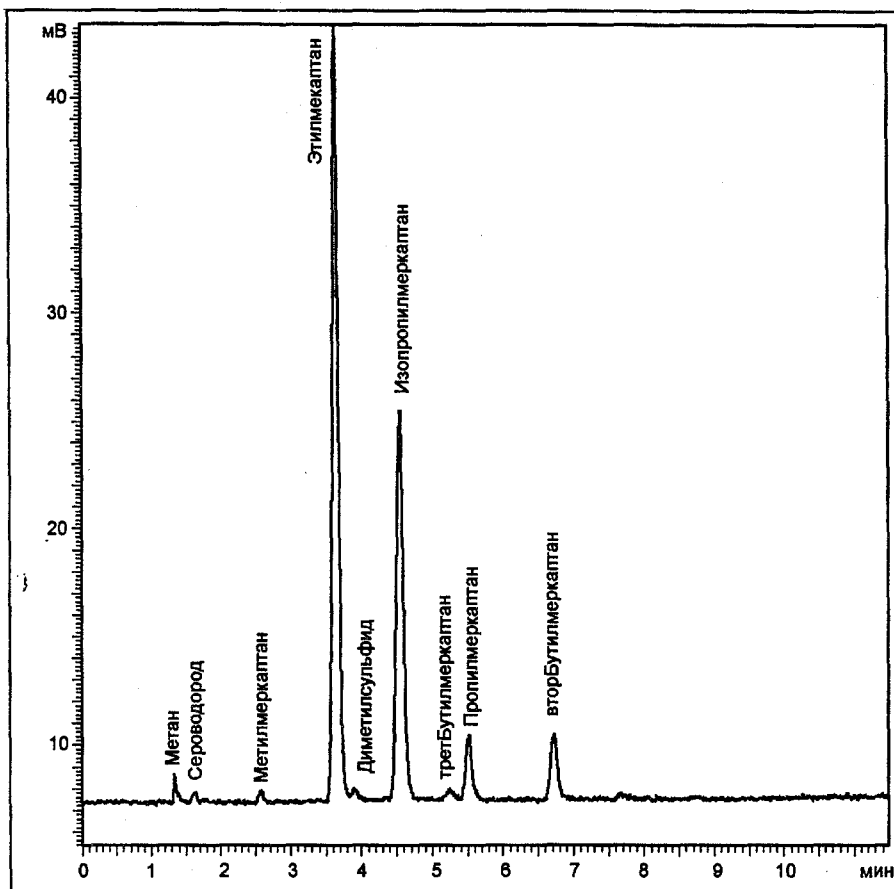


Рис. 3. Типичная хроматограмма ССС в пробе коммунально-бытового газа:

измеренное значение массовой концентрации этилмеркаптана – 0,56 мг/м³; изопропилмеркаптана – 0,42 мг/м³; пропилмеркаптана – 0,06 мг/м³; вторбутилмеркаптана – 0,08 мг/м³. Оценочное значение массовой концентрации сероводорода и метилмеркаптана – 0,002 мг/м³; диметилсульфида – 0,003 мг/м³; третбутилмеркаптана – 0,015 мг/м³

тельных станциях ОАО "Газпром". На рис. 3 приведена типичная хроматограмма ССС в пробе коммунально-бытового газа. Видно, что помимо нормируемых в новом ГОСТе сероводорода и меркаптанов С₁–С₂ в рабочих пробах ПГ содержится также диметилсульфид (хотя и в малых количествах). Уже хотя бы по одной этой причине ГОСТ Р 53367 необходимо переработать, включив не указанные в нем ССС компоненты ПГ.

В заключение еще раз подчеркнем, что ГОСТ Р 53367 оговаривает анализ сероводорода, меркаптанов С₁–С₄ и карбонилсульфида. Стандарт ISO 19739, в дополнение к этому, также говорит об анализе органических сульфидов и тиофенов. Такое сужение перечня анализируемых компонентов ничем не обосновано, поскольку сульфиды и ТГТ также присутствуют в газе российских месторождений.

Выводы

Введенный в действие в 2010 г. национальный стандарт ГОСТ Р 53367 не учитывает все многообразие существующих методов газохроматографического измерения серосодержащих соединений с помощью селективных детекторов. Кроме того, он содержит ряд методических ошибок. Поскольку данный стандартный метод измерения установлен в СТО Газпром 089 и имеет статус арбитражного для измерения показателей качества природного газа, таких, как массовая концентрация сероводорода, меркаптановой серы и общей серы, необходима его срочная переработка с

учетом положений существующего международного стандарта ISO 19739 и стандартов ASTM. Разработанный авторами данной статьи метод измерения серосодержащих соединений с применением хемилуминесцентного детектора предлагается в качестве примера для будущей разработки одной из частей новой редакции национального стандарта ГОСТ Р 53367.

ЛИТЕРАТУРА

1. СТО Газпром 089-2010. Газ горючий природный, поставляемый и транспортируемый по магистральным газопроводам. Технические условия.
2. ГОСТ 22387.2-2008. Газы горючие природные. Методы определения сероводорода и меркаптановой серы.
3. ГОСТ Р 53367-2009. Газ горючий природный. Определение серосодержащих компонентов хроматографическим методом.
4. ISO 19739:2004. Natural gas – Determination of sulfur compounds using gas chromatography.
5. ASTM D 6228. Standard Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Flame Photometric Detection.
6. ASTM D 6968. Standard Test Method for Simultaneous Measurement of Sulfur Compounds and Minor Hydrocarbons in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Atomic Emission Detection.
7. ASTM D 5504. Standard Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Chemiluminescence.
8. ASTM D 5623. Standard Test Method for Sulfur Compounds

in Light Petroleum Liquids by Gas Chromatography and Sulfur Selective Detection.

9. *Analysis of Sulfur Compounds by Capillary Column Gas Chromatography with Sulfur Chemiluminescence Detection.*

/ R.L. Shearer, D.L. O'Neal, R. Rios, M.D. Baker // *J. Chromatogr. Sci.*: – 1990. – Vol. 28. – P. 24–28.

10. *Shearer R.L. Development of Flameless Sulfur Chemiluminescence Detection: Application to Gas Chromatography*

// *Anal. Chem.* – 1992. – Vol. 64. – P. 2192–2196.

11. *Shearer R.L., Poole E.B. Application of Gas Chromatography and Flameless Sulfur Chemiluminescence Detection to the Analysis of Petroleum Products* // *J. Chromatogr. Sci.* – 1993. – Vol. 31. – P. 82–87.

12. *Evaluation of the Performance of Various Universal and Selective Detectors for Sulfur Determination in Natural Gas*

/ H. P. Tuan, H.-G. M. Janssen, C.A. Cramer, E.M. K.-van Loo, H. Vlap *J. High Resol. Chromatogr.* – 1995. – Vol. 18. – P. 333–342.

13. *Ivey J.P., Swan H.B. An automated instrument for the analysis of atmospheric dimethyl sulfide and carbon disulfide* // *Analytica Chimica Acta* 306. – 1995. – P. 259–266.

14. *Firor R.L., Quimby B.D. Automated Dynamic Blending System for the Agilent 6890 Gas Chromatograph: Low Level Sulfur Detection. Application 5988-2465EN, 2001, Agilent Technologies, Inc.*

15. *Gras R., Luong J., Shearer R. A Unified Approach for the Measurement of Individual or Total Volatile Organic Sulfur Compounds in Hydrocarbon Matrices by Dual-Plasma Chemiluminescence Detector and Low Thermal Mass Gas Chromatography* // *J. Chromatogr. Sci.* – 2007. – Vol. 45. – P. 671–676.