

1. Градуировка хроматографа.

Для расчета массы компонента, введенного в хроматограф при градуировке, согласно п.5.5 ГОСТ 50802, концентрация этого компонента должна быть в мг/м³.

Если в паспорте на ПГС, концентрация серосодержащих соединений (далее ССС) указана в ppm, то необходимо пересчитать в мг/м³. В паспорте на ПГС есть раздел «указания по хранению и эксплуатации», где в п.4 указано как перевести концентрацию компонентов из ppm в мг/м³. В таблице 1 показан пример пересчета согласно п.4 паспорта на ПГС.

Таблица 1

Компонент	Концентрация, ppm	Концентрация, мг/м ³
Сероводород	100	143
Метилмеркаптан	100	204,6
Этилмеркаптан	100	268,4

Формула, по которой ведется расчет массы (в нанограммах) введенного при градуировке вещества:

$$m_{ст} = C_{ст} \cdot V_{ст} \cdot 10^6, \text{ где}$$

$C_{ст}$ – концентрация ССС в ПГС, мг/м³

$V_{ст}$ – объем пробы, введенной с помощью газоплотного шприца в испаритель, м³

10^6 – коэффициент пересчета миллиграммов в нанограммы

Если вводить объем пробы не в м³, а в мл, то в этой формуле появляется дополнительный множитель 10^{-6} , который сокращаясь упрощает формулу до вида: $m_{ст} = C_{ст} \cdot V_{ст}$

Пример расчета:

Вводим 0,5мл пробы с ССС, концентрации которых в таб.1. Получаем:

$$\text{Концентрация сероводорода} = 143 \text{ мг/м}^3 \cdot 0,5 \text{ мл} \cdot 10^6 = 143 \text{ мг/м}^3 \cdot 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot 10^6 = 143 \cdot 0,5 = 71,5 \text{ (нг)}$$

Т.к. 10^{-6} и 10^6 сокращаются, то при расчете количества введенного компонента, можно просто умножить концентрацию этого компонента на объем введенной пробы в мл.

Таким образом,

$$\text{Концентрация метилмеркаптана} = 204,6 \cdot 0,5 = 102,3 \text{ (нг)}$$

$$\text{Концентрация этилмеркаптана} = 268,4 \cdot 0,5 = 134,2 \text{ (нг)}$$

Именно эти числа вносим в таблицу компонентов при градуировке, если вводим 0,5 мл пробы ПГС.

Аналогично рассчитываем массу введенных ССС при дозировании, например 0,2мл пробы, 0,7мл, 1 мл.

Расчётные формулы в ГОСТе и ПО Хромос

При расчёте градуировочной зависимости используется следующая формула $F(S)$ для расчёта массы компонента (см раздел 6.5.9 Руководства пользователя на ПО Хромос формула [5])

$$m_{cm}(S_{cm}) \equiv F_i(S_{cm}) = C_{cm} \cdot \frac{\text{Объём}}{\text{Разведение}}$$

Где *Объём* и *Разведение* — поля в паспорте хроматограммы
 m_{cm} она же F_i — градуировочная зависимость от площади

Если в паспорте хроматограммы объём ввести не в м^3 , а в мл, то множитель 10^6 сокращается, и получается формула, аналогичная требуемой: $m_{ст} = C_{ст} \cdot V_{ст}$
Поле паспорта «Разведение» использовать не будем, запишем в него 1.

Особенность расчёта по ГОСТ 50802 в том, что размерность при градуировке и при расчёте различны. Градуировку мы должны строить в $\text{мг}/\text{м}^3$ или нг, а результат получаем в ррм. В ПО «Хромос» единицы измерения используются лишь для вывода информации в отчёт. В конечном отчёте будут фигурировать ррм.

Поэтому в таблице компонентов, в столбце «Ед. измерения» в качестве единиц измерения нужно поставить ррм.

Два варианта градуировки (по $\text{мг}/\text{м}^3$ или нг)

1. Если известна концентрация компонента в $\text{мг}/\text{м}^3$ и объём градуировочной смеси. В поле паспорта «объём» пробы вводим объём пробы в мл, поле «разведение» 1, в таблицу под хроматограммой, в колонку концентрация вводим концентрацию в $\text{мг}/\text{м}^3$

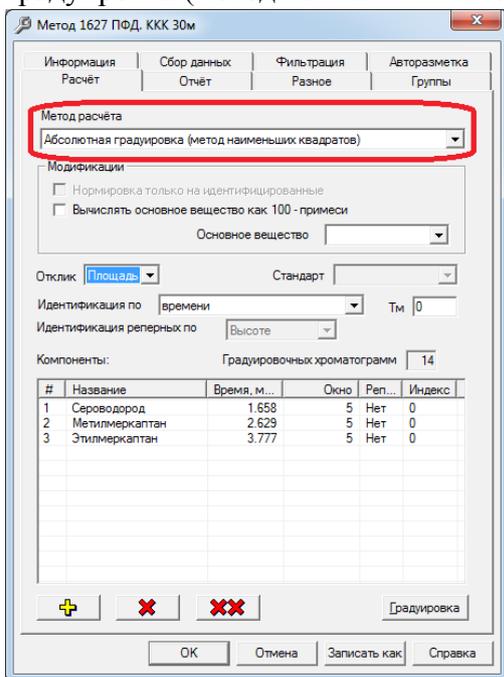
2. Если уже рассчитана масса градуировочного компонента.

В поле паспорта «объём» пробы вводим 1, поле «разведение» 1, в таблицу под хроматограммой, в колонку концентрация вводим массу в нг.

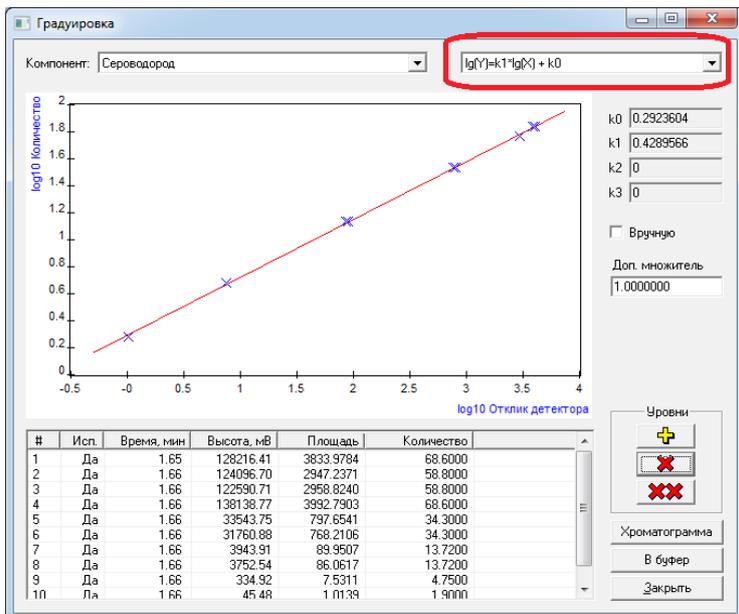
Как правило, используется 2 вариант градуировки.

Настройки в ПО Хромос

При градуировке в ПО «Хромос» необходимо выбрать метод расчета «Абсолютная градуировка (метод наименьших квадратов)»



Также необходимо выбрать для каждого ССС функцию для построения градуировочной зависимости. Выбираем логарифмическую функцию $\lg(Y)=k_1 \cdot \lg(X) + k_0$.



Эту функцию выбираем для **каждого** ССС, т.е в окне «Градуировка» выбираем Метилмеркаптан и устанавливаем для него ту же самую функцию. Повторяем действие для этилмеркаптана.

2. Выполнение измерений

Формулы в ГОСТе и ПО Хромос

Преобразуем формулу из ГОСТа для расчёта неизвестной пробы. Сократим степени, покажем, что в числителе находится как раз градуировочная функция $m_i(S_i)$

$$C_i = \frac{10^{lgm_i}}{10^9 \cdot V \cdot \rho} \cdot 10^6 = \frac{10^{lgm_i}}{10^3 \cdot V \cdot \rho} = \frac{m_i(S_i)}{10^3 \cdot V \cdot \rho}$$

Объём пробы вводится в см³, однако если вводить объём пробы в мкл, то последний множитель 10^3 тоже можно убрать. В итоге получаем:

$$C_i = m_i(S_i) \cdot \frac{1}{V[\text{мкл}] \cdot \rho}$$

Сравним с функцией из раздела 6.5.9 Руководства пользователя на ПО Хромос формула [5].

$$C_i = F_i(S_i) \cdot \frac{\text{Разведение}}{\text{Объём}}$$

Где *Объём* и *Разведение* — поля в паспорте хроматограммы

Для ввода плотности, которая находится в знаменателе формулы будем использовать поле паспорта «Объём», которое тоже находится в знаменателе.

Для ввода объёма будем использовать поле «Разведение» из паспорта, но вводить значение обратное к объёму пробы в мкл (1мкл-вводим 1; 2мкл-вводим 0.5; 5мкл-вводим 0.2), поскольку разведение находится в числителе, а вводимый объём в знаменателе. Этот вариант ввода удобен тем, что не приходится пользоваться калькулятором.

Другие варианты ввода могут быть:

- в поле объём вводим объём в мкл, в поле разведение - величину обратную плотности.
- в поле объём вводим объём умноженное на плотность, в поле паспорта разведение 1

Проведение анализа

Ввести в испаритель пробу нефти.

В паспорт расчётных (не градуировочных) хроматограмм необходимо занести следующие данные:

в графу «объём» занести плотность нефти в г/мл (число вводим, используя вместо запятой точку)

в графу «разведение»

- 1 если объём пробы 1 мкл
- 0.5 если объём вводимой пробы 2 мкл.

Паспорт

АНАЛИЗ: НЕФТЬ_040416_103047
Файл: C:\Users\Public\Documents\Chromos\Data\Нефть\НЕФТЬ_040416_103047.stg
Дата: 04.04.16 10:30:47 Номер 0

ПРОБА: нефть проба №5

Объем: 0.878 Разведение: 1

Дата и время отбора: 4 / 4 / 2016 10 : 30 : 47 Виала: 1 Номер в серии: 2
Пункт отбора: Точка отбора:

МЕТОД: НЕФТЬ
Продолж.: 10.5 мин Градуировочная Шум: 91.281 мВ Дрейф: 6221.7 мВ/ч
Оператор: Детектор: ПФД
Колонка: UV-1 60м x 0.53мм x 5мкм Номер: 0
Диаметр внутренний: 0 мм Длина: 0 м Фракция: 0 мм

Внимание! при градуировке хроматографа **в градуировочных хроматограммах не забывайте** заполнять поля паспорта «Объём» и «Разведение».

После завершения записи хроматограммы и разметки определяемых ССС, в таблице компонентов будет указана концентрация ССС в ppm.