

Филимонова А.А.

ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», Казань

Тимкин А. В.

ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», Казань

ПРОБЛЕМЫ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ГАЗО-ВОЗДУШНЫХ СРЕДАХ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

Аннотация. Рассмотрены особенности газохроматографического определения летучих серосодержащих соединений (ЛСС) в воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах предприятий нефтехимии и нефтепереработки. Показано, что основные ограничения анализа связаны с чувствительностью детектора, различиями в летучести соединений, потерями на поверхностях пробоотборного тракта, влиянием углеводородной матрицы, а также проскоком наиболее летучих компонентов при сорбционном концентрировании примесей из газо-воздушной среды. Проведено сопоставление прямого ввода газовой пробы и сорбционного концентрирования с последующей термической десорбцией. Рассмотрены преимущества и недостатки пламенно-фотометрического и масс-спектрометрического детектирования. Установлено, что существующие методики измерений не обеспечивают унифицированного определения различных ЛСС, не обеспечивают точность измерения при совместном присутствии в пробе сложной смеси углеводородов и не содержат достаточно полных рекомендаций по режиму сорбционного концентрирования примесей различных ЛСС. Обоснована необходимость комплексной оптимизации пробоотбора, концентрирования, хроматографического разделения и детектирования.

Ключевые слова: газовая хроматография, сероводород, тиолы, карбонилсульфид, сероуглерод, термическая десорбция, пламенно-фотометрический детектор, масс-спектрометрический детектор.

Введение. В технологических газах, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах предприятий нефтехимии и нефтепереработки присутствуют такие ЛСС, как сероводород (H_2S), карбонилсульфид (COS), дисульфид углерода (CS_2),

диметилсульфид (C_2H_6S), тиолы C_1-C_4 . Многие ЛСС обладают токсичным действием даже в микроконцентрациях, оказывая негативное влияние на нервную систему и дыхательные пути. Например, предельно-допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны для метилмеркаптана установлена на уровне $0,8 \text{ мг/м}^3$, этилмеркаптана – 1 мг/м^3 (в соответствии с гигиеническими нормативами ГН 2.2.5.1313). Следовательно, лабораторный контроль содержания данных соединений в газо-воздушных средах является одной из важнейших задач для персонала аналитических лабораторий. Существующие химические и физико-химические методы анализа летучих соединений серы можно условно разделить на методы индивидуального определения, методы суммарной восстановленной серы и методы компонентного анализа. Индивидуальные химические и газоаналитические методы эффективны при контроле одного приоритетного компонента (например H_2S). Их преимущество заключается в относительной простоте и дешевизне. Однако такие методы не позволяют одновременно устанавливать содержание H_2S , COS , CS_2 , C_2H_6S и тиолов C_1-C_4 (индивидуально), при их совместном присутствии в пробе. Газовая хроматография позволяет решить задачу комплексного компонентного анализа за счёт разделения веществ в хроматографической колонке. [1–3]

В отечественной нормативной практике, для определения ЛСС в газообразных средах существуют следующие методы:

- ГОСТ 34723-2021. Газ природный. Определение серосодержащих компонентов методом газовой хроматографии [4]

- ГОСТ Р 57975.2-2017. Газ нефтяной попутный. Определение состава методом газовой хроматографии. Часть 2. Определение серосодержащих соединений с использованием пламенно-фотометрического детектора. [5]

- ГОСТ 14920-2024. Газы нефтепереработки и переработки. Определение компонентного состава методом газовой хроматографии. [6]

- Методика количественного химического анализа промышленных выбросов на содержание сероводорода, метилмеркаптана, диметилсульфида и

диметилдисульфида методом газовой хроматографии с пламенно-фотометрическим детектированием. ФР.1.31.2003.00891. [7]

- МУК 4.1.619-96. Газохроматографическое определение метил-, этил-, н-пропил- и н-бутилмеркаптанов в атмосферном воздухе. [8]

При отборе паров методом сорбционного концентрирования преимущественно руководствуются ГОСТ Р ИСО 16017 Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках. [9]

Унифицированной аналитической схемы, охватывающей всю номенклатуру перечисленных выше ЛСС, включающей подробное описание всех существенных аспектов газохроматографического определения ЛСС в воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах нефтехимических производственных комплексов, в существующей нормативно-методической базе не выявлено. Для разработки эффективного и точного метода анализа необходимо определить перспективные направления и подходы, включая такие аспекты, как отбор проб, хроматографическое разделение и детектирование.

Пробоотбор и концентрирование. Для H_2S и низших тиолов пробоотбор является одним из наиболее критичных этапов анализа. Потери могут происходить вследствие сорбции на стенках газовых линий и ёмкостей, взаимодействия с активными металлическими поверхностями и изменения состава пробы при хранении. [10, 11]

В отечественных методиках ранее отмечалась необходимость использования стеклянных или фторопластовых элементов аналитического тракта при определении низких концентраций меркаптанов. Современные данные также показывают преимущества пассивированных металлических поверхностей при хранении летучих серосодержащих соединений. [8, 10–12]

При относительно высоких концентрациях возможен непосредственный ввод газовой пробы через газоплотный шприц или кран-дозатор. Данный вариант прост, однако ограничен небольшим количеством вещества, фактически поступающим в

хроматограф. При низких концентрациях более рационален активный отбор известного объёма воздуха на сорбционную трубку с последующей термической десорбцией. Такой подход применялся как в отечественных методиках, так и в зарубежных схемах анализа атмосферного воздуха. [9, 13]

При подборе сорбента (наполнителя трубки) необходимо учитывать ряд факторов. Материал должен обеспечивать достаточное удерживание H_2S и COS и одновременно количественную десорбцию C_3 – C_4 -тиолов. Один сорбент не всегда обеспечивает требуемые характеристики для всего диапазона летучести. Для расширения перечня определяемых веществ перспективны многосорбентные трубки. При этом менее сильный сорбент располагается первым по направлению движения пробы, а более сильный — последующим слоем. Менее летучие соединения задерживаются в начальной части трубки, тогда как наиболее летучие компоненты проходят далее и удерживаются более сильным сорбентом. При разработке такой системы необходимо учесть четыре основных параметра: объём проскока наиболее летучего компонента, эффективность термической десорбции, остаточное содержание после десорбции и влияние влажности пробы. [10, 13]

Влажность имеет особое значение, поскольку сильные сорбенты способны одновременно удерживать значительное количество воды. При термической десорбции вода может ухудшать фокусирование аналитов и форму хроматографических пиков. Также вода может затруднить пробоотбор на сорбционные трубки при отрицательных температурах окружающей среды. Поэтому пригодность сорбционной системы нельзя оценивать только на сухих поверочных газовых смесях. [12, 13]

Не менее важен последующий этап термической десорбции. Для ввода компонентов пробы в колонку «узкой полосой» перенос компонентов ЛСС из сорбционной трубки в аналитическую линию хроматографа целесообразно проводить в 2 этапа: [9, 14]

- 1 этап: десорбция с пробоотборной трубки в охлаждаемую ловушку (криофокусировка примесей)

- 2 этап: быстрый нагрев ловушки с переносом компонентов пробы в хроматографическую колонку

Хроматографическое разделение и детектирование.

Сложность газохроматографического анализа ЛСС определяется тем, что указанные вещества существенно различаются по летучести и химической активности. [2, 10]

Наиболее летучими компонентами являются сероводород и карбонилсульфид с температурами кипения около $-60,3$ и $-50,2$ °С соответственно. Для органических соединений серы температуры кипения значительно выше: для этантиола около 35 °С, диметилсульфида — $37-38$ °С, 2-пропантиола — около $52,5$ °С, а для изомерных бутантиолов — приблизительно $64-98$ °С. Таким образом, аналитическая система должна одновременно обеспечивать удерживание высоколетучих ЛСС, разделение компонентов с близкой температурой кипения и время удерживания более тяжелых соединений, соответствующее оптимальной и обоснованной длительности хроматографического анализа. Задача усложняется при совместном присутствии в пробе углеводородных компонентов. [15–17]

Для многокомпонентного определения соединений серы предпочтительны капиллярные колонки. При этом выбор колонки определяется двумя требованиями: необходимо обеспечить достаточное удерживание H_2S и COS и одновременно получить удовлетворительное разделение C_3-C_4 -тиолов. [6, 18, 19]

Для повышения удерживания высоколетучих компонентов применяются толстоплёночные полисилоксановые фазы и колонки с пористым сорбционным слоем. Последние особенно эффективны для лёгких газообразных компонентов, однако требуют проверки активности поверхности по отношению к H_2S и тиолам. Особое значение имеет разделение структурных изомеров. 1-пропантиол и 2-пропантиол имеют одинаковую молекулярную формулу; аналогичная ситуация характерна для изомерных бутантиолов. При сероселективном детектировании такие компоненты могут быть определены отдельно только при достаточном хроматографическом разрешении. [15, 18, 19]

В качестве детектора для соединений серы широко применяется пламенно-фотометрический детектор (ПФД). Его преимущество — высокая селективность по отношению к сере на фоне значительного количества углеводов. Однако для ПФД характерен нелинейный отклик, а совместное элюирование углеводов способно приводить к снижению сигнала соединений серы. Следовательно, применение ПФД предъявляет высокие требования к качеству хроматографического разделения. [19, 20]

Для рассматриваемой задачи представляет интерес газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием. В отличие от ПФД масс-спектрометрический детектор (МСД) позволяет использовать для идентификации не только время удерживания, но и характеристические ионы вещества. Низкомолекулярные соединения серы характеризуются сравнительно простыми масс-спектрами, поэтому одного библиотечного совпадения недостаточно для достоверной идентификации. Для целевого анализа целесообразно использовать режим полной регистрации спектра (Full Scan) на стадии разработки метода и последующий переход к селективной регистрации выбранных ионов при количественном определении (SIM-метод). Идентификация должна учитывать время удерживания, количественный и подтверждающие ионы, а также устойчивость их относительных интенсивностей при наличии углеводородных компонентов. Основные особенности рассматриваемых способов детектирования представлены в таблице 1. [14, 19, 21, 22]

Таблица 1 — Сопоставление способов детектирования летучих соединений серы

Показатель	ПФД	Масс-спектрометрический детектор
------------	-----	----------------------------------

Селективность к соединениям серы	высокая	высокая (в режиме регистрации выбранных ионов)
Идентификация неизвестных компонентов	ограничена	возможна
Влияние углеводородной матрицы	тушение серного сигнала	отсутствует
Требование к разделению изомеров	высокое	не высокое
Количественное определение следовых концентраций	эффективно при оптимальном разделении	эффективно в режиме регистрации выбранных ионов
Основное преимущество	сероселективность	дополнительная идентификационная информация

Закключение. Анализ существующих методов показывает, что основной проблемой многокомпонентного определения летучих соединений серы является не недостаток чувствительности отдельного детектора, а несогласованность стадий пробоотбора, концентрирования, разделения и детектирования. Наиболее летучие H_2S и COS ограничивают допустимый объём сорбционного отбора, тогда как C_3 – C_4 -тиолы предъявляют повышенные требования к эффективности термической десорбции и хроматографическому разделению. Дополнительным фактором являются потери реакционноспособных компонентов на активных поверхностях и влияние влажности. При разработке оптимального методического подхода наиболее обоснована схема активного отбора известного объёма воздуха на сорбционную трубку с последующей двухстадийной термической десорбцией и капиллярным газохроматографическим разделением. [9–14, 19, 21]

На стадии детектирования ПФД используется при необходимости высокой селективности по отношению к сере, при условии отсутствия мешающего влияния углеводородных компонентов газо-воздушной пробы. Масс-спектрометрическое детектирование позволяет повысить достоверность идентификации и контролировать влияние углеводородов. Поэтому дальнейшее совершенствование метода целесообразно направить на экспериментальное

сравнение указанных способов детектирования при одинаковых условиях пробоотбора и хроматографического разделения. [19, 21–23]

Литература

1. ГН 2.2.5.1313-03. Химические факторы производственной среды. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы.
2. S.K. Pandey, K.-H. Kim, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 9, 3020-3029 (2009). DOI: 10.1021/es803272f
3. Определение концентраций загрязняющих веществ в атмосферном воздухе: Сборник методических указаний. Информационно-издательский центр Минздрава России, Москва, 1997. 454 с.
4. ГОСТ 34723-2021. Газ природный. Определение серосодержащих компонентов методом газовой хроматографии.
5. ГОСТ Р 57975.2-2017. Газ нефтяной попутный. Определение состава методом газовой хроматографии. Часть 2. Определение серосодержащих соединений с использованием пламенно-фотометрического детектора.
6. ГОСТ 14920-2024. Газы нефтепереработки и газопереработки. Определение компонентного состава методом газовой хроматографии. Российский институт стандартизации, Москва, 2024.
7. ФР.1.31.2003.00891. Методика количественного химического анализа промышленных выбросов на содержание сероводорода, метилмеркаптана, диметилсульфида и диметилдисульфида методом газовой хроматографии с пламенно-фотометрическим детектированием.
8. МУК 4.1.619-96. Методические указания по газохроматографическому определению меркаптанов (метил-, этил-, пропи-, бутил-меркаптанов) в атмосферном воздухе.
9. ГОСТ Р ИСО 16017-1-2007. Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений сорбционной трубкой с последующей термодесорбцией и капиллярной газовой хроматографией. Часть 1. Отбор проб прокачиванием.

10. A.S. Brown, A.M.H. van der Veen, K. Arrhenius, A. Murugan, L.P. Culleton, P.R. Ziel, J. Li, *TrAC Trends Anal. Chem.*, **64**, 42-52 (2015). DOI: 10.1016/j.trac.2014.08.012
11. M.A.H. Khan, M.E. Whelan, R.C. Rhew, *Talanta*, **88**, 581-586 (2012). DOI: 10.1016/j.talanta.2011.11.038
12. T. Fang, Z. Zhang, Z. Ou, S. Li, Y. Zhang, X. Wang, *Atmosphere*, **16**, 12, Article 1341 (2025). DOI: 10.3390/atmos16121341
13. C. Merlen, M. Verrielle, S. Crunaire, V. Ricard, P. Kaluzny, N. Locoge, *Microchem. J.*, **132**, 143-153 (2017). DOI: 10.1016/j.microc.2017.01.014
14. E. Polvara, D. Morosini, M. Invernizzi, S. Sironi, *Chem. Eng. Trans.*, **95**, 151-156 (2022). DOI: 10.3303/CET2295026
15. А.А. Лурье. *Хроматографические материалы: справочник*. Химия, Москва, 1978. 440 с.
16. Ж. Гишон, К. Гийемен. *Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля. Ч. I*. Мир, Москва, 1991. 582 с.
17. Ю.С. Другов, А.А. Родин. *Газохроматографический анализ загрязненного воздуха: практическое руководство. 7-е изд.*. Лаборатория знаний, Москва, 2024. 531 с.
18. ГОСТ 32918-2014. Нефть. Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов. Стандартинформ, Москва, 2019.
19. ASTM D6228-19. Standard Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Flame Photometric Detection. ASTM International (2019). DOI: 10.1520/D6228-19.
20. K.H. McKelvie, K.B. Thurbide, *Anal. Methods*, **9**, 1097-1104 (2017). DOI: 10.1039/C6AY03017C
21. A.T. Nielsen, S. Jonsson, *Analyst*, **127**, 1045-1049 (2002). DOI: 10.1039/B202985E
22. N. Massimi, E. Polvara, M. Invernizzi, S. Sironi, *Chem. Eng. Trans.*, **112**, 91-96 (2024). DOI: 10.3303/CET24112016

23. ASTM D5504-20. Standard Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Chemiluminescence. ASTM International (2020). DOI: 10.1520/D5504-20.