

Определение серосодержащих соединений в углеводородных газах

Краткий информационный обзор

Ниже приведена краткая информация об основных методах и приборах для определения серосодержащих соединений в природном газе, их возможности, основные достоинства и недостатки, а также порядок стоимости:

Стационарные (поточковые) анализаторы

Определение сероводорода, меркаптанов



Хроматографический метод — потоковый газовый хроматограф [МАГ-С](#)

Диапазон измерения (электрохимический детектор) по сероводороду и меркаптанам 1,0–50,0 мг/м³.

Достоинства: раздельное определение сероводорода, метил- и этилмеркаптана, возможность определения тяжёлых меркаптанов, высокая чувствительность и селективность.

Недостатки: продолжительное время анализа (20 минут до н-бутилмеркаптана), необходимы расходные материалы (газ-носитель, калибровочные газовые смеси).

Ориентировочная стоимость — от 2,5 до 3,5 млн.рублей.

Диапазон 0–1 ppm может быть достигнут только на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором. Стоимость такого хроматографа (зарубежного производства) — уже порядка 275 000 USD.



Определение одоризации — массовой концентрации меркаптанов с расчетом концентрации меркаптановой серы в природном газе в соответствии с требованиями ГОСТ 5542-87 и СТО Газпром 089-2010



Промышленный анализатор степени одоризации газа [АнОд](#)

Электрохимический детектор, диапазон измерения 0...100 мг/м³ по меркаптанам, 0...50 мг/м³ по меркаптановой сере.

Взрывозащищённое исполнение.

Ориентировочная стоимость — порядка 1,5 млн.рублей.

Автоматический газоанализатор измерения уровня одоризации [АНКАТ-7670](#)

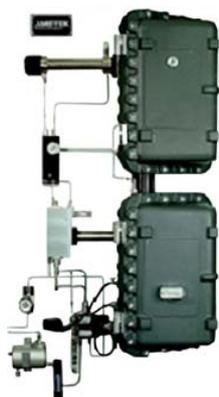
Электрохимический детектор, диапазон измерения 0...80 мг/м³ по меркаптанам, 0...40 мг/м³ по меркаптановой сере.

Исполнение обычное (не взрывозащищённое). Качество смоленских приборов, как правило, паршивое.

Ориентировочная стоимость — 220 – 250 рублей.



Определение сероводорода, карбонилсульфида COS, метилмеркаптана



Фотометрический метод

Диапазоны:

0–5 ppm (0–7 мг/м³) по H₂S

0–50 ppm по COS

0–50 ppm (0–25 мг/м³) по метилмеркаптану

Время отклика – 30 сек.

Достоинства: возможность отдельного определения серосодержащих соединений, достаточно высокая чувствительность, отсутствие потребности в расходных материалах (кроме нулевого газа – чистого CO₂, баллона 40 дм³ хватает на несколько лет), максимальная простота и надёжность в эксплуатации. Взрывозащищенное исполнение 1ExdIBT3 X.

Ориентировочная стоимость — от 120 000 евро.

Определение только сероводорода



Колориметрический метод (с использованием химической ленты и колориметрическим детектированием)

Диапазон 0–50 ppm (0–70 мг/м³ по H₂S)

Время отклика – порядка 1 минуты

Достоинства: высокая селективность к H₂S, отсутствие помех.

Недостатки: требуются расходные материалы (лента), несколько большая сложность в обслуживании.

Ориентировочная стоимость — от 115 000 USD

Определение сероводорода или суммарного содержания серы в пересчёте на сероводород



Колориметрический метод (с использованием химической ленты и колориметрическим детектированием)

Диапазон 0,2–1 ppm (0,28–1,42 мг/м³ по H₂S)

Время отклика – порядка 1 минуты

Достоинства: максимальная чувствительность (на уровне ppb), высокая селективность к H₂S, отсутствие помех.

Недостатки: требуются расходные материалы (лента), несколько большая сложность в обслуживании, проблемы с метрологическим обеспечением.

Ориентировочная стоимость — уточняется.

Определение только сероводорода



Метод лазерной инфракрасной спектроскопии, где в качестве источника используется полупроводниковый лазер.

Потоковый лазерный анализатор [SS2100i-2](#) позволяет определять концентрации сероводорода, диоксида углерода и влаги в природных и сжиженных углеводородных газах.

Диапазон 0–10 ppm (0–14 мг/м³ по H₂S)

Время отклика – от 1 до 20 секунд

Достоинства: максимальный срок службы, простота и надёжность, быстрое действие.

Ориентировочная стоимость — от 115 000 USD

«ГРАНАТ» Измерительные приборы и аналитическое оборудование

тел./факс (812) – 336-90-86 (многоканальный), 336-90-88

E-mail: info@granat-e.spb.ru www.granat-e.ru

Определение суммарного содержания сернистых соединений (общей серы)



Метод – пиро-флуоресценция

Диапазон от 250 ppb и до 3%.

Время анализа — не более 1 минуты

Недостатки: требуются расходные материалы (газ-носитель – аргон или азот, рабочий газ – очищенный воздух или кислород).

Ориентировочная стоимость — от 275 000 USD

Подробные описания заинтересовавших приборов могут быть представлены по Вашему требованию.

Портативные/переносные приборы

Метод — газовая хроматография (электрохимический детектор)



Переносной хроматограф [S-Хром](#)

Диапазоны измерения: по сероводороду 0,5–600 ppm, по меркаптанам 2–600 ppm.

Время анализа — порядка 6 минут.

Достоинства — раздельное определение сероводорода и меркаптанов; не требуется газ-носитель, используется воздух от встроенного малогабаритного компрессора.

Ориентировочная стоимость — порядка 1,75 млн. рублей.

Аналогичный хроматограф зарубежного производства — например, Agilent 3000 MicroGC — стоит более чем в 2 раза дороже.

Метод — фотометрический

Анализатор серосодержащих компонентов в газах и жидкостях [АГЖЦ](#)

Диапазоны измерения по сероводороду и меркаптанам 0,5–20 000 мг/м³ и более.

Время анализа 5–10 минут.

Прибор скорее лабораторный, но может быть использован и как переносной.

Достоинство — очень низкая стоимость, малые габариты, возможность измерения очень высоких концентраций.

Недостаток — потребность в расходных материалах, необходимость смены лент и установки фильтра при переходе от измерения сероводорода к измерению меркаптанов, достаточно высокая погрешность.

Ориентировочная стоимость — 310 000 рублей.

В настоящий обзор не включены лабораторные газохроматографические комплексы для определения серосодержащих соединений в углеводородах.

Информация по этим приборам может быть предоставлена по запросу.

«ГРАНАТ» Измерительные приборы и аналитическое оборудование

тел./факс (812) – 336-90-86 (многоканальный), 336-90-88

E-mail: info@granat-e.spb.ru www.granat-e.ru

Портативные одориметры

Природный газ не имеет запаха, для обеспечения безопасности в него добавляют вещества, имеющие запах - одоранты: тетрогидротиофен (ТНТ), трет-бутилмеркаптан (ТВМ), этилмеркаптан (EtM), метилмеркаптан (MeM). Содержание этих веществ в газе должно быть контролируемым и регулярным в соответствии с ГОСТ 22387.5-77 и ГОСТ 5542-87.



Портативные одориметры EX-TEC OD4 и Qumat-110 (производители германские, Hermann Sewerin GmbH и QUMA Elektronik & Analytik GmbH) — приборы с электрохимическими сенсорами. Фактически они определяют серу и только калибруются на определённые одоранты.

Диапазон измерения — 1–40 или 1–100 мг/м³

С описаниями можно ознакомиться на нашем сайте.

[EX-TEC OD4](#)

[Qumat-110](#)

Ориентировочная стоимость таких приборов — от 3 000 евро.

Метрологическое обеспечение

Отдельной проблемой является метрологическое обеспечение анализаторов данного типа. Для калибровки и государственной поверки используются поверочные газовые смеси (ПГС):



Серосодержащие (меркаптансодержащие) газовые смеси

ГСО 8529-2004, ГСО 8530-2004, ГСО 8531-2004, ГСО 8532-2004

Предназначены для калибровки газовых хроматографов, применяемых при контроле содержания сероводорода и меркаптанов в нефти, газовых конденсатах, легких углеводородных фракциях по ГОСТ Р 50802-95 «Нефть. Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов».

Данный вид анализа необходим на предприятиях, которые производят моторные топлива, в т.ч. бензин, согласно требований ГОСТ Р 51313-99 «Бензины автомобильные. Общие технические условия».

Основные характеристики ПГС

Номер ГСО	Определяемый компонент	Аттестуемая характеристика	Интервал допускаемых аттестованных значение CO	Пределы допускаемого относительного отклонения ±D, %	Пределы относительной погрешности ±δ, %	Газ-носитель
8529-2004	H ₂ S	объемная доля, млн ⁻¹ (ppm)	1,0...9,9	30	15	азот
	CH ₃ SH		1,0...9,9	30	15	
	C ₂ H ₅ SH		1,0...9,9	30	15	
8530-2004	H ₂ S	объемная доля, млн ⁻¹ (ppm)	10...500	20	10	азот
	CH ₃ SH		10...500	20	10	
	C ₂ H ₅ SH		10...500	20	10	
8531-2004	H ₂ S	объемная доля, млн ⁻¹ (ppm)	1,0...9,9	30	15	гелий
	CH ₃ SH		1,0...9,9	30	15	
	C ₂ H ₅ SH		1,0...9,9	30	15	
8532-2004	H ₂ S	объемная доля, млн ⁻¹ (ppm)	10...500	20	10	гелий
	CH ₃ SH		10...500	20	10	
	C ₂ H ₅ SH		10...500	20	10	

«ГРАНАТ» Измерительные приборы и аналитическое оборудование

тел./факс (812) – 336-90-86 (многоканальный), 336-90-88

E-mail: info@granat-e.spb.ru www.granat-e.ru

По специальному заказу могут быть изготовлены смеси, содержащие пропилмеркаптан (C_3H_7SH) и бутилмеркаптан (C_4H_9SH).

ПГС изготавливаются в специальных алюминиевых баллонах с вентилем из нержавеющей стали (см.рисунок), возможные объемы баллонов 2; 4; 10 $дм^3$. Срок изготовления — от 6 до 8 недель.

ПГС с концентрациями сероводорода и меркаптанов менее 1 ppm в России не выпускаются, поэтому поверка и калибровка приборов, в характеристиках которых заявлена возможность определения серосодержащих соединений на уровне ppm, в настоящее время представляет собой проблему.

Поверочные смеси с содержанием сероводорода, метил- и этилмеркаптана менее 1 ppm в принципе могут быть получены с помощью термодиффузионного генератора [ПГС-Т](#) и соответствующих [источников микропотока](#)



но это достаточно дорогостоящее оборудование (около миллиона рублей).