

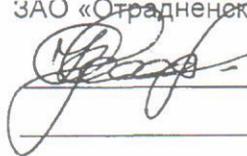
10.
11
проба

Метод 3 } - 10 июля 9
(2-ой) } 11 июля 9

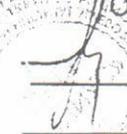
ОАО «ВОЛЖСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ»
(ОАО «ВНИИУС»



ЗЕРЖДАЮ

еральный директор
ЗАО «Отраденский ГПЗз»
 - С.К. Сувернев
_____ 2007 г.

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
ОАО «ВНИИУС»
 А.М. Мазгаров
_____ 2007 г.


**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ГАЗ
УСТАНОВКИ ПО ПРОИЗВОДСТВУ
ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ**

ОБЪЁМНЫЕ ДОЛИ КОМПОНЕНТОВ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

(МВИ ФР.1.31.2005.01506)

Казань
2007

1 Область применения

Настоящий документ (МВИ ОАО «ВНИИУС») устанавливает методику выполнения измерений объёмных долей азота, сероводорода, диоксидов углерода и серы (SO_2) в технологическом газе, получаемом с установки по производству элементарной серы, в диапазоне от 0 до 70,0 %.

2 Требования к погрешности измерений

МВИ обеспечивает выполнение измерений объёмных долей компонентов газа в диапазоне:

От 0 % до 0,10 % с погрешностью	$\pm 0,02$ %
Св. 0,10 -"- 0,30 -"-	-"- $\pm 0,08$ -"-
-"- 0,30 -"- 1,00 -"-	-"- $\pm 0,14$ -"-
-"- 1,00 -"- 3,00 -"-	-"- $\pm 0,43$ -"-
-"- 3,00 -"- 10,00 -"-	-"- $\pm 0,83$ -"-
-"- 10,00 -"- 30,00 -"-	-"- $\pm 1,44$ -"-
-"- 30,00 -"- 50,00 -"-	-"- $\pm 2,76$ -"-
-"- 50,00 -"- 70,00 -"-	-"- $\pm 3,71$ -"-

Нижний предел обнаружения 0,02 %.

3 Средства измерений, оборудование, реактивы и материалы

3.1 Средства измерений и оборудование :

- хроматограф газовый лабораторный с детектором по теплопроводности, обеспечивающий получение результатов в соответствии с настоящей методикой выполнения измерений;

- интегратор или компьютер с программным обеспечением, позволяющим получать графическое изображение хроматограммы, идентификацию пиков, цифровое значение площадей хроматографических пиков, расчёт результатов анализа методом абсолютной градуировки и представление данных;

- машина вычислительная электронная любого типа;

- вакуумный насос масляный любого типа;

- пробоотборник металлический по ГОСТ 14921 вместимостью 400 см³;

- цилиндр 1-100 по ГОСТ 1770;
- лупа измерительная с ценой деления 0,1 мм по ГОСТ 25706;
- линейка измерительная металлическая по ГОСТ 427 с ценой деления 1 мм;
- секундомер типа СДСпр-1 2-го класса;
- шприц газовый с фторопластовым поршнем или стеклянный медицинский вместимостью от 0,5 до 1,0 см³.

3.2. Материалы и реактивы:

- полисорб-2 фракцией 0,100 – 0,250 или 0,160 – 0,315 мм, квалификации ч;
 - полисорб - 1 фракцией 0,100 – 0,250 или 0,160 – 0,315 мм, квалификации ч, модифицированный полиэтиленгликолем (ПЭГ) 40М;
 - колонки из нержавеющей стали длиной 2 и 3 м и внутренним диаметром 3 мм;
 - гелий газообразный очищенный марки А или Б в баллоне ТУ 0271-135-31323949-2005;
 - градуировочная газовая смесь на основе сероводорода или диоксида углерода с объемной долей от 1,0 % до 5,0 % в гелии;
 - градуировочная газовая смесь на основе азота с объемной долей от 30,0 % до 60,0 % в гелии. Допускается использовать в качестве градуировочной смеси осушенный воздух, свободный от углеводородных примесей.
 - вата стеклянная или стеклоткань по ГОСТ 10146;
 - молекулярное сито СаА или NaХ фракцией 0,250 - 0,315 мм;
 - аскарит;
 - натронная известь;
 - калия гидроокись по ГОСТ 24363;
- 3.3 Средства измерений, применяемые при измерениях, должны быть поверены.
- 3.4 Допускается применение других средств измерения и оборудования, метрологические характеристики которых не хуже указанных.

4 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха должна быть в диапазоне от 15 до 25 С;
- относительная влажность воздуха должна быть в диапазоне от 30 до 80 %;
- атмосферное давление должно быть в диапазоне от 630 до 800 мм рт. ст.;
- напряжение переменного тока электрической сети должно быть (220 ± 22) В;

- частота переменного тока электрической сети должна быть (50 ± 1) Гц;
- отсутствие механических воздействий, внешних электрических и магнитных полей, влияющих на работу аппаратуры;
- содержание агрессивных газов и паров, уровень рентгеновского излучения должны быть в пределах санитарных норм.

5 Метод измерений

Сущность метода заключается в хроматографическом разделении газовой смеси на индивидуальные компоненты и их регистрации при помощи детектора по теплопроводности (ДТП).

Обработку выходной хроматографической информации проводят методом абсолютной градуировки с помощью программного обеспечения компьютера или интегратора, или вручную.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

При выполнении измерений объёмной доли компонентов технологического газа соблюдают следующие требования:

- выполнение правил устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением;
- выполнение правил электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019 и инструкций по эксплуатации прибора;
- требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005;
- соответствие помещения лаборатории требованиям пожарной безопасности согласно ГОСТ 12.1.004 и наличие средств пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

7. Требования к квалификации исполнителей

К выполнению измерений методом газовой хроматографии допускаются лица, имеющие высшее или среднее специальное техническое образование и стаж работы на хроматографе не менее 2 лет, знающие эксплуатационную документацию на газовый хроматограф и другую аппаратуру, перечисленную в разделе 3 данной ме-

тодики, имеющие навыки компьютерной обработки и умеющие проводить обработку результатов измерений.

8 Отбор проб

8.1 Отбор проб технологического газа производят согласно руководству по эксплуатации установки и ГОСТ 18917. Для отбора проб используют пробоотборники типа ПГО – 400 по ГОСТ 14921, изготовленные из нержавеющей стали и имеющие боковой отвод, герметизированный резиновой самоуплотняющейся мембраной, или другие пробоотборники, изготовленные из материалов, стойких к воздействию сероводорода и диоксида серы, и выдерживающие нагрев до 200 °С без потери герметичности.

8.2 Температура линии отбора проб должна быть не ниже температуры газов в трубопроводе, чтобы избежать конденсации паров и их десорбции со стенок пробоотборной линии. Линия отбора проб должна быть короткой, теплоизолированной и оборудована приборами контроля давления и температуры газа. Необходимо обеспечить сбросную линию при промывании пробоотборника во время отбора пробы.

8.3 Перед отбором пробы пробоотборник нагревают до 150 °С и продувают воздухом 10 – 15 мин. Для отбора проб с низким избыточным давлением газа предварительно нагретый пробоотборник вакуумируют и герметично закрывают. Во время транспортировки, особенно в зимнее время, пробоотборник должен быть укрыт термоизоляционным «одеялом» в несколько слоев.

Примечание – Для предотвращения попадания в анализируемый образец капельной жидкости на линии отбора пробы перед пробоотборником устанавливают каплеуловитель по ГОСТ 18917, п.п. 3.3.12. – 3.3.13. Положение пробоотборника при отборе пробы вертикальное, направление потока сверху вниз способствует удалению возможного конденсата из пробоотборника потоком газа.

8.4 Пробу маркируют.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Приготовление сорбентов

Для выполнения измерений объемной доли компонентов анализируемого газа можно применять хроматографические колонки с любым сорбентом, обеспечивающим необходимую степень разделения компонентов газовых смесей, которая должна быть не менее 0,8. Степень разделения вычисляют по ГОСТ 17567.

В качестве сорбента при выполнении измерений объемной доли компонентов технологического газа можно использовать полисорб – 2 или полисорб - 1, модифицированный ПЭГ - 40М. Объемную долю азота определяют на колонке с молекулярным ситом.

9.2 Подготовка хроматографических колонок

9.2.1 Чистую, сухую колонку заполняют сорбентом с помощью вакуум-насоса. Для этого один конец колонки закрывают тампоном из стекловолкна (стекловаты) и присоединяют к вакуум - насосу. К другому концу колонки подсоединяют воронку, через которую мелкими порциями при постукивании деревянной палочкой подают сорбент. После заполнения открытый конец колонки закрывают тампоном из стекловаты.

9.2.2 Колонку с сорбентом устанавливают в термостат хроматографа, подают через нее газ-носитель и, не подсоединяя к детектору, кондиционируют, повышая температуру колонки от комнатной до 180 °С со скоростью 2 °С/мин. Колонку выдерживают при температуре 180 °С не менее 4 ч, затем охлаждают, подсоединяют выходной конец к детектору и проверяют герметичность газовой линии. Конец колонки должен входить соответственно в испаритель и детектор до упора.

9.2.3 Колонку, заполненную молекулярным ситом, активируют в токе газа - носителя при температуре от 120 °С до 180 °С в течение 3 ч.

9.3 Подготовка хроматографа

Подключение хроматографа к сети, проверку на герметичность и вывод на референс выполняют согласно руководству по эксплуатации хроматографа.

10 Выполнение измерений

10.1 Включают хроматограф согласно прилагаемой к нему инструкции и устанавливают заданный режим выполнения измерений. После стабилизации нулевой линии на максимально чувствительной шкале прибора приступают к выполнению измерений. Перед выполнением измерений рекомендуется провести холостой пробег.

10.2 Ввод пробы газа в хроматограф выполняют с использованием газового (или медицинского) шприца или обогреваемого крана-дозатора. Пробоотборник с пробой газа должен быть нагрет до температуры, равной или превышающей температуру газа в пробоотборной линии в момент отбора пробы. Для приведения в равновесие

компонентов анализируемого газа пробоотборник выдерживают в сушильном шкафу 50 - 60 мин.

10.3 Необходимо фиксировать давление в пробоотборнике при помощи манометра после транспортировки в лабораторию и подогрева в сушильном шкафу. Наличие избыточного давления в пробоотборнике после транспортировки свидетельствует о гомогенности пробы во время отбора (отсутствие капельной жидкости). Отсутствие избыточного давления в пробоотборнике после транспортировки и резкий рост его после нагрева (в 10 – 20 раз) говорит о непредставительном отборе пробы и попадании в нее капельной жидкости.

10.4 При вводе пробы шприцем его температура должна быть выше 100 °С. Рекомендуется постепенный нагрев шприца до этой температуры вместе с вынутым пробником. Шприц несколько раз промывают анализируемым газом и затем отобранную пробу вводят в испаритель хроматографа. Все работы проводятся в перчатках.

При вводе пробы краном-дозатором пробоотборник устанавливают вертикально на штативе. К выходу крана-дозатора подсоединяют барботер (склянка Дрекслея) с достаточным количеством 10 %-го раствора КОН для создания гидрозатвора. Нижний вентиль пробоотборника соединяют с входом крана-дозатора при помощи накидной гайки и осторожно открывают, чтобы продуть петлю газовой пробой. Петлю продувают десятикратным объемом пробы со скоростью 2 пузырька в сек (определяется по склянке Дрекслея) и закрывают вентиль пробоотборника. Выравнивание давления газа в петле крана-дозатора до атмосферного определяют по прекращению выделения пузырьков в склянке Дрекслея. Пробу газа вводят в колонку и отсоединяют гидрозатвор, чтобы раствор щелочи не попал в хроматограф. При повторении измерений пробоотборник снова нагревают.

10.5 При измерении объёмной доли азота пробу газа в колонку с молекулярным ситом вводят при помощи крана – дозатора.

Примечание — На входе крана – дозатора необходимо установить дополнительный фильтр, заполненный аскаритом или натронной известью, или молекулярным ситом.

10.6 Рабочие условия выполнения измерений

10.6.1 Измерение объёмных долей диоксида серы, сероводорода, диоксида углерода в технологическом газе на колонках с полисорбом – 2 и с полисорбом - 1, модифицированным 1,75 % ПЭГ - 40 М, выполняют при следующих условиях:

	Полисорб - 2	1,75% ПЭГ 40 М на полисорбе -1
длина колонки, м	3	2
диаметр колонки, мм .	3	3
температура термостата колонок, °С	60	60
температура испарителя, °С	150	150
температура детектора, °С	160	160
газ-носитель	гелий	гелий
расход газа - носителя, см ³ /мин	40 ± 5	40 ± 5
скорость диаграммной ленты, мм/ч	240	240
объем пробы, см ³	0,2 – 0,3	0,2 – 0,3

Хроматограмма модельной смеси компонентов технологического газа на колонке с полисорбом – 2 приведена в приложении А на рисунке А.1.

Допускается выполнение измерений в других условиях, если обеспечивается качественное разделение компонентов.

Таблица 10.5.2 Измерение объемной доли азота выполняют на колонке с молекулярным газом при следующих условиях:

длина колонки, м	2
диаметр колонки, мм	3
температура термостата колонок, °С	50 ✓
температура испарителя, °С	150
температура детектора, °С	150
ток детектора, мА	150 – 170
газ – носитель	гелий
расход газа - носителя, см ³ /мин	40 ± 5
объем пробы, см ³	0,2

Образцовая хроматограмма азота и кислорода приведена в приложении А на рисунке А.2.

11 Обработка и оформление результатов

11.1 Качественный состав испытуемого продукта устанавливают по характеристикам удерживания, приведенным в таблицах 1 и 2, или сравнением с типовыми хроматограммами.

Таблица 1 – Относительные характеристики удерживания компонентов

Компоненты	Относительные времена удерживания	
	полисорб-2	полисорб-1+ПЭГ-40М
Азот + кислород	0,00	0,00
Дioxid углерода	1,00	1,00
Сероводород	5,64	5,84
Вода	7,73	8,84
Дioxid серы	15,37	18,77

*Формы пиков SO_2 факт = 5,40 мин
факт = 2,10 мин*

Таблица 2 – Относительные характеристики удерживания компонентов на колонке с молекулярным ситом (газ-носитель – гелий)

Компоненты	Относительные времена удерживания
Кислород	0,00
Азот	1,00

11.2 Объемные доли компонентов в исследуемом газе вычисляют методом абсолютной градуировки по стандартному образцу. Площади пиков измеряются вручную либо с помощью компьютера или интегратора.

Приведенную площадь пика i -го компонента S_i вычисляют по формуле

$$S_i = \mu_{0,5} \cdot h_i \cdot k_i \cdot M, \quad (1)$$

$\mu_{0,5}$ – ширина хроматографического пика, измеренная на половине его высоты;

h_i – высота хроматографического пика, мм;

k_i – объемный поправочный коэффициент чувствительности;

M – масштаб регистратора самописца.

Высоту пика измеряют при помощи линейки с погрешностью измерения не более 0,5 мм. Ширину пика измеряют от внешнего контура линии одной стороны пика до внутреннего контура другой стороны с помощью измерительной лупы с погрешностью не более 0,05 мм.

Объемные поправочные коэффициенты для детектора по теплопроводности приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Объемные поправочные коэффициенты

Компоненты	Коэффициенты
Кислород	2.13
Азот	2.04
Диоксид углерода	1.77
Сероводород	2,24
Вода	2,61
Диоксид серы	1,50

Объемные доли диоксида углерода, сероводорода, диоксида серы и азота X_i , в газе вычисляют по формуле

$$X_i = A \cdot \frac{S_i}{S_A}, \quad (2)$$

A – объемная доля стандарта в градуировочной смеси, %;

S_i – приведенная площадь пика i -го компонента, мм²;

S_A – приведенная площадь пика стандарта на хроматограмме градуировочной смеси, мм².

Наличие на хроматограмме, полученной на колонке с цеолитом, пика кислорода свидетельствует о попадании в пробу газа атмосферного воздуха. Во избежание ошибки при количественном определении состава газа необходимо ввести поправку к площади пика азота. В этом случае истинную площадь пика азота (S'_{N_2}) вычисляют по формуле

$$S'_{N_2} = S_{N_2} - 3,5S_{O_2}, \quad (3) \quad [3,65]$$

каждый 10.11

где S_{N_2} и S_{O_2} приведенные площади пиков азота и кислорода соответственно на хроматограмме, полученной на колонке с цеолитом, мм².

Вычисление проводят до второго десятичного знака. За результат принимают среднее арифметическое двух последовательных измерений, расхождения между результатами не должны превышать нормативов, приведенных в таблице 4.

Результаты измерений оформляют по форме, принятой в лаборатории.

Таблица 4

В соответствии с ГОСТ 17709-77 ✓

Объемная доля, %	Допускаемые расхождения, объемная доля, %, в условиях повторяемости
От 0 до 0,10	0,01
Св. 0,10 -" 0,30	0,06
-" 0,30 -" 1,00	0,10
-" 1,00 -" 3,00	0,31
-" 3,00 -" 10,00	0,59
-" 10,00 -" 30,00	1,03
-" 30,00 -" 50,00	1,97
-" 50,00 -" 70,00	2,65

12 Контроль точности результатов измерений

12.1 Оперативный контроль правильности выполнения измерений объемной доли компонентов в технологическом газе проводят путем сравнения полученных характеристик удерживания с нормированными значениями, приведенными в таблице 4. Отклонение от приведенных характеристик удерживания должно быть не более 1%. Превышение этого показателя указывает на нарушение процедуры хроматографического анализа.

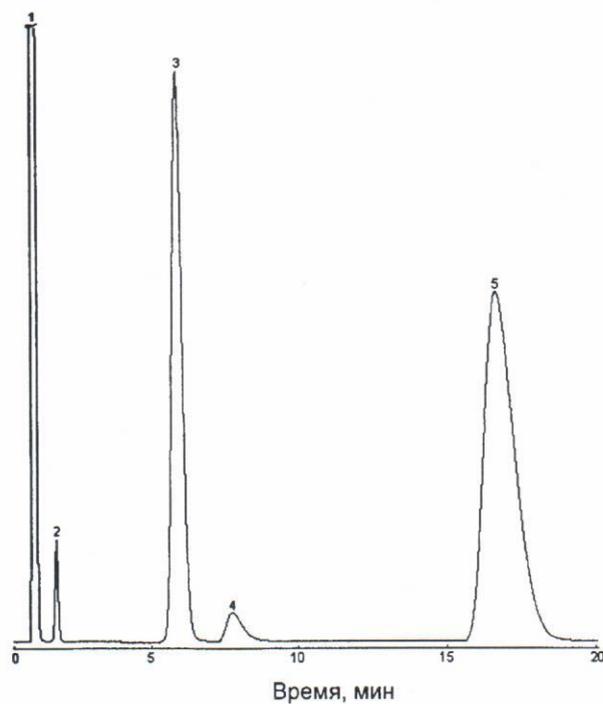
12.2 Оперативный контроль погрешности результатов измерений, выполненных по данной МВИ, осуществляют по оценке повторяемости (сходимости) результатов измерений. Если абсолютное расхождение между результатами двух последовательно выполненных измерений не превышает нормативов, указанных в таблице 4, результаты признаются приемлемыми, и в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов двух измерений. При

правильном использовании метода превышение предела повторяемости может иметь место не чаще 1 раза на 20 анализов.

12.3 Периодический контроль погрешности результатов измерений проводят не реже одного раза в год по стандартным образцам, имеющим аттестованные значения содержаний компонентов, с последующей оценкой погрешностей измерений по ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002. Алгоритм проведения внутреннего контроля точности приведён в РМГ 61 – 2003. Полученные погрешности измерений компонентного состава не должны превышать пределов погрешности МВИ.

Приложение А (обязательное)

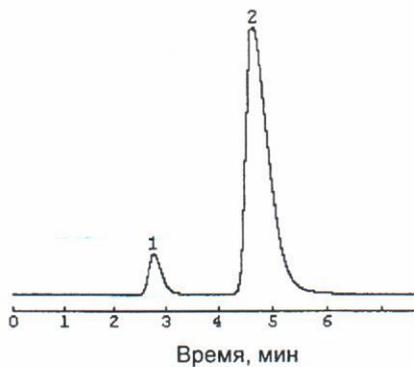
**Хроматограмма модельной смеси компонентов технологического газа
на колонке с полисорбом - 2**



1 – кислород + азот; 2 – диоксид углерода; 3 – сероводород; 4 – вода; 5 – диоксид серы.

Рисунок - А.1

Хроматограмма кислорода и азота на колонке с молекулярным ситом СаА



1 – кислород; 2 – азот.

Рисунок - А.2



**МИНИСТЕРСТВО ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ЭНЕРГЕТИКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
РАСХОДОМЕТРИИ (ФГУП ВНИИР)**

420029, г. Казань, РТ, ул. 2-ая Азинская, 7а
Телефон (8432) 72-70-62 Факс 72-00-32. E-mail: vniiir@mi.ru

**СВИДЕТЕЛЬСТВО № 68806-04
об аттестации МВИ**

выполнения измерений (МВИ) «Объемная доля компонентов. Технологический процесс» в соответствии с ГОСТ Р 8.563 и ГОСТ Р ИСО 5725.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по раз-
личным МВИ и экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней мет-
рологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характери-

Диапазон измерения объемной доли компо- нентов, %	Доверительные границы погрешности, %
от 0 до 0,1	± 0,02
от 0,1 до 0,3	± 0,08
от 0,3 до 1,0	± 0,14
от 1,0 до 3,0	± 0,43
от 3,0 до 10,0	± 0,83
от 10,0 до 30,0	± 1,44
от 30,0 до 50,0	± 2,76
от 50,0 до 70,0	± 3,71

Нижний предел обнаружения - 0,02 % об.

- промежуточные условия прецизионности по ГОСТ Р ИСО 5725 (изменяющиеся факторы при аттестации):

а) оператор;
б) оборудование;

Зам. директора



Немиров М.С.

“ 25 ” августа 2004 г.