

Определение массовой концентрации общей серы в природном газе методом ультрафиолетовой флуоресценции*

О. В. Леванова¹, Ю. Ш. Ахунбабаев¹,
М. С. Тюменцев, к. х. н.¹

УДК 543.4+621.384.4

Приведен краткий анализ стандартизированных методов определения общей серы в газе. Показана применимость метода ультрафиолетовой флуоресценции для определения содержания общей серы в природном газе с использованием аналитического оборудования российского производства. Отражены результаты измерений общей серы в природном газе, полученные с использованием двух процедур анализа – стандартной, с кислородом в качестве газа-окислителя, и оптимизированной, с воздухом в качестве газа-носителя и окислителя.

Ключевые слова: общая сера, газ горючий природный, ультрафиолетовая флуоресценция, «СПЕКТРОСКАН»

1 января 2022 года вступил в действие Технический регламент Евразийского экономического союза «О безопасности газа горючего природного, подготовленного к транспортированию и (или) использованию» (ТР ЕАЭС 046/2018) [1]. Массовая концентрация общей серы (ОС) включена в перечень показателей качества природного газа, контролируемых в обязательном порядке с целью гармонизации качества российского газа с требованиями потребителей в других странах. Максимально допустимая массовая концентрация общей серы в природном горючем газе, подготовленном к транспортированию по магистральным газопроводам, составляет согласно СТО Газпром 089-2010 [2]: 0,030 г/м³ для макроклиматических районов с умеренным климатом, 0,070 г/м³ – с холодным и 0,030 г/м³ в соответствии с техническим регламентом Евразийского экономического союза ТР ЕАЭС 046/2018 [1]. Максимально допустимая массовая концентрация общей серы в сжиженном природном газе (СПГ) марки А составляет 0,030 г/м³ согласно ГОСТ 34894-2022 [3].

Методы определения содержания ОС в природном горючем газе (ГП) на сегодняшний день устоялись в таких российских нормативных документах, как: ГОСТ Р 53367 [4] и ГОСТ 26374 [5].

Методы, описанные в ГОСТах имеют существенные ограничения. Так, хроматографический метод, приведенный в ГОСТ Р 53367, позволяет определять содержание ОС только с помощью расчетов на основе результатов хроматографического анализа индивидуальных серосодержащих компонентов природного газа. Необходимо отметить, что раздел стандарта [4], посвященный вычислению массовой концентрации общей серы, не упоминает, что в ряде проб ГП содержатся не только сероводород, карбонилсульфид и меркаптаны, но также и сульфиды, тетрагидротиофен, сероуглерод и другие серосодержащие соединения. Поэтому результаты измерений массовой концентрации общей серы могут быть занижены. Кроме того, в указанном стандарте отсутствует оценка неопределенности расчетного значения содержания общей серы.

Определение концентрации общей серы методом сжигания и титрования хлоридом бария, описанное в ГОСТ 26374 [5], отличается трудоемкой очисткой и сборкой громоздкой распределительной системы для сжигания пробы газа, составляющие

* На правах рекламы.

¹ ООО «НПО «СПЕКТРОН», Санкт-Петербург,
levanova.o@spectronxray.ru.

которой выполнены из стекла. Сам процесс анализа достаточно длителен и требует высокой квалификации исполнителя из-за отсутствия автоматизации. Применение кислот при проведении анализа усложняет работу из-за коррозионной активности паров кислот, а также за счет необходимости вести постоянный учет прекурсоров.

Метод окислительной микрокулометрии, установленный в ГОСТ 26374, реализован в ряде анализаторов зарубежного производства. Оборудование автоматизировано, но отличается достаточно высокой стоимостью. При приготовлении электролита используют кислоты и высокотоксичный азид натрия. Кроме того, необходимы тщательное обслуживание и подготовка к работе электродов. Все это осложняет использование метода в лабораториях.

Определение массовой концентрации общей серы в природном газе можно успешно проводить методом ультрафиолетовой флуоресценции. Его большое преимущество заключается в возможности определять валовое содержание серы, присутствующей во всех серосодержащих компонентах пробы.

Метод ультрафиолетовой флуоресценции для определения содержания общей серы в газах описан в ряде нормативных документов (ГОСТ Р 56866 [6], ISO 20729 [7], ASTM D6667 [8], ASTM D7551 [9] и др.) и более чем успешно зарекомендовал себя в лабораториях газовой отрасли.

«Научно-исследовательским институтом природных газов и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ» на основе аттестованной методики определения общей серы методом УФ-флуоресценции в природном газе (номер в реестре ФГИС «Аршин»: ФР.1.31.2020.37642 [10]) разработан межгосударственный стандарт ГОСТ 34712-2021 «Газ горючий природный. Определение общей серы методом ультрафиолетовой флуоресценции» [11].

Метод определения общей серы с помощью ультрафиолетовой флуоресценции заключается в высокотемпературном разложении и окислении компонентов пробы в кварцевой пиролизной трубке (печи), в атмосфере, обогащенной кислородом, и последующем анализе образовавшихся продуктов. При высокой температуре и избытке кислорода соединения серы количественно превращаются в двуокись серы (SO₂), а углеводороды – в воду и двуокись углерода (H₂O и CO₂). Продукты горения переносятся потоком газа-носителя по газовой магистрали в блок измерения. В газовой магистрали присутствуют осушитель и фильтр твердых частиц, удаляющие из продуктов горения воду и сажу, которые мешают анализу.

Детектирование серы основано на принципе ультрафиолетовой флуоресценции: молекулы SO₂ переходят в возбужденное состояние под действием ультрафиолетового облучения с энергией фотонов $h\nu_0$. Переход в основное энергетическое состояние сопровождается характеристическим флуоресцентным излучением с энергией фотонов $h\nu_\phi$, которое регистрируется с помощью фотоэлектронного умножителя:



Интенсивность характеристического излучения серы пропорциональна содержанию серы в образце. По измеренному уровню сигнала в соответствии с предварительно построенной калибровочной зависимостью производится расчет массовой доли/концентрации серы.

Преимуществами метода являются простота и экспрессность выполнения анализа, а также отсутствие необходимости использования токсичных и агрессивных веществ.

УФ-флуоресцентный метод определения общей серы реализован в элементном анализаторе

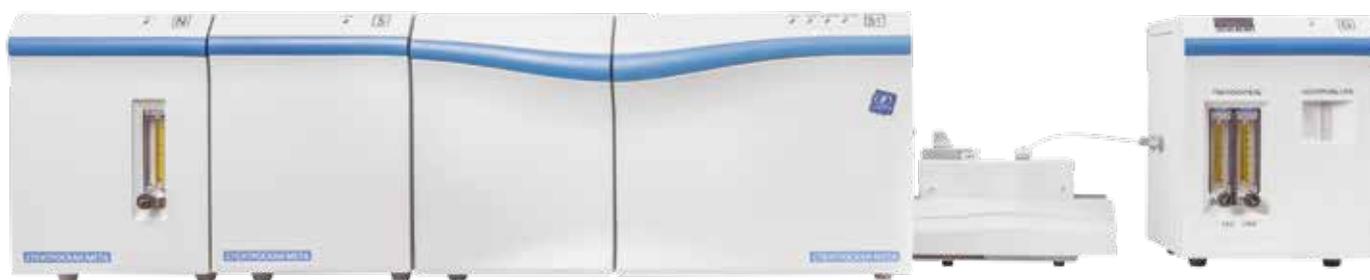


Рис. 1. Анализатор элементный «СПЕКТРОСКАН МЕТА»



Рис. 2. Модули ввода проб анализатора «СПЕКТРОСКАН МЕТА»: а – шприцевой дозатор для ввода жидких проб; б – модуль для ввода газов

«СПЕКТРОСКАН МЕТА» (регистрационный номер в федеральном информационном фонде (ФИФ) по обеспечению единства измерений 76508-19) производства ООО «НПО «СПЕКТРОН» (Санкт-Петербург), который не уступает по техническим и метрологическим характеристикам зарубежным аналогам, но значительно дешевле (рис. 1).

Анализатор построен по модульному принципу, который позволяет изменять его возможности в соответствии с требованием потребителя с помощью функциональных блоков, выполняющих различные задачи.

Анализатор может быть дополнен хемилюминесцентным детектором для определения азота. Наличие различных устройств ввода проб позволяет проводить анализ газов, сжиженных углеводородных газов и жидких образцов. На рис. 2а показан

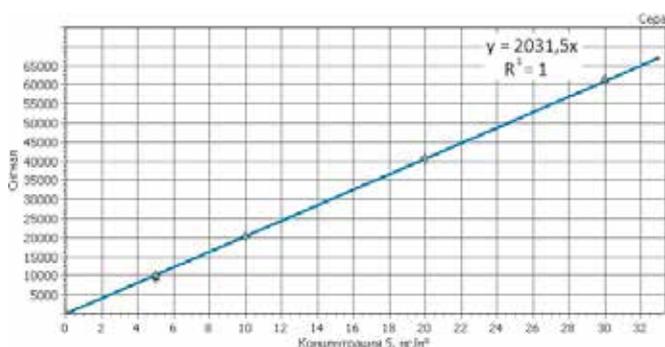


Рис. 3. Градуировочная зависимость в программе «ПО СПЕКТРОСКАН МЕТА»

шприцевой дозатор для прямого ввода пробы в зону сжигания. Тип шприца, объем пробы и скорость введения задаются с помощью ПО. Модуль для ввода газов представлен на рис. 2б. Он обеспечивает быстрый ввод образца и прост в работе: пробоотборник с образцом подключается к модулю, далее поворотом рукоятки образец направляется в анализатор.

Градуировку анализатора в рабочем диапазоне проводят методом абсолютной градуировки по точкам. На рис. 3 приведен вид зависимости сигнала детектора от содержания серы в градуировочных образцах, отображаемый в программном обеспечении.

В процессе анализа образца в окне измерений ПО отображается сбор данных в реальном времени, что позволяет контролировать данную процедуру.

Прорывом в определении концентрации общей серы в ГГП является разработка специалистами НПО «СПЕКТРОН» новой модификации анализатора «СПЕКТРОСКАН МЕТА-S-20729», предназначенной для определения общей серы в газе горючем природном в соответствии со стандартом [9] и позволяющей использовать воздух в качестве газа-носителя и окислителя.

Известно, что существенной проблемой при работе с анализаторами подобного типа являются затраты на рабочие газы, составляющие заметную часть эксплуатационных расходов. В качестве газа-окислителя используется кислород химически чистый (не менее 99,9% чистоты), в качестве газа-носителя – аргон или гелий (не менее 99,9% чистоты). Расход кислорода за восьмичасовую смену

Таблица 1. Результаты определения общей серы в стандартном образце (СО)

Результаты измерений содержания общей серы в СО серы в метане, мг/м ³		
	Кислород (газ-окислитель) и аргон (газ-носитель)	Воздух (газ-окислитель и носитель)
1	5,85	5,81
2	5,56	5,82
3	5,70	5,73
4	5,75	5,88
5	5,74	5,72
6	5,71	5,9
7	5,71	5,7
8	5,75	5,72
9	5,85	5,85
10	5,87	5,9
Среднее	5,75	5,79
СКО	0,09	0,08
СКО, %	1,57	1,31

при непрерывной работе составляет порядка 250 л, аргона – 70 л.

Использование воздуха позволяет сократить расходы лаборатории на дорогостоящие рабочие газы. Содержащегося в воздухе кислорода достаточно для полного окисления продуктов пиролиза природного газа. Воздух предварительно проходит трехступенчатую систему фильтрации и очищается от механических примесей, паров воды и серосодержащих соединений.

На примере образца метана с содержанием общей серы 5,7 мг/м³ показано, что использование воздуха в качестве и газа-носителя, и окислителя позволяет получать результаты измерений общей серы в пробе, тождественные тем, что получаются при использовании кислорода как окислителя, и аргона как газа-носителя (табл. 1).

Испытания, проведенные в целях утверждения типа (внесения изменений) показали, что погрешность определения серы в газах при использовании сжатого воздуха соответствует метрологическим характеристикам, полученным при использовании кислорода в качестве окислителя (табл. 2).

Таблица 2. Метрологические характеристики анализатора «СПЕКТРОСКАН МЕТА» при измерении массовой концентрации серы в газообразных пробах

Наименование характеристики	Значение
Предел обнаружения серы в газообразных пробах, мг/м ³	0,1
Пределы допускаемой относительной погрешности при измерении массовой концентрации серы в газообразных пробах, %, в диапазонах измерений:	
от 1,0 до 10 мг/м ³	±15
св. 10 до 1000 мг/м ³	±10
св. 1000 до 10 000 мг/м ³	±5

Выводы

Метод ультрафиолетовой флуоресценции позволяет определять общее содержание серы всех серосодержащих компонентов пробы. Метод отличается оперативностью, универсальностью, приемлемыми величинами неопределенности [6–9] и имеет преимущества перед другими стандартизированными методами.

Процедура проведения анализа может быть оптимизирована с применением воздуха в качестве окислителя и газа-носителя без ухудшения метрологических характеристик анализатора.

Литература / References

1. Технический регламент Евразийского экономического союза «О безопасности газа горючего природного, подготовленного к транспортированию и (или) использованию» (ТР ЕАЭС 046/2018).
2. СТО Газпром 089-2010. Газ горючий природный, поставляемый и транспортируемый по магистральным газопроводам. Технические условия.
3. ГОСТ 34894-2022. Газ природный сжиженный. Технические условия.
4. ГОСТ Р 53367-2009. Газ горючий природный. Определение серосодержащих компонентов хроматографическим методом.
5. ГОСТ 26374-2018. Газ горючий природный. Определение общей серы.
6. ГОСТ Р 56866-2016. Углеводороды газообразные и газы углеводородные сжиженные. Определение общего содержания серы методом ультрафиолетовой флуоресценции.
7. ISO 20729. Natural gas – Determination of sulfur compounds – Determination of total sulfur content by ultraviolet fluorescence method.
8. ASTM D6667-21. Standard Test Method for Determination of Total Volatile Sulfur in Gaseous Hydrocarbons and Liquefied Petroleum Gases by Ultraviolet Fluorescence.
9. ASTM D7551-10 (2015). Standard Test Method for Determination of Total Volatile Sulfur in Gaseous Hydrocarbons and Liquefied Petroleum Gases and Natural Gas by Ultraviolet Fluorescence.
10. ФР.1.31.2020.37642 Инструкция. Газ природный. Определение общей серы методом ультрафиолетовой флуоресценции.
11. ГОСТ 34712-2021. Газ природный. Определение общей серы методом ультрафиолетовой флуоресценции.

Статья поступила в редакцию 1.03.2023

Принята к публикации 13.03.2023