Magdalena Szlęk, Jadwiga Holewa

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Optymalizacja metody oznaczania zawartości związków siarki występujących w paliwach gazowych

W artykule opisano sposób optymalizacji metody oznaczania zawartości związków siarki w paliwach gazowych. Proces ten obejmował identyfikację szerokiej grupy związków siarki. W tym celu przeprowadzono szereg analiz wzorców jakościowych i ustalono czasy retencji związków siarki mogących występować w paliwach gazowych. W kolejnym etapie opracowano pośrednią metodę kalibracji detektora PFPD. Aby wykonać to zadanie, wyodrębniono dwie grupy związków charakteryzujących się podobną budową: merkaptany oraz siarczki i disiarczki alkilowe, a następnie w poszczególnych grupach sprawdzono możliwość wykorzystania jednej krzywej kalibracyjnej do kalibracji całej grupy związków. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że takie wzorcowanie, po uwzględnieniu liczby atomów siarki w cząsteczce, jest możliwe i może być z powodzeniem stosowane podczas wykonywania rutynowych analiz. Kalibracja pośrednia nie tylko zmniejszy koszty utrzymania metody, ale także znacząco skróci czas przeprowadzanych analiz.

Słowa kluczowe: związki siarki, kalibracja, identyfikacja, wzorcowanie bezpośrednie, wzorcowanie pośrednie.

Optimization of the method for the determination of sulfur compounds present in gaseous fuels

The paper presents the optimization of the method for the determination of sulfur compounds in fuel gases. It involved the identification of a broad group of sulfur compounds. For this purpose, several quantitative standards were analyzed and retention times of sulfur compounds that may be present in the fuel gas were established. In the next stage an indirect method for calibrating the PFPD detector was developed. For this purpose, sulphur compounds having a similar structure were divided into two groups: mercaptans and alkyl sulfides and disulfides. Then for each group the possibility of using one calibration curve for the entire group of compounds was verified. The research found that such calibration, after taking into account the number of sulfur atoms in the molecule is possible and can be successfully used in routine analysis. Indirect calibration will not only reduce costs but also significantly reduce the time of analysis.

Key words: sulfur compounds, calibration, identification, direct calibration, indirect calibration.

Wstęp

Analiza i ocena zawartości związków siarki występujących w paliwach gazowych wykorzystywanych do celów energetycznych jest niezwykle istotna zarówno z punktu widzenia użytkowników tego paliwa, jak i ze względu na aspekt środowiskowy. Siarka obecna w gazach, w różnych formach, naturalnie lub wprowadzana celowo, np. jako nawaniacz, może niekorzystnie wpływać na parametry paliwa gazowego [2, 3]. Związane jest to z toksycznymi właściwościami, jakie związki siarki wykazują w stosunku do organizmów żywych, z korozyjnym oddziaływaniem tych związków na metale, zatruwaniem katalizatorów czy zanieczyszczeniem powietrza tlenkami siarki powstającymi podczas spalania takiego paliwa.

Ze względu na to, że występowanie związków siarki w gazach wpływa negatywnie na tak wiele obszarów, a w wyższych stężeniach może być bardzo niebezpieczne, niezbędne

jest monitorowanie zawartości tych związków w paliwach. W tym celu należy opracować jak najdokładniejszą metodykę badań oraz dokonać jej optymalizacji, polegającej na przygotowaniu odpowiedniej metody wzorcowania, tak aby zminimalizować koszty utrzymania metody oraz skrócić czas niezbędny do prawidłowego wykonania wzorcowania.

Identyfikacja związków siarki występujących w paliwach gazowych metodą GC-PFPD

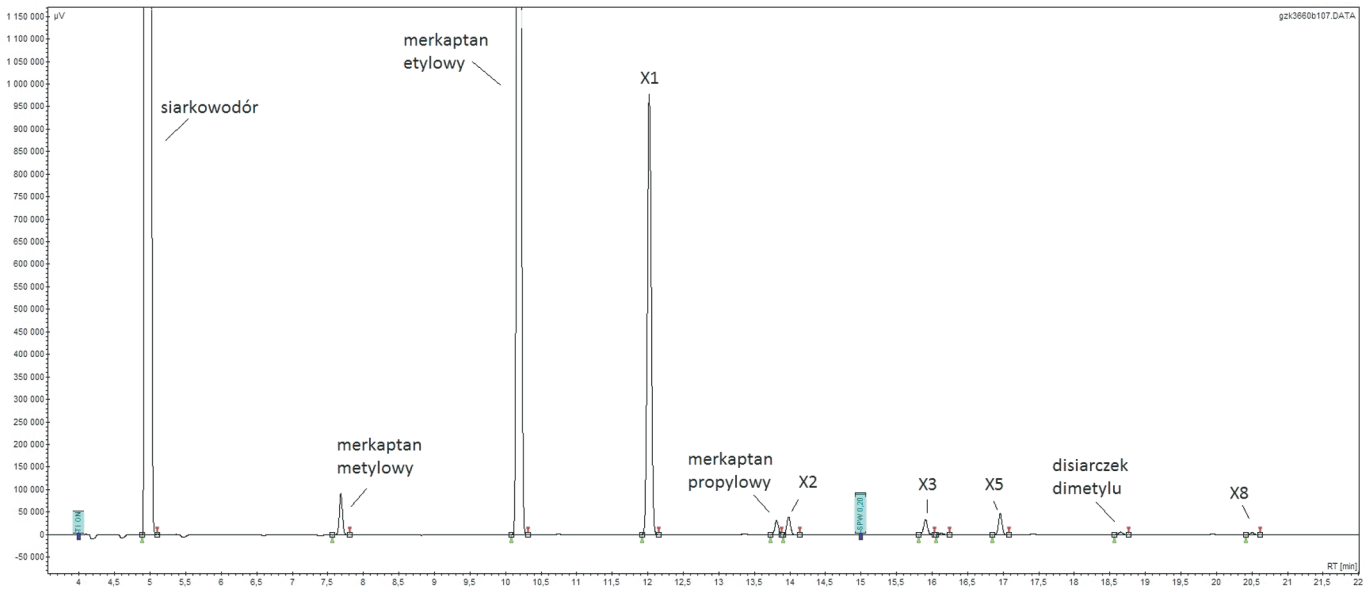
Paliwa gazowe pochodzące z różnych źródeł charakteryzują się nie tylko zróżnicowaną zawartością podstawowych składników, ale także różną zawartością zanieczyszczeń, w tym związków siarki. W biogazie przeważa siarkowodór, natomiast rzadko spotykane są merkaptany, podczas gdy w gazie rafineryjnym to właśnie one stanowią główne zanieczyszczenie. Dotychczas stosowana w Laboratorium Analityki i Fizykochemii Paliw Węglowodorowych INiG – PIB metoda oznaczania związków siarki obejmowała analizę jakościową i ilościową składników, które są najczęściej spotykane w paliwach gazowych, tj. siarkowodoru, merkaptanów: metylowego, etylowego, n-propylowego, tert-butylowego, n-butylowego (bez możliwości identyfikacji ich pozostałych izomerów), siarczku karbonylu, disiarczku węgla oraz siarczku dimetylu i disiarczku dimetylu. Jednak to nie wszystkie związki, które mogą występować w próbkach gazowych. Zakup nowego chromatografu gazowego firmy Bruker (typ 436-GC), wyposażonego w bardzo czuły pulsacyjny detektor PFPD, oraz zamiana kolumny pakowanej wypełnionej Porapakiem QS na kolumnę kapilarną RTX-1 pozwoliły na rozdział i rozpoznanie także innych związków siarki obecnych w gazach, które wcześniej były albo nierozdzielone od swoich izomerów, albo czułość detektora FPD nie pozwalała na ich wykrycie i oznaczenie.

Analiza próbek gazowych pochodzących z różnych źródeł wykazała szereg niezidentyfikowanych pików chromatograficznych, których źródłem były obecne w próbkach związki siarki, a dla których Laboratorium nie posiada certyfikowanych gazowych mieszanin wzorcowych. W zależności od rodzaju próbki na chromatogramach pojawiały się różne niezidentyfikowane związki. Zróżnicowana wielkość pików chromatograficznych wskazywała również, że związki te pojawiają się w różnych ilościach zależnie od rodzaju gazu. Na rysunku 1 przedstawiono przykładowy chromatogram analizy gazu ziemnego, na którym widać, że część składników jest niezidentyfikowana.

Wobec możliwości prowadzenia analiz paliw gazowych pod kątem zawartości związków siarki w szerszym zakresie – nie tylko pod względem oznaczania niższych stężeń, ale także identyfikacji większej liczby związków występujących w gazach – w pierwszym etapie pracy skupiono się na rozpoznaniu wszystkich związków siarki, które mogą być oznaczone z wykorzystaniem nowego aparatu GC-PFPD.

Pierwszym krokiem było określenie i zestawienie czasów retencji, zarówno związków znanych, jak i niezidentyfikowanych. Uzyskane dane przedstawiono w tablicy 1.

Po przeanalizowaniu właściwości fizykochemicznych związków siarki, które do tej pory były identyfikowane oraz tych, które mogą być obecne w paliwach gazowych, wytypowano związki o temperaturze wrzenia nieprzekraczającej 150°C. W próbkach gazowych nie spodziewano się występowania związków charakteryzujących się większą



Rys. 1. Związki siarki występujące w surowym gazie ziemnym

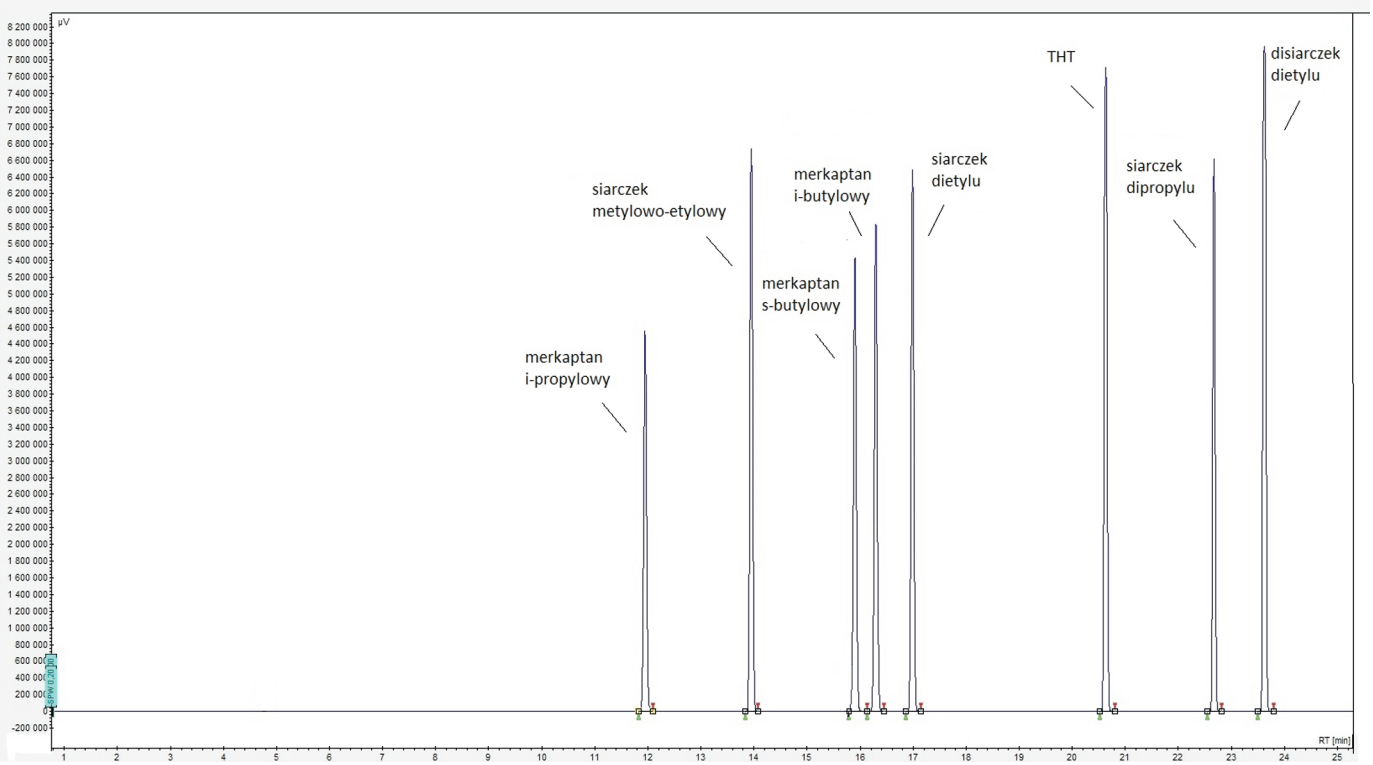
Tablica 1. Czasy retencji zidentyfikowanych i niezidentyfikowanych związków siarki analizowanych z użyciem GC-PFPD

Składnik	Czas retencji [min]
Siarkowodór	5,02
Siarczek karbonylu	5,47
Merkaptan metylowy	7,72
Merkaptan etylowy	10,24
Siarczek dimetylu	10,76
Disiarczek węgla	11,69
X1	12,02
Merkaptan tert-butylowy	13,37
Merkaptan propylowy	13,80
X2	13,98
X3	15,91
X4	16,28
X5	16,97
Merkaptan butylowy	17,37
Disiarczek dimetylu	18,53
X6	19,14
X7	19,97
X8	20,52
X9	21,18
X10	22,45
X11	23,40

Tablica 2. Wytypowane związki siarki mogące występować w paliwach gazowych

Składnik*	Temperatura wrzenia [°]
Siarkowodór	−60,70
Siarczek karbonylu	−50,20
Merkaptan metylowy	6,20
Merkaptan etylowy	35,00
Siarczek dimetylu	37,30
Disiarczek węgla	46,30
Merkaptan i-propylowy	52,56
Merkaptan tert-butylowy	64,22
Siarczek metylowo-etylowy	66,65
Merkaptan propylowy	67,00
Merkaptan s-butylowy	85,00
Merkaptan i-butylowy	88,72
Siarczek dietylu	92,10
Disiarczek metylowo-propylowy	95,50
Merkaptan butylowy	98,46
Disiarczek dimetylu	109,70
Tetrahydrotiofen	115÷124
Siarczek etylowo-propylowy	115÷117
Disiarczek metylowo-etylowy	136÷138
Siarczek dipropylu	142,38
Disiarczek dietylu	152,00

* Kursywą oznaczono związki niezidentyfikowane.



Rys. 2. Chromatogram przedstawiający czasy retencji nowych zidentyfikowanych związków siarki

masą cząsteczkową i wyższą temperaturą wrzenia. W ten sposób utworzono grupę związków, wśród których mogły być te, które należało zidentyfikować. Wytypowane związki wraz z ich temperaturami wrzenia przedstawiono w tablicy 2.

Analiza danych zaprezentowanych w tablicach 1 i 2 pozwala zauważyć, że kolejność wytypowanych związków uszeregowanych według temperatury wrzenia pokrywa się z kolejnością składników uporządkowanych zgodnie z czasem retencji (także pików niezidentyfikowanych). Jednak niezbędnym krokiem do prawidłowego rozpoznania związków było przeprowadzenie analizy chromatograficznej konkretnych składników i określenie ich czasu retencji.

W celu identyfikacji związków siarki mogących występować w analizowanych w Laboratorium próbkach gazowych zakupiono serię ciekłych wzorców związków siarki. Następnie wykonano analizę chromatograficzną mieszaniny ich par, dzięki czemu uzyskano informację na temat czasów retencji. Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono w tablicy 3.

Przeprowadzone badania par wytypowanych związków siarki potwierdziły wcześniejsze przewidywania dotyczące ich czasów retencji. Związki te pojawiają się na chromatogramie zgodnie z temperaturami wrzenia. Na rysunku 2 przedstawiono chromatogram prezentujący kolejność pojawiania się nowych zidentyfikowanych związków siarki. Wykonana identyfikacja tych związków pozwoli na prowadzenie analizy jakościowej następujących związków siarki: siarkowodoru, siarczku karbonylu, siarczku dimetylu, siarczku dietylu, siarczku dipropylu, siarczku metylowo-etylowego, disiarczku węgla, disiarczku dimetylu, disiarczku dietylu, merkaptanu metylowego, merkaptanu etylowego, merkaptanu propylowego, merkaptanu i-propylowego, merkaptanu butylowego, merkaptanu s-butylowego, merkaptanu i-butylowego, merkaptanu tert-butylowego.

Tablica 3. Czasy retencji nowych zidentyfikowanych związków siarki

Składnik	Czas retencji [min]
Merkaptan i-propylowy	12,03
Siarczek metylowo-etylowy	13,98
Merkaptan s-butylowy	15,92
Merkaptan i-butylowy	16,31
Siarczek dietylu	16,98
Disiarczek-metylowo-propylowy	brak wzorca
Tetrahydrotiofen	20,51
Siarczek etylowo-propylowy	brak wzorca
Disiarczek metylowo-etylowy	brak wzorca
Siarczek dipropylu	22,46
Disiarczek dietylu	23,40

Optymalizacja sposobu kalibracji detektora PFPD

Kluczowym etapem analizy zawartości związków siarki obecnych w paliwach gazowych jest dobór odpowiedniego sposobu kalibracji. Kalibracja powinna mieć zastosowanie w rutynowych badaniach prowadzonych w laboratorium. W związku z tym powinna obejmować wszystkie związki siarki, jakie mogą występować w analizowanych próbkach, i cały przewidywany zakres stężeń. Analizowane próbki gazowe mogą zawierać różnorodne związki siarki, w szerokim zakresie stężeń. Skutkuje to tym, że do wykonania kalibracji niezbędne są wieloskładnikowe mieszaniny gazowe.

Do oznaczania zawartości związków siarki zastosowano detektor PFPD. Zasada jego działania jest taka sama jak detektora FPD, jednak dwukomorowy układ w detektorze PFPD pozwala na ograniczenie wpływu matrycy, zmniejszenie szumów, a przez to na obniżenie granicy wykrywalności i zwiększenie czułości metody. Natomiast ze względu na fakt, iż detektor ten charakteryzuje się nieliniową zależnością sygnału od stężenia, kalibracja przeprowadzona w całym zakresie stężeń powinna być oparta na minimum 5, a najlepiej 7 punktach dla każdego z oznaczanych związków. Wykonanie takiej kalibracji, polegającej na bezpośrednim wzorcowaniu każdego z oznaczanych związków, wiąże się z zakupem szeregu wieloskładnikowych mieszanin wzorcowych, które charakteryzują się krótką stabilnością oraz bardzo wysoką ceną, co znacznie podnosi koszty prowadzenia analiz. Dlatego też najrozsądniejsze wydaje się zastosowanie alternatywnej metody wzorcowania, czyli wzorcowania pośredniego.

Spośród wszystkich mogących występować w analizowanych próbkach związków siarki wybrano te o unikatowej budowie cząsteczki, takie jak siarkowodór, siarczek karbonylu czy disiarczek węgla, które zawsze powinny być wzorcowane bezpośrednio. Z pozostałych związków siarki wyodrębniono dwie grupy związków charakteryzujących się zbliżoną budową oraz wykazujących podobne właściwości fizykochemiczne:

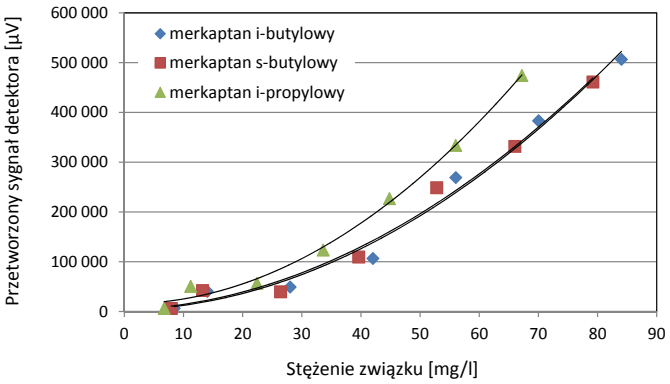
- grupa I – merkaptany,
- grupa II – siarczki i disiarczki alkilowe.

Celem wyznaczenia krzywych wzorcowych dla poszczególnych grup było sprawdzenie możliwości wykorzystania jednej krzywej kalibracyjnej do kalibracji analiz całej grupy związków i określenie ewentualnych współczynników korekcyjnych stosowanych podczas wzorcowania pośredniego. Krzywe kalibracyjne wykonano, wykorzystując ciekłe wzorce związków siarki, które były wykorzystywane do identyfikacji nowych związków.

W celu wyznaczenia krzywych kalibracyjnych sporządzono serię roztworów wzorcowych zawierających związki z obu wytypowanych grup.

Grupa I – merkaptany

Merkaptany, które wcześniej nie były oznaczane w Laboratorium Analityki i Fizykochemii Paliw Węglowodorowych INiG – PIB, to dwa izomery merkaptanu butylowego: merkaptan s-butylowy (2-butanotiol) oraz i-butylowy (2-metylo-1-propanotiol) oraz merkaptan i-propylowy (2-propanotiol). Dla tych trzech merkaptanów sporządzono serię roztworów kalibracyjnych i wykonano ich analizy, a w rezultacie otrzymano krzywe kalibracyjne przedstawione na rysunku 3.



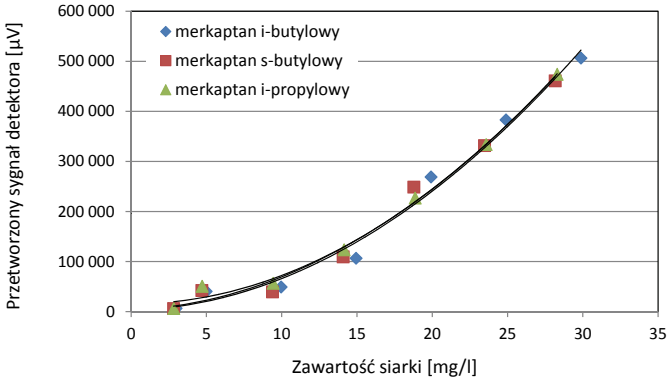
Rys. 3. Krzywe kalibracyjne merkaptanów: s-butylowego, i-butylowego oraz i-propylowego

Zaprezentowane na wykresie dane pokazują, że dwie krzywe bardzo dobrze się pokrywają. Są to krzywe kalibracyjne dwóch izomerów merkaptanu butylowego. Oznacza to, że można bez przeszkód wykonać jedną kalibrację dla wszystkich izomerów danego związku.

Ze względu na podobną budowę wszystkich merkaptanów, ale inną zawartość atomów węgla sygnał detektora będzie w innym stopniu tłumiony w zależności od wielkości cząsteczki. Wyniki badań przedstawione w pracy statutowej pt. *Wpływ sposobu wzorcowania na niepewność wyników analizy związków siarki metodą chromatografii gazowej* wyraźnie pokazują, że im większa zawartość atomów węgla, tym większe tłumienie sygnału detektora, dlatego też cięższe merkaptany charakteryzują się niższym sygnałem analitycznym [1].

Po przeliczeniu stężeń kolejnych kalibratorów na zawartość siarki uzyskane dane naniesiono na wykres, a wyniki przedstawiono na rysunku 4.

Po przeliczeniu stężeń rozpatrywanych merkaptanów w poszczególnych kalibratorach na zawartość siarki wszystkie krzywe kalibracyjne pokryły się. Oznacza to, że wystarczające jest wykonanie krzywej kalibracyjnej dla jednego ze związków z danej grupy. Na jej podstawie można uzyskać ilościowy

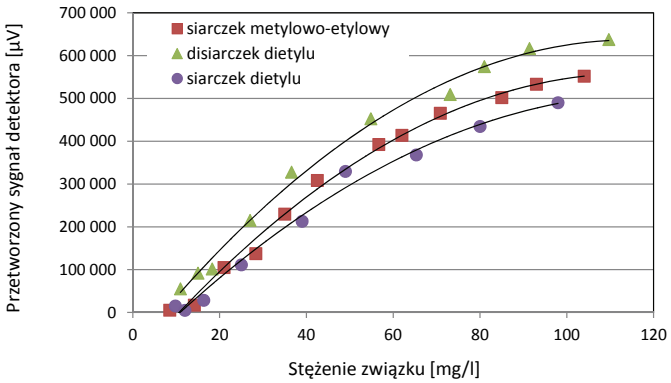


Rys. 4. Krzywe kalibracyjne merkaptanów: s-butylowego, i-butylowego oraz i-propylowego po przeliczeniu na zawartość siarki

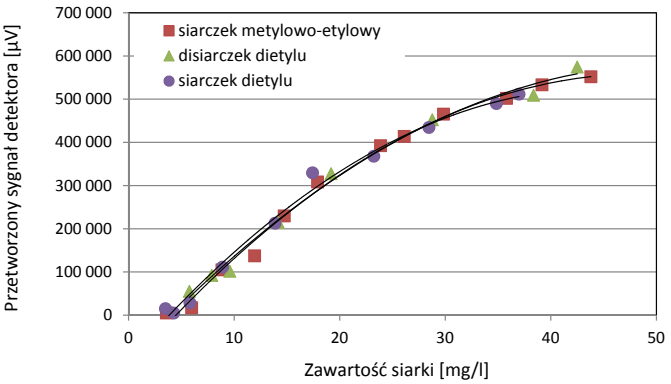
wynik zawartości siarki pochodzącej z danego związku, który można z kolei przeliczyć na stężenie tego związku.

Grupa II – siarczki i disiarczki alkilowe

W przypadku grupy siarczków i disiarczków alkilowych do wykonania kalibracji wykorzystano trzy z nich: siarczek dietylu, siarczek metylowo-etylowy oraz disiarczek dietylu. Podobnie jak w przypadku merkaptanów sporządzono serię roztworów kalibracyjnych, które następnie analizowano przy



Rys. 5. Krzywe kalibracyjne siarczków: metylowo-etylowego, dietylu oraz disiarczku dietylu



Rys. 6. Krzywe kalibracyjne siarczków: metylowo-etylowego, dietylu oraz disiarczku dietylu po przeliczeniu na zawartość siarki

użyciu chromatografu GC-PFPD. W wyniku przeprowadzonych badań uzyskano krzywe kalibracyjne przedstawione na rysunku 5.

Uzyskane krzywe układają się równolegle i nie pokrywają się. Po przeliczeniu stężenia każdego ze związków na zawartość siarki otrzymano krzywe zaprezentowane na rysunku 6.

Analogicznie jak w przypadku merkaptanów, tak i dla grupy siarczków i disiarczków alkilowych krzywe kalibracyjne po przeliczeniu stężeń poszczególnych związków siarki w kalibratorach na zawartość siarki pokryły się. Pozwala to stwierdzić, że wystarczające jest wykonanie krzywej kalibracyjnej dla jednego ze związków z tej grupy. Stężenia pozostałych siarczków i disiarczków mogą być wyliczane z tej krzywej po uwzględnieniu ich mas molowych.

Wnioski

Wykonanie kalibracji obejmującej cały zakres stężeń oraz wszystkie oznaczane związki siarki wiąże się z wieloma utrudnieniami. Wzorcowanie bezpośrednie każdego ze związków wymaga zakupu szeregu wieloskładnikowych mieszanin wzorcowych, które niestety wykazują niską stabilność, a to wiąże się z częstą ich wymianą. Dodatkowo koszty zakupu tego typu mieszanin wzorcowych są bardzo wysokie.

Ze względu na trudności związane z wykonaniem kalibracji opartej na bezpośrednim wzorcowaniu należy poszukać metody alternatywnej, która obniży koszty utrzymania metody oraz będzie kompleksowa i efektywna.

Metodą taką może być wzorcowanie pośrednie, w którym wykorzystuje się krzywą kalibracyjną opartą na jednym ze związków do obliczania wyników dla innych związków. Aby móc zastosować wzorcowanie pośrednie, trzeba jednak określić współczynniki korekcyjne dla każdego ze związków. W przypadku niniejszej pracy wykorzystano jeszcze inne podejście, w którym takie współczynniki nie muszą być wyznaczane. Metoda ta polega na wykonaniu kalibracji jednego ze związków w danej grupie i przeliczeniu stężeń kalibratorów na zawartość siarki. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że takie wzorcowanie może być z powodzeniem wykorzystane dla dwóch analizowanych grup związków siarki: merkaptanów oraz siarczków i disiarczków alkilowych. Wyznaczone krzywe po przeliczeniu stężeń kalibratorów na zawartość siarki pokryły się w przypadku obu grup, co wskazuje, że wystarczające jest wykonanie krzywej dla jednego związku z każdej grupy i stosowanie jej przy ilościowym oznaczaniu pozostałych związków z danej grupy.

Podejście takie nie tylko skraca czas przeprowadzania kalibracji, ale znacząco obniża koszty utrzymania metody. Konieczny w takim wypadku jest zakup serii mieszanek wzorcowych tylko dla jednego wybranego związku z danej grupy, a nie jak w przypadku wzorcowania bezpośredniego dla wszystkich oznaczanych związków.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2015, nr 5, s. 308–313

Artykuł nadesłano do Redakcji 26.11.2015 r. Zatwierdzono do druku 6.02.2015 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Ocena zawartości siarki w paliwach gazowych jako element ochrony środowiska* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0010/GE/14, nr archiwalny: DK-4100-10/14.

Literatura

[1] Holewa J. i in.: *Wpływ sposobu wzorcowania na niepewnosc wynikow analizy zwiazkow siarki metoda chromatografii gazowej*. Praca statutowa INiG Kraków 2009, nr zlecenia 0058/GE/09, nr archiwalny DK-4100-58/09, s. 35–38.

[2] Huszal A.: *Kontrola poziomu nawonienia paliw gazowych.* Nafta-Gaz 2009, nr 2, s. 168–173.

[3] Huszal A.: *Skutecznosc metody absorpcyjnego usuwania THT z nawonionego gazu ziemnego, z zastosowaniem nadtlenku wodoru.* Nafta-Gaz 2012, nr 12, s. 1023–1029.

Magdalena SZLĘK
Specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Ochrony Środowiska.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: *magdalena.szlek@inig.pl*

Mgr Jadwiga HOLEWA
Asystent w Zakładzie Ochrony Środowiska.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: *jadwiga.holewa@inig.pl*