



ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ГАЗПРОМ»

Обеспечение единства измерений

**КОНДЕНСАТ ГАЗОВЫЙ СТАБИЛЬНЫЙ,
ШИРОКАЯ ФРАКЦИЯ ЛЕГКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ, СЖИЖЕННЫЕ
УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ГАЗЫ.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ
СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ
ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

СТО Газпром 5.41-2011

Стандарт организации

Москва 2012

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ГАЗПРОМ»

СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ

**КОНДЕНСАТ ГАЗОВЫЙ СТАБИЛЬНЫЙ,
ШИРОКАЯ ФРАКЦИЯ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ,
СЖИЖЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ГАЗЫ.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ
МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

СТО Газпром 5.41-2011

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ГАЗПРОМ»

**Общество с ограниченной ответственностью
«Научно-исследовательский институт природных газов
и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ»**

Общество с ограниченной ответственностью «Газпром экспо»

Москва 2012

Предисловие

- 1 РАЗРАБОТАН Обществом с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ»
- 2 ВНЕСЕН Управлением по переработке газа, газового конденсата, нефти Департамента маркетинга, переработки газа и жидких углеводородов ОАО «Газпром»
- 3 УТВЕРЖДЕН распоряжением ОАО «Газпром» от 27 сентября 2011 г.
И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ № 572
- 4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ
- 5 Методика определения серосодержащих соединений в конденсате газовом стабильном, широкой фракции легких углеводородов, сжиженных углеводородных газов методом газовой хроматографии аттестована Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» (ФГУП «ВНИИМС»), свидетельство об аттестации МВИ от 12 апреля 2011 г. № 01.00225/205-20-11

Содержание

1	Область применения.....	1
2	Нормативные ссылки	1
3	Термины и определения	3
4	Обозначения и сокращения	4
5	Требования к квалификации персонала	5
6	Условия выполнения измерений.....	5
7	Метод измерений.....	5
8	Отбор проб	7
9	Общие условия выполнения хроматографических измерений	11
10	Методика определения серосодержащих соединений в конденсате газовом стабильном, широкой фракции легких углеводородов, сжиженных углеводородных газах методом газовой хроматографии.....	12
10.1	Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы.....	12
10.2	Подготовка к выполнению измерений.....	14
10.3	Градуировка хроматографа	16
10.4	Проведение измерений	20
10.5	Обработка результатов измерений.....	23
10.6	Метрологические характеристики.....	24
10.7	Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории	26
11	Требования безопасности и охраны окружающей среды.....	27
	Библиография	29

Введение

Основанием для разработки настоящего стандарта является Перечень приоритетных научно-технических проблем ОАО «Газпром» на 2006–2010 гг., утвержденный Председателем Правления ОАО «Газпром» А.Б. Миллером (от 11.10.2005 № 01-106), п. 5.2, а также Программа научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ ОАО «Газпром» на 2010 г., утвержденная Председателем Правления ОАО «Газпром» А.Б. Миллером (от 31.12.2009 № 01-144).

Для повышения контроля качества жидкой углеводородной продукции, выпускаемой в дочерних обществах ОАО «Газпром», необходима достоверная информация о содержании примесных компонентов в конденсате газовом стабильном, широкой фракции легких углеводородов, сжиженных углеводородных газах.

Целью разработки настоящего стандарта является создание высокоэффективной методики определения индивидуальных серосодержащих соединений в конденсате газовом стабильном, широкой фракции легких углеводородов, сжиженных углеводородных газах. Определение серосодержащих соединений (сероводорода, серооксида углерода, сероуглерода, индивидуальных меркаптанов C_1-C_4 , диметилсульфида, диметилдисульфида, диэтилсульфида, диэтилдисульфида, тетрагидротиофена и других производных тиофена) в жидкой углеводородной продукции проводится методом газовой хроматографии с использованием хроматографа, оборудованного системой пневматического ввода проб под давлением и пламенно-фотометрическим детектором.

Настоящий стандарт разработан сотрудниками ООО «Газпром ВНИИГАЗ»: д.х.н. А.Б. Волынским, к.х.н. С.А. Арыстанбековой, М.С. Лапиной, Е.А. Мазепой.

СТАНДАРТ ОТКРЫТОГО АКЦИОНЕРНОГО ОБЩЕСТВА «ГАЗПРОМ»

**КОНДЕНСАТ ГАЗОВЫЙ СТАБИЛЬНЫЙ, ШИРОКАЯ ФРАКЦИЯ ЛЕГКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ, СЖИЖЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ГАЗЫ.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ
ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Дата введения – 2012-06-25

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает газохроматографический метод определения массовой доли индивидуальных серосодержащих соединений (сероводорода, серооксида углерода, сероуглерода, индивидуальных меркаптанов C_1-C_4 , диметилсульфида, диметилдисульфида, диэтилсульфида, диэтилдисульфида, тетрагидротиофена и других производных тиофена) в стабильном газовом конденсате (далее – конденсат газовый стабильный), широкой фракции легких углеводородов и сжиженных углеводородных газах.

Диапазон определения массовой доли индивидуальных серосодержащих соединений – от 0,0002 % до 0,5 %.

1.2 Настоящий стандарт предназначен для определения серосодержащих соединений в конденсате газовом стабильном, широкой фракции легких углеводородов и сжиженных углеводородных газах в аналитических (испытательных) лабораториях дочерних обществ и организаций ОАО «Газпром» с целью совершенствования контроля показателей качества жидкой углеводородной продукции.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.0.004-90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.019-2009 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.1.030-81 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Защитное заземление, зануление

ГОСТ 12.4.011-89 Система стандартов безопасности труда. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация

ГОСТ 12.4.021-75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 949-73 Баллоны стальные малого и среднего объема для газов на $P_p \leq 19,6$ МПа (200 кгс/см²). Технические условия

ГОСТ 2517-85 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб

ГОСТ 2603-79 Реактивы. Ацетон. Технические условия

ГОСТ 3022-80 Водород технический. Технические условия

ГОСТ 3900-85 Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности

ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроксид. Технические условия

ГОСТ 4330-76 Реактивы. Кадмий хлористый 2,5-водный. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 7328-2001 Пири. Общие технические условия

ГОСТ 8981-78 Эфиры этиловый и нормальный бутиловый уксусной кислоты технические. Технические условия

ГОСТ 9293-74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 10146-74 Ткани фильтровальные из стеклянных крученых комплексных нитей. Технические условия

ГОСТ 10679-76 Газы углеводородные сжиженные. Метод определения углеводородного состава

ГОСТ 14921-78 Газы углеводородные сжиженные. Методы отбора проб

ГОСТ 17433-80 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности

ГОСТ 18300-87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 22967-90 Шприцы медицинские инъекционные многократного применения.

Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 26703-93 Хроматографы аналитические газовые. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 28656-90 Газы углеводородные сжиженные. Расчетный метод определения плотности и давления насыщенных паров

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 50779.42-99 Статистические методы. Контрольные карты Шухарта

ГОСТ Р 51330.5-99 Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 4. Метод определения температуры самовоспламенения

ГОСТ Р 51330.11-99 Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 12. Классификация смесей газов и паров с воздухом по безопасным экспериментальным максимальным зазорам и минимальным воспламеняющим токам

ГОСТ Р 51350-99 Безопасность электрических контрольно-измерительных приборов и лабораторного оборудования. Часть 1. Общие требования

ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ Р 53521-2009 Переработка природного газа. Термины и определения

СТО Газпром 5.6-2007 Обеспечение единства измерений. Конденсат газовый нестабильный. Определение сероводорода и меркаптанов методом газовой хроматографии

Примечание – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по соответствующим указателям, составленным на 1 января текущего года, и информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться замененным (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины в соответствии с ГОСТ Р 53521:

3.1 стабильный газовый конденсат: Газовый конденсат, получаемый путем очистки нестабильного газового конденсата от примесей и выделения углеводородов C_1-C_4 , отвечающий требованиям соответствующего нормативного документа.

[ГОСТ Р 53521-2009, пункт 9]

3.2 широкая фракция легких углеводородов; ШФЛУ: Углеводородная смесь, состоящая из пропана, бутанов и пентанов с примесями метана, этана, гексанов и более тяжелых компонентов, получаемая в процессе переработки нестабильного газового конденсата и стабилизации нефти.

[ГОСТ Р 53521-2009, пункт 19]

3.3 сжиженные углеводородные газы; СУГ: Сжиженные углеводородные смеси пропана, пропилена, бутанов и бутенов с примесями углеводородных и неуглеводородных компонентов, получаемые путем переработки природного газа и нефти, применяемые в качестве моторного топлива, для коммунально-бытового и промышленного потребления, отвечающие требованиям соответствующего нормативного документа.

[ГОСТ Р 53521-2009, пункт 32]

4 Обозначения и сокращения

4.1 В настоящем стандарте применены следующие обозначения:

R – разрешающая способность хроматографической колонки;

τ – значение времени удерживания компонента, мин;

λ – значение ширины пика компонента, мин;

$X_{i\text{ССС}}$ – массовая доля серосодержащего соединения i , %;

V – объем, см³;

m – масса, г;

ρ – плотность, кг/м³ (г/см³);

σ_r – показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), %;

r – предел повторяемости, %;

$\pm\delta$ – показатель точности (границы относительной погрешности), %.

4.2 В настоящем стандарте применены следующие сокращения:

КГС – конденсат газовый стабильный;

ССС – серосодержащие соединения;

ПФД – пламенно-фотометрический детектор;

КрПТ – кран поршневого типа;

ППТ – пробоотборник поршневого типа;

ГСО – государственный стандартный образец;

ПДК – предельно допустимая концентрация.

5 Требования к квалификации персонала

5.1 Отбор проб производится оператором не ниже третьего квалификационного разряда, изучившим методику отбора проб КГС, ШФЛУ и СУГ и допущенным к выполнению газоопасных работ.

5.2 К выполнению измерений и обработке результатов допускаются лица (инженеры-химики и лаборанты):

- имеющие высшее или среднее профессиональное образование;
- владеющие техникой газохроматографического анализа и процедурами обработки результатов;
- ознакомившиеся с руководством по эксплуатации применяемого хроматографа.

5.3 Сотрудники лаборатории должны знать и выполнять требования настоящего стандарта.

5.4 Ремонт, наладку и подготовку к поверке средств измерений осуществляет приборист не ниже пятого квалификационного разряда.

6 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура воздуха (20 ± 5) °С;
- относительная влажность воздуха от 30 % до 80 %;
- атмосферное давление в диапазоне от 80,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт.ст.);
- напряжение переменного тока $(220 \pm \frac{22}{33})$ В;
- частота переменного тока (50 ± 1) Гц;
- механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля, влияющие на работу аппаратуры, должны отсутствовать;
- содержание агрессивных газов и паров, уровни рентгеновского и гамма-излучения не должны превышать санитарных норм.

7 Метод измерений

7.1 Массовую долю серосодержащих соединений (сероводорода, серооксида углерода, сероуглерода, индивидуальных меркаптанов C_1-C_4 , диметилсульфида, диметилдисульфида, диэтилсульфида, диэтилдисульфида, тетрагидротиофена и других производных тиофена) в КГС, ШФЛУ, СУГ определяют методом газовой хроматографии с использованием хромато-

графа, оборудованного системой пневматического ввода проб под давлением, двумя капиллярными колонками и пламенно-фотометрическим детектором (типовая газовая схема хроматографа приведена на рисунке 1).

7.2 Сущность метода определения ССС в ШФЛУ, СУГ заключается в подаче пробы под давлением в кран поршневого типа, который далее обеспечивает подачу пробы в капиллярную предколонку, соединенную последовательно с основной капиллярной колонкой. После разделения на колонке компоненты пробы регистрируются с помощью ПФД.

7.3 Метод определения ССС в КГС отличается подачей пробы на анализ, которая осуществляется двумя способами: через испаритель или через систему подачи проб под давлением с использованием КрПТ. После разделения на капиллярной колонке компоненты пробы регистрируются с помощью ПФД.

7.4 Анализ проводится в режиме программирования температуры термостата колонок с применением обратной продувки предколонки потоком газа-носителя. Концентрацию ССС рассчитывают методом абсолютной калибровки с использованием газовых либо жидких стандартных образцов. Ввод газовых стандартных образцов осуществляется через испаритель, а жидких – через КрПТ.

Положение крана КрПТ «Отбор» («Обратная продувка»)

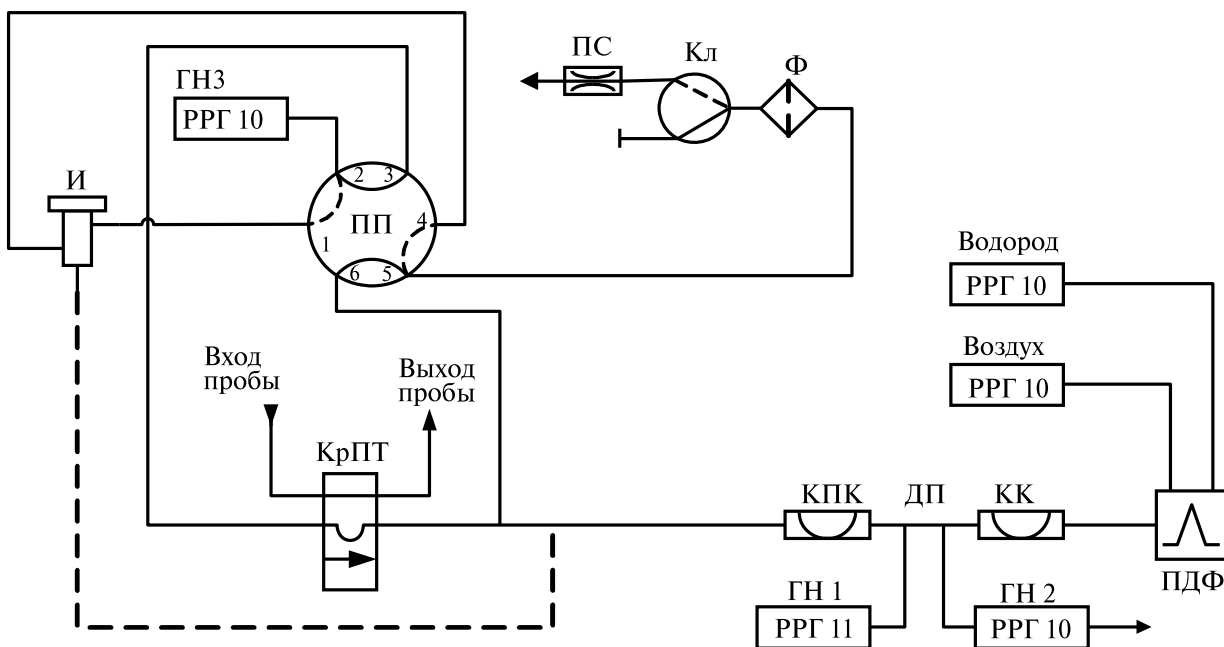
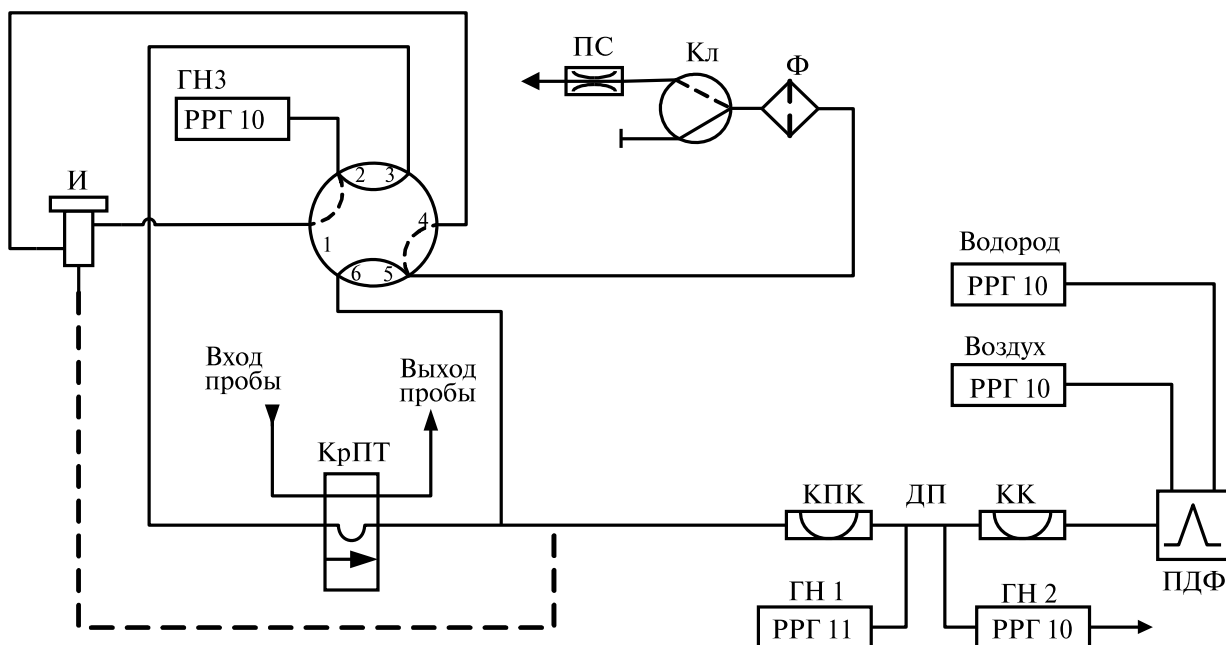


Рисунок 1, лист 1 – Схема газовых потоков хроматографа

Положение крана КрПТ «Анализ»



КрПТ – кран поршневого типа, подающий пробу на капиллярные колонки;
 ПП – переключатель газовых потоков; КПК – капиллярная предколонка;
 КК – основная капиллярная колонка; РРГ 11 – электронный регулятор давления;
 РРГ 10 – электронный регулятор расхода; ГН – газ-носитель;
 Кл – клапан; ДП – делитель потока; ПС – регулируемое пневмосопротивление
 хроматографа; Ф – фильтр; И – испаритель

Рисунок 1, лист 2

8 Отбор проб

8.1 Отбор проб КГС объемом не менее 0,5 дм³ проводят в пробоотборники открытого типа в соответствии с ГОСТ 2517.

8.2 Отбор проб ШФЛУ и СУГ проводят в двухвентильные пробоотборники, конструктивно соответствующие типу ПУ или ПГО, вместимостью от 150 до 400 см³.

8.2.1 Внутренняя поверхность пробоотборников, используемых для отбора серосодержащих проб, должна быть изготовлена из материалов, инертных по отношению к ССС (например, тефлона или титана). Пробоотборники также должны быть испытаны на давление, соответствующее условиям отбора, с учетом возможного нагрева проб в пробоотборниках до 50 °С.

8.2.2 Пробоотборники типа ПУ и ПГО промывают перед первым использованием, после проведения ремонтных работ, в случае получения нетипичных для анализируемых проб

результатов, для очистки от следов предыдущих проб. Для этого их заполняют растворителем (петролейным эфиром или гексаном) через один из вентиляй примерно на половину объема, интенсивно встряхивают в течение 5–10 мин и сливают растворитель через противоположный вентиль. Затем пробоотборник продувают сжатым воздухом или азотом, при этом выпускной вентиль должен быть внизу. Пустой пробоотборник взвешивают; результат взвешивания m_0 , г, записывают с точностью до двух десятичных знаков.

8.2.3 Пробы ШФЛУ и СУГ для анализа отбирают в пробоотборники в соответствии с ГОСТ 14921 (раздел 4 или приложение А).

При отборе проб пробоотборник устанавливают в вертикальное положение. Нижний штуцер пробоотборника герметично присоединяют к пробоотборной линии. При необходимости выходной штуцер пробоотборника герметично присоединяют к дренажной линии для предотвращения загрязнения рабочего пространства парами отбираемой пробы.

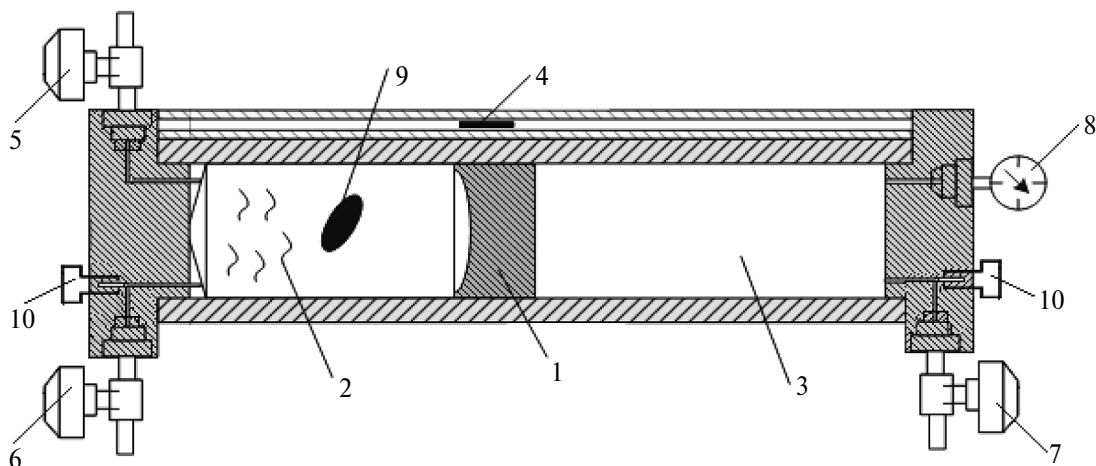
Затем открывают выпускной и впускной вентиля пробоотборника, открывают запорную арматуру пробоотборной линии. После появления из пробоотборника ровной струи жидкости закрывают выпускной, затем впускной вентиля и запорную арматуру источника ШФЛУ или СУГ.

8.2.4 Сразу после отбора из пробоотборника выпускают часть пробы для создания газовой шапки. Для этого пробоотборник с пробой ШФЛУ или СУГ взвешивают; результаты взвешивания записывают с точностью до двух десятичных знаков. По разности с массой пустого пробоотборника определяют массу исходной пробы. Затем рассчитывают массу пробы, которую необходимо слить (20 % отобранной пробы, приблизительно 40 г). Слив части пробы проводят согласно процедуре, приведенной в ГОСТ 14921 (приложение А). Для этого пробоотборник устанавливают вертикально, слегка приоткрывают нижний вентиль, сливают часть пробы и закрывают вентиль. После этого пробоотборник с пробой ШФЛУ или СУГ опять взвешивают, результат записывают с точностью до двух десятичных знаков и по разности определяют массу выпущенной пробы. В случае если она составляет менее 20 % отобранной пробы, процедуру слива части пробы повторяют. Если из пробоотборника слили более 20 % отобранной пробы, то его полностью опорожняют и повторяют процедуру отбора пробы по 8.2.3, 8.2.4.

Если нет возможности проводить взвешивание пробоотборника на месте отбора пробы, то сливают 20 % продукта, основываясь на опыте оператора, с последующим определением массы отобранной пробы путем взвешивания пробоотборника в лаборатории. Этот способ не является предпочтительным.

8.3 Отбор проб ШФЛУ и СУГ в пробоотборники поршневого типа импортного и отечественного производства вместимостью от 150 до 500 см³.

8.3.1 ППТ (см. рисунок 2) представляет собой герметичный контейнер, который разделен внутри поршнем 1 на две отдельные камеры: камеру пробы 2 и камеру газа 3.



- 1 – поршень; 2 – камера пробы; 3 – камера газа; 4 – магнитный датчик (индикатор положения поршня); 5 – входной вентиль камеры пробы; 6 – выходной вентиль камеры пробы; 7 – вентиль газовой камеры; 8 – манометр; 9 – перемешивающее устройство (магнитная мешалка); 10 – предохранительный клапан

Рисунок 2 – Принципиальное устройство пробоотборника поршневого типа

Обе камеры имеют вентили, газовая камера снабжена манометром 8. В камеру пробы 2 через вентиль 5 отбирается проба. Камера газа 3 заполняется инертным газом для обеспечения давления подачи пробы в хроматограф, при этом давление газа контролируется манометром 8. Положение поршня, разделяющего камеры, контролируется по магнитному датчику 4. Перемещение датчика на 1 см соответствует изменению объема камер на 10 см³.

8.3.2 ППТ должны быть выполнены из материала, устойчивого к сероводородной коррозии, и испытаны на давление, соответствующее условиям отбора, с учетом возможного нагрева проб в пробоотборниках до 50 °С.

8.3.3 Степень заполнения ППТ не должна превышать 80 % от общего объема контейнера при температуре отбора 15 °С. При отборе пробы при температуре ниже минус 5 °С степень заполнения ППТ не должна превышать 60 % от общего объема контейнера для компенсации термического расширения пробы при ее возможном нагреве.

8.3.4 ППТ обычно промывают перед первым использованием, после проведения ремонтных работ либо в случае получения нетипичных для анализируемых проб результатов. Для этого ППТ заполняют растворителем (например, гексаном) через входной вентиль 5 с помощью двухвентильного пробоотборника типа ПУ или ПГО, заполненного растворителем.

Один из вентилях проботборника типа ПУ или ПГО соединяют с входным вентилям камеры пробы ППТ, а противоположный – с редуктором, присоединенным к вентилю баллона с инертным газом (гелием). При этом поршень ППТ должен находиться в крайнем левом положении, а вентиль газовой камеры должен быть открыт. Для заполнения ППТ растворителем подают повышенное давление инертного газа на вход проботборника типа ПУ или ПГО с растворителем. Для исключения повреждения ППТ важно, чтобы при выполнении данной операции его поршень *медленно* передвигался в крайнее правое положение. После заполнения ППТ растворителем закрывают входной вентиль камеры пробы ППТ 5 и вентиль газовой камеры 7.

Для удаления растворителя из ППТ вентиль газовой камеры 7 подсоединяют к редуктору, присоединенному к вентилю баллона с инертным газом. При этом проботборник устанавливают в вертикальное положение. Под воздействием повышенного давления газа поршень *медленно* передвигается в крайнее левое положение, выталкивая растворитель из открытого выходного вентиля ППТ. Для удаления остатков растворителя из ППТ его продувают инертным газом.

8.3.5 Отбор проб в проботборник поршневого типа проводят в соответствии с ASTM D 3700-07 [1] следующим образом. Перед началом отбора пробы внутри ППТ следует создать газовую шапку для контроля давления отбираемой пробы. Для этого вентиль 7 (вентиль 5 открыт) соединяют с редуктором, присоединенным к вентилю баллона с инертным газом (гелием), и создают давление в газовой камере ППТ, как минимум на 0,3–1,0 МПа превышающее давление пробы в точке ее отбора.

8.3.6 Для удаления из проботборной линии возможных загрязнений ее продувают отбираемым образцом.

Затем к проботборной линии подсоединяют ППТ; вентили 5, 6 и 7 (см. рисунок 2) должны быть закрыты. Затем открывают вентиль 5, *осторожно* приоткрывают вентиль газовой камеры 7 и медленно выпускают инертный газ из газовой камеры. Когда значение давления в газовой камере начинает приближаться к давлению отбираемой пробы, проба начинает постепенно поступать в ППТ. Степень заполнения ППТ контролируют по магнитному датчику положения поршня 4. После заполнения ППТ (не более 80 % при температуре отбора пробы 15 °С) перекрывают вентили 7 и 5 и отсоединяют проботборник от проботборной линии.

Примечание – В качестве инертного газа для заполнения газовой камеры пробы рекомендуется использовать тот газ, который заведомо не содержится в образце, обычно гелий, азот или аргон.

8.4 Отбор проб СУГ в проботборники сифонного типа проводят в соответствии с ИСО 4257:2001 [2].

8.5 После отбора пробы составляют акт отбора и/или прикрепляют к пробоотборнику этикетку с указанием: наименования пробы и номера пробоотборника (для проб ШФЛУ или СУГ), даты отбора пробы, места отбора, условий отбора (значений температуры и давления), фамилии оператора, отбировавшего пробы.

8.6 Промежуток времени между отбором проб КГС, ШФЛУ и СУГ и их анализом должен быть сведен к минимуму. При использовании пробоотборников, внутренняя поверхность которых инертна по отношению к ССС, интервал между отбором проб и их анализом не должен превышать 30 суток.

9 Общие условия выполнения хроматографических измерений

9.1 Хроматографические измерения должны выполняться при условиях, определенных ГОСТ 26703.

Содержание химических веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать санитарно-гигиенические нормативы по ГОСТ 12.1.005.

9.2 Монтаж электрических и газовых линий и подготовку аппаратуры к измерениям осуществляют согласно требованиям организации-изготовителя.

Линии подачи анализируемого газа должны быть изготовлены из инертных по отношению к определяемым компонентам материалов; предпочтительным материалом является нержавеющая сталь. С целью предохранения поверхностей кранов-дозаторов от повреждений на линии подачи газов должен быть установлен фильтр для улавливания механических примесей.

9.3 Диапазоны измерений применяемых вспомогательных средств измерений (термометра, барометра) должны соответствовать диапазонам допускаемых значений измерений контролируемых параметров окружающей среды.

9.4 Вспомогательные средства измерений применяют в соответствии с требованиями руководства по эксплуатации и безопасности их применения.

9.5 Вспомогательные средства измерений применяют при положительных результатах их поверки, которые подтверждены действующими свидетельствами о поверке и/или клеймением.

9.6 Надежное измерение массовой доли индивидуально определяемых компонентов достигается только при удовлетворительном разрешении всех хроматографических пиков. Разрешение R_{AB} двух соседних пиков идентифицированных ССС рассчитывают по формуле, приведенной в ИСО 6975:1997 [3]:

$$R_{AB} = 2 \cdot \frac{\tau_A - \tau_B}{\lambda_A + \lambda_B}, \quad (1)$$

где τ_A и τ_B – значения времени удерживания компонентов *A* и *B* соответственно, мин;
 λ_A и λ_B – значения ширины пиков *A* и *B* в основании, мин.

10 Методика определения серосодержащих соединений в конденсате газовом стабильном, широкой фракции легких углеводородов, сжиженных углеводородных газах методом газовой хроматографии

10.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

10.1.1 Основные средства измерений и материалы:

- газовый хроматограф, который должен быть оснащен:

а) блоком управления хроматографом;

б) пламенно-фотометрическим детектором, предел детектирования ПФД по сере не более $1 \cdot 10^{-12}$ г/с;

в) испарителем;

г) системой ввода, включающей кран поршневого типа, который позволяет вводить (0,1–0,7) мм³ жидкой углеводородной пробы в хроматограф при давлении до 10 МПа с погрешностью не более 1,5 % отн.;

д) системой водяного охлаждения крана поршневого типа;

е) термостатом, обеспечивающим программируемое регулирование скорости подъема температуры и поддержание заданной температуры с погрешностью не более 0,1 °С во всем интервале рабочих температур;

ж) программным обеспечением для сбора, обработки и хранения хроматографической информации;

- хроматографические капиллярные колонки GS-GasPro из кварцевого стекла длиной 30 и 0,5 м, внутренним диаметром 0,32 мм;

- хроматографические капиллярные колонки HP-Plot Q из кварцевого стекла длиной 30 и 0,5 м, внутренним диаметром 0,53 мм.

П р и м е ч а н и е – Хроматограф, используемый для определения серосодержащих соединений в КГС, может быть оборудован только испарителем.

10.1.2 Средства градуировки:

- ГСО состава газовой смеси – серосодержащие соединения, регистрационный номер 9554-2010 (регистрационный номер 06.01.1314 по МИ 2590-2011 [4]); стандартные образцы должны быть приготовлены в алюминиевых пробоотборниках или пробоотборниках с внутренним покрытием, предотвращающим потери ССС; стандарт-

ные образцы жидких смесей на основе сернистых соединений должны быть приготовлены в ППТ с внутренним покрытием, предотвращающим потери ССС;

- источники микропотока определяемых сернистых соединений, рабочие эталоны первого разряда: регистрационные номера 06.04.007, 06.04.011, 06.04.012, 06.04.020, 06.04.023, 06.04.030, 06.04.031, 06.04.054, 06.04.055, 06.04.059, 06.04.063 по МИ 2590-2008 [4];

- источники микропотока определяемых сернистых соединений, рабочие эталоны первого разряда по ТУ ИБЯЛ. 418319.013-2006 [5];

- источники микропотока определяемых сернистых соединений, эталоны сравнения: регистрационные номера 06.05.011, 06.05.016, 06.05.020, 06.05.035, 06.05.036, 06.05.048, 06.05.055–06.05.058 по МИ 2590-2011 [4].

Примечание – Для градуировки хроматографа допускается применять приборы для приготовления газовых смесей с использованием источников микропотоков ССС – термодиффузионный генератор ТДГ-1, генератор динамических потоков типа ГДП-102, «Микрогаз» или любой другой, характеризующийся относительной погрешностью приготовления смеси $\pm 10\%$.

10.1.3 Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы:

- пробоотборники, конструктивно соответствующие типу ПУ или ПГО, вместимостью от 150 до 400 см³ по ГОСТ 14921;

- ППТ вместимостью от 150 до 500 см³;

- пробоотборники сифонного типа;

- пресс гидравлический;

- газонепроницаемый шприц вместимостью 0,25; 0,5 и 1,0 см³ из стекла и политетрафторэтилена;

- микрошприц типа МШ-10 вместимостью 1; 10 мм³;

- шприц медицинский по ГОСТ 22967;

- вентиль тонкой регулировки расхода газа или натекагель Н-12 по ТУ 3742-004-53373468-2006 [6];

- весы лабораторные по ГОСТ Р 53228 высокого и среднего классов точности с наибольшим пределом взвешивания 0,2 и 5 кг соответственно;

- гири по ГОСТ 7328;

- посуда лабораторная стеклянная по ГОСТ 25336;

- баллон из углеродистой стали марки 150у вместимостью 5,0–10,0 л по ГОСТ 949;

- редуктор высокого давления с рабочим давлением газа 2,7 или 9 МПа;

- гелий очищенный газообразный марки А по ТУ 0271-135-31323949-2005 [7];

- водород по ГОСТ 3022 марки А или водород газообразный высокой чистоты по ТУ 301-07-27-91 [8];

- воздух сжатый класса 0 по ГОСТ 17433;
- азот по ГОСТ 9293;
- натрий хлористый по ГОСТ 4233, «ч.», «х.ч.» или «ч.д.а.»;
- натрия гидроокись по ГОСТ 4328, «х.ч.» или «ч.д.а.»;
- кадмий хлористый 2,5-водный по ГОСТ 4330;
- растворители: гексан по ТУ 6-09-3375-78 [9], «х.ч.», эфир этиловый технический по ГОСТ 8981, «х.ч.», ацетон по ГОСТ 2603, «ч.д.а.» или «ч.»;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709;
- спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300, высший сорт;
- стекловолокно по ГОСТ 10146, промытое гексаном и ацетоном;
- трубка тефлоновая от 0,2 до 10 м, внутренним диаметром от 2 до 4 мм.

Примечания

1 Все газовые линии, а также все части основного и вспомогательного оборудования, контактирующие с серосодержащими соединениями, следует изготавливать из коррозионно-стойких и инертных по отношению к серосодержащим компонентам газовой пробы материалов. Оптимальными материалами для газового тракта, устройства ввода являются тефлон, керамика или стекло; коммутаторы (переключатели и разъемы) следует покрывать слоем золота, олова или висмута. Возможную адсорбцию ССС на газовых подводках можно оценить путем проведения последовательных анализов стабильной газовой смеси, содержащей сероводород и меркаптаны в известной концентрации. При этом постепенное увеличение площадей пиков ССС укажет на наличие в системе адсорбционных процессов.

2 Допускается использование других вспомогательных средств измерений, устройств аналогичного назначения и материалов, технические характеристики которых не уступают указанным. Допускается использование генераторов водорода, воздуха и азота, обеспечивающих получение чистых газов с содержанием основного компонента в соответствии с указанными в 10.1 нормативными документами.

10.2 Подготовка к выполнению измерений

10.2.1 Подготовка хроматографической колонки

Хроматографические колонки могут входить в комплект поставки и устанавливаться непосредственно в хроматограф организацией-изготовителем. Замену хроматографической колонки проводит сервис-инженер или оператор в соответствии с указаниями, приведенными в руководстве по эксплуатации хроматографа.

Капиллярную хроматографическую колонку GS-GasPro устанавливают в термостат хроматографа и, не присоединяя к детектору, кондиционируют ее в потоке газа-носителя (гелия) с расходом от 5 до 10 см³/мин. При этом температуру термостата колонок постепенно (со скоростью от 5 до 10 °С/мин) повышают от комнатной до 250 °С, при которой колонку выдерживают в течение 6–8 ч.

После окончания кондиционирования колонку охлаждают до комнатной температуры, подсоединяют ее выходной конец к детектору и проверяют герметичность газовой линии. За-

тем записывают нулевую линию при условиях, приведенных в таблице 1. При наличии стабильной нулевой линии определяют разрешающую способность капиллярной колонки в соответствии с 9.6. При значении разрешения любых двух соседних пиков идентифицированных ССС не менее 2,5 колонка готова к работе.

Т а б л и ц а 1 – Условия определения индивидуальных серосодержащих соединений

Параметры	Значение
Длина колонки, м	30
Диаметр колонки (внутренний), мм	0,32
Начальная температура термостата колонок (изотерма 1), °С (время выдержки, мин)	60 (2)
Скорость нагрева термостата колонок до изотермы 2, °С/мин	15–20
Промежуточная температура термостата колонок (изотерма 2), °С (время выдержки, мин)	235 (10)
Скорость нагрева термостата колонок до конечной температуры, °С/мин	1–2
Конечная температура термостата колонок, °С	240
Температура испарителя/испарительной камеры крана поршневого типа, °С	150–180
Температура детектора, °С	250
Время обратной продувки предколонки, мин	6
Расход газа-носителя, см ³ /мин	20
Расход водорода, см ³ /мин	120
Расход воздуха, см ³ /мин	50
Деление потока	1:10 (20)
Объем вводимого газового стандартного образца, см ³	0,025–0,7
Объем вводимой жидкой пробы/стандартного образца, мм ³	0,1–0,7
<p>П р и м е ч а н и е – При определении сероводорода в пробах СУГ и ШФЛУ может происходить гашение сигнала сероводорода пропаном. Поэтому для определения сероводорода следует проводить дополнительный анализ с использованием капиллярной колонки HP-Plot Q.</p>	

Вывод хроматографа на рабочий режим осуществляют в соответствии с техническим описанием и инструкцией по эксплуатации, прилагаемой к прибору.

10.2.2 Регенерация хроматографических колонок

Регенерацию колонок проводят:

- при запуске прибора в эксплуатацию;
- превышении в процессе эксплуатации значения уровня шумов нулевой линии, приведенного в методике поверки;
- ухудшении в процессе эксплуатации разделительных характеристик хроматографических колонок.

Регенерацию хроматографических колонок проводят, не снимая их с хроматографа, при тех же условиях, что и их кондиционирование (см. 10.2.1, абзац 2).

10.3 Градуировка хроматографа

10.3.1 Зависимость между площадью сигнала и концентрацией ССС для ПФД является нелинейной (площадь пика пропорциональна массе компонента в степени, близкой или равной двум):

$$S = k \cdot m^n, \quad (2)$$

где S – значение площади сигнала серосодержащего соединения, выраженное в единицах счета;

k – константа (предэкспоненциальный множитель);

m – масса определяемого ССС, нг;

n – показатель степени.

Для линеаризации степенной зависимости применяют логарифмирование уравнения (2):

$$\lg S = \lg k + n \cdot \lg m. \quad (3)$$

10.3.2 Градуировку прибора проводят в режиме программирования температуры термоста колонки при условиях, указанных в таблице 1.

Градуировочный график должен содержать не менее пяти экспериментально полученных точек для различных масс серосодержащих соединений. Варьирование массы ССС достигается путем использования различных стандартных образцов, а также путем варьирования вводимых в хроматограф объемов газового стандартного образца в соответствии с СТО Газпром 5.6 (подпункт 8.3.3). Для охвата всего диапазона массовых концентраций определяемых ССС (см. 10.6.1) оптимальным является построение градуировочной зависимости линейно-кусочного типа. Каждый линейный участок градуировочной зависимости обычно охватывает 1,5–2 порядка массы определяемого компонента пробы. Экстраполяция линейного участка полученной зависимости не должна превышать 10 % в области больших или меньших концентраций.

Для расчета концентрации серосодержащего соединения, которое отсутствует в стандартном образце, следует использовать градуировочную зависимость для ближайшего к нему по составу (соотношение углерод/сера) либо по положению на хроматограмме ССС.

10.3.3 Градуировку хроматографа проводят с использованием газовых либо жидких стандартных образцов, содержащих определяемые ССС.

10.3.3.1 Для проведения градуировки хроматографа с использованием газовых стандартных образцов необходимо переподсоединить предколонку и переключить поток газаносителя с КрПТ на испаритель согласно схеме, указанной на рисунке 1.

Отбор стандартного образца проводят из его потока. Для этого к баллону со стандартным образцом подсоединяют вентиль тонкой регулировки, после которого последовательно устанавливают тройник с резиновой мембраной (для отбора градуировочной смеси), фильтр с молекулярными ситами (установка фильтра не является обязательной) и сосуд с щелочным раствором хлористого кадмия (для химического связывания легких ССС); все газовые подводы выполняют из фторопластовой трубки.

Перед началом градуировки открывают вентиль баллона со стандартным образцом и, приоткрыв вентиль тонкой регулировки, продувают систему отбора. При этом расход газа контролируют визуально на выходе фторопластовой трубки, погруженной в поглотительный раствор. После продувки в течение 30–60 секунд устанавливают постоянный расход газа (из трубки должно выходить по два-три пузырька в секунду).

Далее газонепроницаемым шприцем отбирают через мембрану тройника разный объем стандартного образца (от 0,025 до 0,7 см³) и вводят в хроматограф, повторяя каждый ввод не менее трех раз до получения площадей пиков компонентов, соответствующих повторяемости данного метода (см. 10.6). При этом необходимо, чтобы детектор не был перегружен большими массами серосодержащих соединений, о чем может свидетельствовать появление на хроматограмме отрицательных пиков или инверсия пиков ССС. В последнем случае нужно уменьшить объем вводимой пробы. Значение относительного среднеквадратического отклонения для площадей пиков ССС при построении градуировочной зависимости не должно превышать 8 %.

Массу введенного ССС $m_{ст}$, нг, вычисляют по формуле

$$m_{ст} = X_{ст} \cdot V_{ст} \cdot 10^6, \quad (4)$$

где $X_{ст}$ – массовая концентрация определяемого серосодержащего соединения в градуировочной смеси, мг/м³;

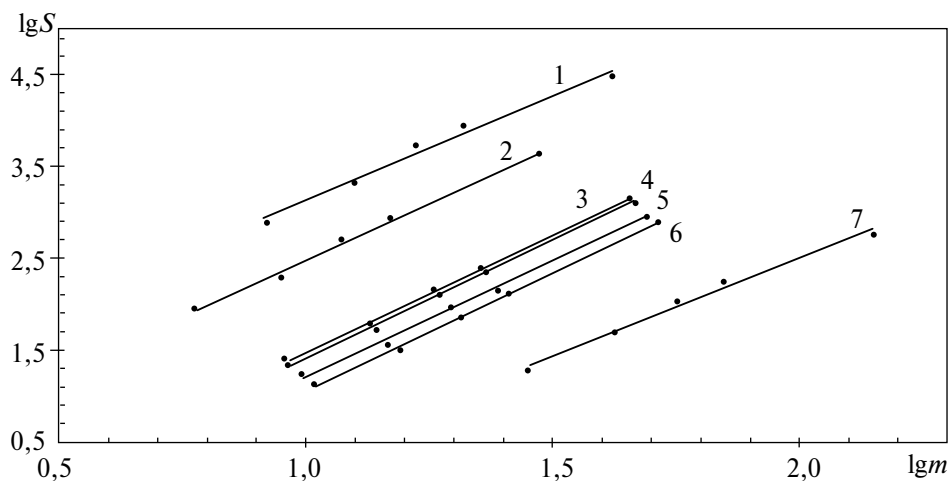
$V_{ст}$ – введенный в хроматограф объем градуировочной смеси, м³;

10^6 – коэффициент пересчета миллиграммов в нанограммы.

После хроматографирования стандартного образца либо стандартных образцов проводят построение градуировочной зависимости (при использовании современного аналитического оборудования эта операция выполняется в полуавтоматическом режиме). Обычно для этого необходимо задать массу определяемого компонента во вводимом в хроматограф объеме стандартного образца для каждой точки градуировочной зависимости, а также форму последней (линейная или линейно-кусочная билогарифмическая зависимость).

Градуировочные зависимости проверяют ежедневно путем анализа одного из стандартных образцов, использованных для построения этих зависимостей. Для этого проводят хро-

матографирование произвольного объема стандартного образца (массы введенных в хроматограф ССС должны находиться в пределах, установленных градуировочной зависимостью). Далее обрабатывают полученную хроматограмму по имеющимся градуировочным зависимостям (при обработке результатов изменяют назначение хроматограммы с «градуировки» на «количественный анализ») и полученные значения масс введенных в хроматограф ССС пересчитывают в их массовые концентрации с использованием зависимости (4). Полученные значения массовых концентраций компонентов в стандартном образце не должны отличаться от паспортных данных более чем на 16 %. Полностью градуировочные зависимости проверяют в случае необходимости (например, при замене хроматографической колонки, детектора, изменении режима работы, изменении чувствительности определения более чем на 15 %), но не реже одного раза в месяц. Типовые градуировочные зависимости приведены на рисунке 3.



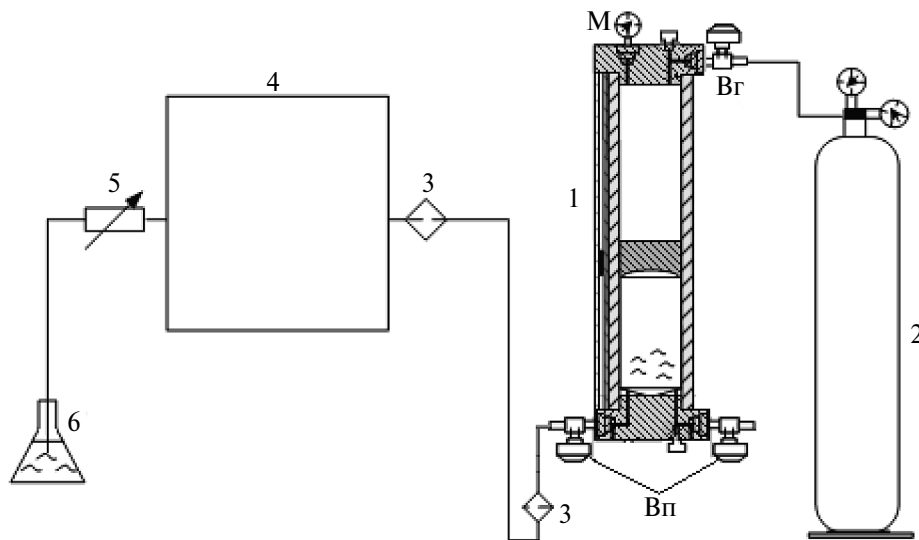
1 – серооксид углерода; 2 – сероводород; 3 – сероуглерод; 4 – метилмеркаптан;
5 – этилмеркаптан; 6 – изопропилмеркаптан; 7 – *n*-пропилмеркаптан

Рисунок 3 – Градуировочные зависимости для определения серосодержащих соединений, полученные с использованием пламенно-фотометрического детектора

10.3.3.2 Градуировку хроматографа с использованием жидких стандартных образцов, приготовленных в пробоотборнике поршневого типа, проводят при условиях, приведенных в таблице 1, следующим образом.

Пробоотборник с градуировочной смесью подсоединяют к хроматографу в соответствии со схемой, приведенной на рисунке 4. Подача стандартного образца из пробоотборника поршневого типа осуществляется путем ее вытеснения с помощью газообразного гелия при давлении, значение которого превышает давление градуировочной смеси при температуре дозирующего устройства (крана поршневого типа КрПТ) в режиме «Отбор» (см. рисунок 1)

минимум на 1379 кПа. Величину давления стандартного образца контролируют по манометру газовой камеры ППТ.



- 1 – пробоотборник поршневого типа; 2 – баллон с инертным газом;
 3 – фильтры (на выходе из ППТ и на входе в хроматограф);
 4 – хроматограф; 5 – пневмосопротивление хроматографа;
 6 – сосуд с щелочным раствором хлористого кадмия;
 Вг – вентиль газовой камеры; Вп – вентили камеры пробы;
 М – манометр пробоотборника поршневого типа

Рисунок 4 – Схема ввода жидкого стандартного образца либо пробы сжиженного углеводородного газа или широкой фракции легких углеводородов в хроматограф из пробоотборника поршневого типа

Затем открывают выходной вентиль камеры пробы и проводят заполнение линии, ведущей к дозирующему устройству (КрПТ), при закрытом регулируемом пневмосопротивлении 5 хроматографа. При этом поддерживают рабочее давление в системе путем поддавливания поршня ППТ инертным газом. Затем осторожно открывают регулируемое пневмосопротивление 5. В результате поток жидкого стандартного образца начинает проходить через дозирующее устройство и сбрасываться в емкость 6 (см. рисунок 4). После установления однофазного потока стандартного образца, не содержащего пузырьков газа, закрывают регулируемое пневмосопротивление и вводят стандартный образец в хроматограф посредством перевода крана-дозатора из положения «Отбор» в положение «Анализ». После этого закрывают выходной вентиль камеры пробы Вп и вентиль газовой камеры Вг, а также баллон с инертным газом 2 (см. рисунок 4).

Построение и проверку градуировочных зависимостей проводят в соответствии с 10.3.3.1.

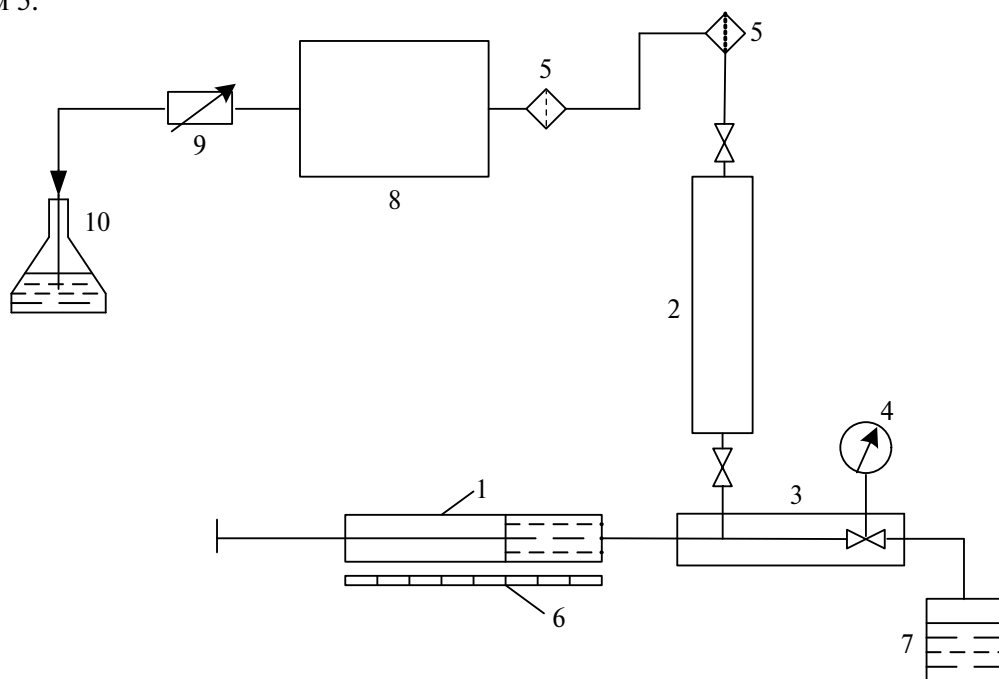
10.4 Проведение измерений

10.4.1 Определение индивидуальных серосодержащих соединений в широкой фракции легких углеводородов, сжиженных углеводородных газах

10.4.1.1 Определение массовой доли ССС в пробах ШФЛУ, СУГ проводят в режиме программирования температуры термостата колонок при условиях, приведенных в таблице 1, с применением обратной продувки предколонки потоком газа-носителя.

Система подачи пробы углеводородной жидкости к хроматографу оснащена двумя фильтрами, которые выполнены из устойчивых к действию агрессивной среды материалов. Один из них устанавливается на выходе пробы из пробоотборника, другой – дополнительный фильтр – перед входом пробы в хроматограф. Отсутствие фильтров может привести к повреждению блоков газового хроматографа.

10.4.1.2 Пробы ШФЛУ или СУГ, отобранные в двухвентильные пробоотборники типа ПУ или ПГО, подают в хроматограф с помощью гидравлического пресса в соответствии с рисунком 5.



1 – гидроцилиндр; 2 – пробоотборник с пробой; 3 – вентиль регулировочный;
4 – цифровой манометр; 5 – фильтры; 6 – линейка; 7 – сосуд с насыщенным раствором хлорида натрия; 8 – хроматограф; 9 – регулируемое пневмосопротивление хроматографа;
10 – емкость с щелочным раствором хлористого кадмия

Рисунок 5 – Схема ввода пробы в хроматограф с использованием гидравлического пресса

Для этого пробоотборник 2 устанавливают в вертикальное положение и присоединяют к гидравлическому прессу. Верхний вентиль пробоотборника 2 соединяют с дозирующим

блоком хроматографа 8. Затем проводят измерение давления в пробоотборнике. Для этого при его закрытом нижнем вентиле прессом создают в линии давление, превышающее давление в точке отбора данной пробы. Создаваемое давление контролируется манометром. Если температура отбора пробы была выше комнатной, то необходимо создать давление, превышающее на 20 % значение давления отбора пробы. Затем открывают нижний ventиль пробоотборника. Если показания манометра после открытия вентиля не изменились или увеличились, то давление в пробоотборнике соответствует условиям отбора. Это означает, что проба находится в жидком однофазном состоянии и пригодна для проведения анализа.

Далее проводят заполнение линии, ведущей к дозирующему устройству (КрПТ), до закрытого регулируемого пневмосопротивления 9.

Для этого в подводящей линии до нижнего вентиля создают избыточное давление $P_{\text{ввода}}$, превышающее на 1–2 МПа значение давления пробы в пробоотборнике. Затем открывают нижний ventиль пробоотборника 2 и одновременно с помощью прессы поддерживают в пробоотборнике давление, равное значению $P_{\text{ввода}}$. После установления указанного давления плавно открывают верхний ventиль пробоотборника и аналогичным образом поддерживают давление $P_{\text{ввода}}$ в линии до регулируемого пневмосопротивления. Затем осторожно открывают регулируемое пневмосопротивление, одновременно поддерживая в линии давление $P_{\text{ввода}}$ с помощью прессы. В результате поток пробы начинает проходить через дозирующее устройство и сбрасываться в емкость 10 (см. рисунок 5). После установления однофазного потока пробы, не содержащего пузырьков газа, закрывают регулируемое пневмосопротивление и вводят пробу в хроматограф посредством перевода крана-дозатора положения «Отбор» в положение «Анализ».

10.4.1.3 Подачу пробы ШФЛУ или СУГ из пробоотборника поршневого типа осуществляют путем ее вытеснения с помощью газообразного гелия (в соответствии с рисунком 4 и процедурой, описанной в 10.3.3.2, при давлении, значение которого превышает давление пробы при температуре КрПТ в режиме «Отбор» минимум на 1379 кПа).

КрПТ оборудован водяным охлаждением. Охлаждение предотвращает нагрев анализируемой пробы во время ее прохождения через КрПТ до температуры выше 40 °С, что обеспечивает сохранение пробы в жидкофазном состоянии. После проведения анализа подводящие линии к хроматографам промывают гексаном и продувают воздухом, гелием или азотом.

На рисунках 6 и 7 приведены типовые хроматограммы серосодержащих соединений в СУГ и ШФЛУ.

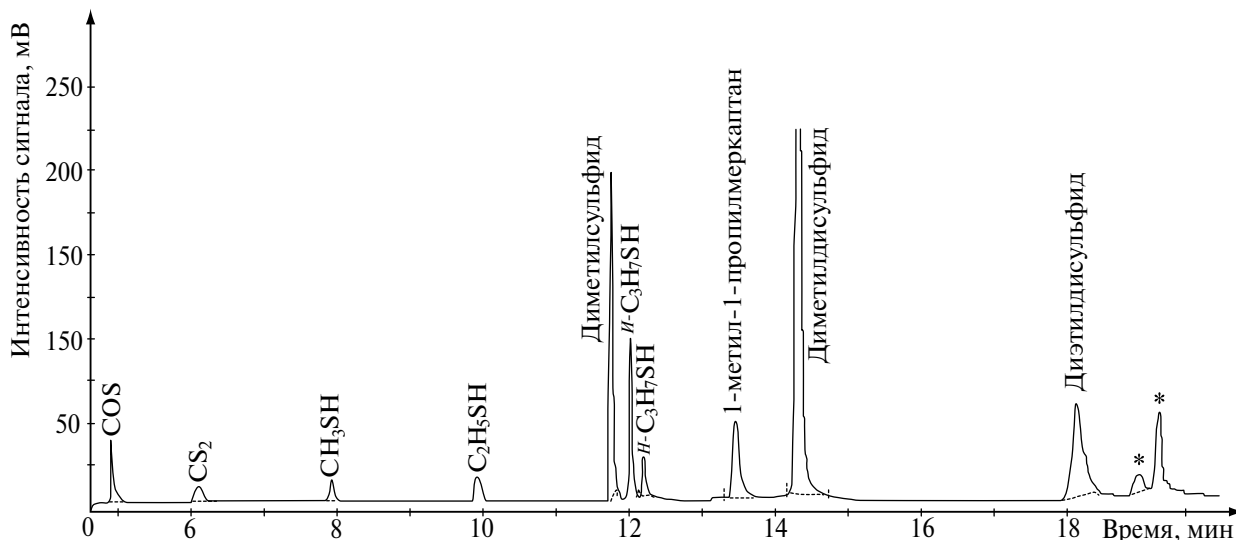


Рисунок 6 – Типовая хроматограмма серосодержащих соединений в сжиженных углеводородных газах (неидентифицированные компоненты обозначены звездочкой)

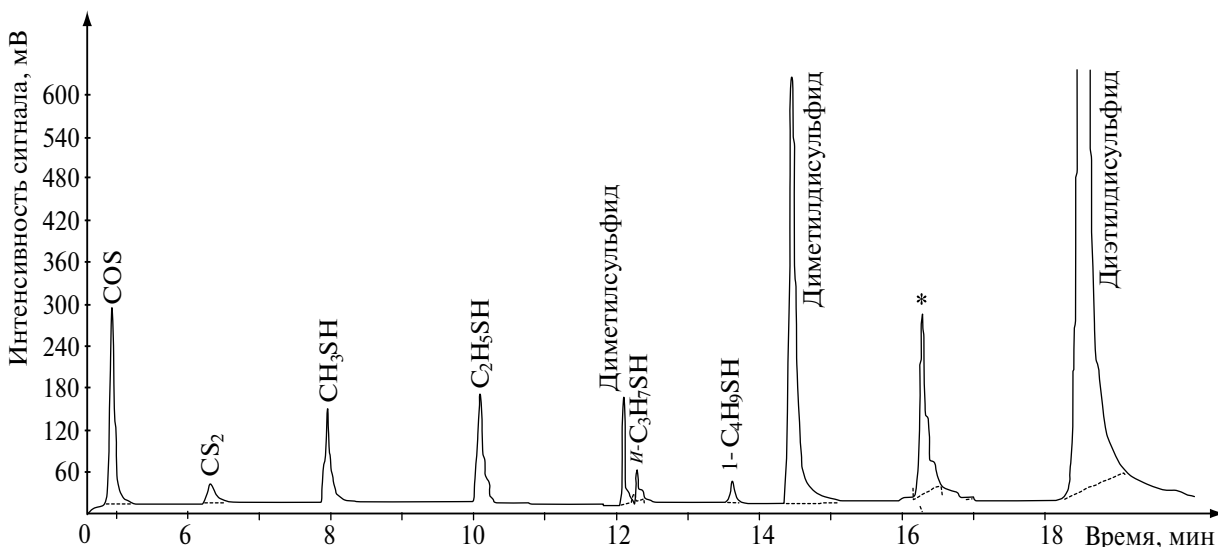


Рисунок 7 – Типовая хроматограмма серосодержащих соединений в широкой фракции легких углеводородов (неидентифицированный компонент обозначен звездочкой)

10.4.2 Определение индивидуальных серосодержащих соединений в конденсате газовом стабильном

Определение массовой доли ССС в пробах КГС проводят в режиме программирования температуры термостата колонок при условиях, приведенных в таблице 1, с применением обратной продувки предколонки потоком газа-носителя.

Основным способом подачи пробы КГС на анализ является ее ввод в испаритель хроматографа. Пробу (от 0,1 до 0,2 мм³) вводят при помощи микрошприца вместимостью 0,5 или 1,0 мм³.

Допускается подавать пробу КГС в хроматограф под давлением с использованием крана поршневого типа. Для перевода хроматографа в такой режим подачи пробы необходимо переподсоединить предколону с испарителя на КрПТ и переключить соответствующим образом поток газа-носителя. В этом случае пробу КГС вводят в линию, ведущую к дозирующему устройству, при помощи шприца вместимостью от 20 до 40 см³. После заполнения линии ввода пробы образцом КГС необходимо осторожно открыть регулируемое пневмосопротивление 9 (см. рисунок 5) и пропустить пробу через КрПТ (объем от 0,1 до 0,7 мм³), который находится в положении «Отбор». Пропустив от 3 до 5 см³ образца, при отсутствии в линии пузырьков газа закрывают пневмосопротивление 9 и вводят пробу в хроматограф посредством перевода КрПТ в положение «Анализ».

На рисунке 8 приведена типовая хроматограмма серосодержащих соединений в КГС.

10.4.3 После проведения анализа подводящие линии к хроматографам промывают гексаном и продувают воздухом, гелием или азотом.

10.5 Обработка результатов измерений

10.5.1 Идентификацию пиков ССС проводят по характеристикам удерживания, полученным при хроматографировании стандартных образцов, а также по типовым хроматограммам.

10.5.2 Массовую долю определяемого индивидуального серосодержащего соединения в КГС, ШФЛУ, СУГ $X_{iССС}$, %, вычисляют по формуле

$$X_{iССС} = \frac{10^{\lg m_i} \cdot 100}{10^9 \cdot V \cdot \rho}, \quad (5)$$

где $\lg m_i$ – величина, найденная по градуировочной зависимости (логарифм массы серосодержащего соединения i в объеме пробы КГС, ШФЛУ или СУГ, введенной в хроматограф);

V – объем введенной пробы КГС, ШФЛУ или СУГ, см³;

ρ – плотность КГС, ШФЛУ или СУГ, г/см³;

10^9 – коэффициент пересчета граммов в наногаммы.

10.5.3 Плотность СУГ, ШФЛУ ρ , кг/м³, определяют по ГОСТ 28656 по их компонентному составу, определенному в соответствии с ГОСТ 10679.

10.5.4 Плотность КГС при 20 °С ρ , кг/м³, определяют по ГОСТ 3900 или в соответствии с ASTM D 4052-09 [10], ASTM D 5002-99 [11].

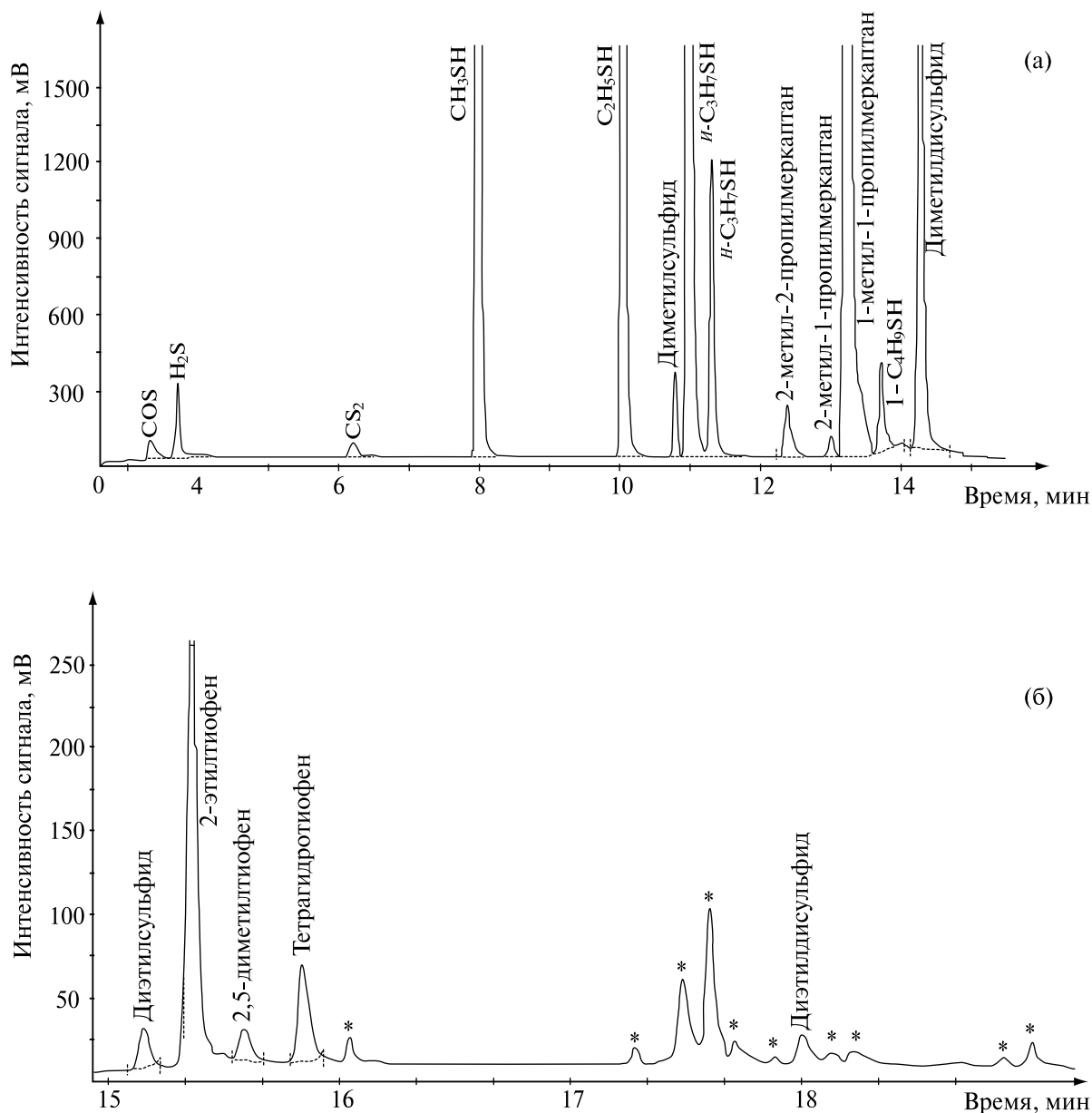


Рисунок 8 – Типовая хроматограмма серосодержащих соединений в конденсате газовом стабильном (разбита на две части (а) и (б); неидентифицированные компоненты обозначены звездочкой)

10.6 Метрологические характеристики

10.6.1 При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значение погрешности (и ее составляющих) результатов измерений не должно превышать значений, приведенных в таблице 2, для соответствующих диапазонов измерений.

Т а б л и ц а 2 – Метрологические характеристики результатов определения массовой доли индивидуальных ССС, %, в конденсате газовом стабильном, широкой фракции легких углеводородов, сжиженных углеводородных газах

Диапазон измерений массовой доли серосодержащих соединений в КГС, ШФЛУ, СУГ $X, \%$	Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm \delta, \%$, при $P = 0,95$	Показатель повторяемости (относительное средне-квадратическое отклонение повторяемости) $\sigma_r, \%$	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) $\sigma_R, \%$	Предел повторяемости $r, \%$, $P = 0,95$, $n = 2$
От 0,00020 до 0,010 включ.	$40 - 1020 \cdot X$	$12 - 612 \cdot X$	$20 - 510 \cdot X$	$33 - 1695 \cdot X$
Св. 0,010 до 0,10 включ.	$31 - 111 \cdot X$	$6,3 - 33 \cdot X$	$15,5 - 55,5 \cdot X$	$17 - 91 \cdot X$
Св. 0,10 до 0,50 включ.	20	3	10	8
<p>П р и м е ч а н и е – Приведенные границы относительной погрешности распространяются на идентифицированные ССС, за исключением диэтилсульфида, диалкилдисульфидов и тетрагидро-тиофена.</p>				

10.6.2 За результат измерений массовой доли серосодержащих соединений в пробе КГС, ШФЛУ или СУГ принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если выполняется условие

$$\frac{2 \cdot |X_{iCCC_1} - X_{iCCC_2}| \cdot 100}{(X_{iCCC_1} + X_{iCCC_2})} \leq r_i, \quad (6)$$

где X_{iCCC_1}, X_{iCCC_2} – результаты параллельных определений массовой доли определяемого серосодержащего соединения i в пробе КГС, ШФЛУ или СУГ, %;

r_i – значение предела повторяемости определяемого серосодержащего соединения i , %, приведенное в таблице 2.

10.6.3 Если условие (6) не выполняется, то проводят еще одно измерение в соответствии с процедурой, изложенной в 10.4. За результат измерений принимают среднее арифметическое значение трех параллельных результатов определений, если выполняется условие

$$\frac{3 \cdot |X_{iCCC_{\max}} - X_{iCCC_{\min}}| \cdot 100}{(X_{iCCC_1} + X_{iCCC_2} + X_{iCCC_3})} \leq CR_{0,95}, \quad (7)$$

где $X_{iCCC_{\max}}, X_{iCCC_{\min}}$ – максимальное и минимальное значения из полученных трех результатов параллельных определений массовой доли определяемого серосодержащего соединения i в пробе КГС, ШФЛУ или СУГ, %;

$CR_{i0,95}$ – значение критического диапазона для уровня вероятности $P = 0,95$ и числа определений n , вычисляемое по формуле

$$CR_{i0,95} = f(n)\sigma_r \quad (8)$$

Для $n = 3$: $CR_{i0,95} = 3,3 \cdot \sigma_{ri}$, где σ_{ri} – показатель повторяемости определения серосодержащего компонента i , %, приведенный в таблице 2.

10.6.4 Если условие (7) не выполняется, то выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с процедурой, изложенной в 10.4.

Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде $\bar{X}_{i\text{icc}} \pm 0,01 \cdot \delta_i \cdot \bar{X}_{i\text{icc}}$ (массовая доля серосодержащего соединения i в КГС, ШФЛУ или СУГ, %, при $P = 0,95$), где $\bar{X}_{i\text{icc}}$ – среднее арифметическое значение результатов n определений, признанных приемлемыми в настоящем подпункте, %; $\pm \delta_i$ – границы относительной погрешности, % (см. таблицу 2).

10.6.5 В случае если содержание массовой доли серосодержащего компонента i ниже нижней или выше верхней границы диапазона измерений, производят следующую запись в лабораторном журнале: «Массовая доля компонента менее (более) _____ %» (здесь указывается граница диапазона измерений серосодержащего компонента i в КГС, ШФЛУ или СУГ).

10.7 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

10.7.1 Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения промежуточной прецизионности (см. 6.2.3) и показателя правильности (см. 6.2.4). Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта в соответствии с ГОСТ Р 50779.42 или другим способом в соответствии с РМГ 76-2004 [12].

10.7.2 Периодичность контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в руководстве по качеству лаборатории. Рекомендуется устанавливать контролируемый период таким образом, чтобы количество результатов контрольных измерений находилось в интервале 20–30.

10.7.3 При неудовлетворительных результатах контроля, например при превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проверяют качество работы оператора.

11 Требования безопасности и охраны окружающей среды

11.1 Углеводороды, входящие в состав КГС, ШФЛУ и СУГ, по ГОСТ 12.1.007 относятся к токсичным веществам класса опасности 4.

11.2 ПДК паров углеводородов в воздухе рабочей зоны установлены в ГОСТ 12.1.005, гигиеническими нормативами ГН 2.2.5.1313-03 [13].

ПДК (в пересчете на углерод) углеводородов алифатических предельных — 900/300 мг/м³ (максимальная разовая/среднесменная), непредельных углеводородов — 300/100 мг/м³ (максимальная разовая/среднесменная).

11.3 Серосодержащие компоненты, входящие в состав КГС, ШФЛУ и СУГ, по ГОСТ 12.1.007 относятся к токсичным веществам классов опасности 2 и 3.

11.4 ПДК сероводорода в воздухе рабочей зоны — 10 мг/м³; сероводорода в смеси с углеводородами C₁–C₅ — 3 мг/м³. ПДК метилмеркаптана в воздухе рабочей зоны — 0,8 мг/м³; этилмеркаптана — 1 мг/м³; дисульфида углерода — 10/3 мг/м³ (максимальная разовая/среднесменная); серооксида углерода — 10 мг/м³.

11.5 Пары КГС, ШФЛУ и СУГ оказывают вредное воздействие на центральную нервную систему, вызывают раздражение кожного покрова, слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей.

11.6 При воздействии углеводородных газов на организм человека наблюдается головная боль, головокружение, сонливость, тошнота, рвота, раздражение глаз и горла. При попадании на кожу сжиженные углеводородные газы могут вызвать обморожение (при легком обморожении — побледнение и покраснение кожи, вплоть до потери чувствительности; при тяжелом обморожении — появление на коже пузырей, омертвление мягких тканей), поэтому следует избегать их контакта с кожей.

11.7 При обморожении в качестве первой помощи необходимо обильно промыть пострадавшие части тела водой; при попадании на слизистую оболочку глаз — обильно промыть глаза теплой водой. В случае отравления следует вынести пострадавшего на свежий воздух, укрыть одеялом или одеждой, поднести к носу пострадавшего вату, смоченную раствором нашатырного спирта, обеспечить обильным питьем.

В случаях опасности для жизни и здоровья потерпевшего после оказания первой помощи вызвать квалифицированную медицинскую помощь.

11.8 СУГ и ШФЛУ образуют с воздухом взрывоопасные смеси при концентрации паров пропана от 2,3 % до 9,5 %, нормального бутана от 1,8 % до 9,1 % (по объему) при давлении 0,1 МПа и температуре от 15 °С до 20 °С. Температура самовоспламенения пропана в воздухе при давлении 0,1 МПа составляет 466 °С, нормального бутана — 405 °С, изобутана — 462 °С.

11.9 Пары КГС также образуют с воздухом взрывоопасные смеси. Область воспламенения паров конденсата в воздухе: нижний предел – 1,4 % по объему, верхний – 9,3 % по объему. Температура вспышки паров конденсата ниже 0 °С, температура самовоспламенения выше 300 °С.

11.10 Категория взрывоопасности КГС, ШФЛУ и СУГ – ПА по ГОСТ Р 51330.11; группа взрывоопасных смесей паров КГС с воздухом – ПА Т2 по ГОСТ Р 51330.5.

11.11 Характеристики всех видов производственной опасности, создающих пожаро- и взрывоопасные ситуации и вызывающих отравление, комплекс технических, технологических и организационных мероприятий, проведение которых должно обеспечить минимальный уровень производственной опасности и оптимальные санитарно-гигиенические условия труда работников, устанавливаются в технологических регламентах на производство и транспортирование жидкой углеводородной продукции.

Требования безопасности должны быть не ниже требований действующих нормативных документов: Федерального закона [14], ГОСТ 12.1.004, ПБ 08-624-03 [15], ПБ 08-622-03 [16], ПБ 12-609-03 [17], ВППБ 01-04-98 [18].

11.12 Работающие с КГС, ШФЛУ и СУГ должны быть обучены правилам безопасности труда в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

11.13 При отборе проб, проведении лабораторных испытаний жидких углеводородных продуктов следует соблюдать правила электробезопасности, изложенные в ГОСТ 12.1.019, ГОСТ 12.1.030 и ГОСТ Р 51350, требования ПБ 08-622-03 [15] и ПБ 03-576-03 [19], а также действующие в дочернем обществе (организации) инструкции по охране труда и/или промышленной безопасности.

К работе на хроматографе приступают только после ознакомления с мерами безопасности, изложенными в соответствующих разделах руководства по эксплуатации применяемого хроматографа.

11.14 Помещения, в которых проводятся работы с КГС, ШФЛУ и СУГ, должны быть обеспечены приточно-вытяжной вентиляцией, отвечающей требованиям ГОСТ 12.4.021.

11.15 Санитарно-гигиенические требования к показателям микроклимата и допустимому содержанию вредных веществ в воздухе рабочей зоны должны соответствовать ГОСТ 12.1.005.

11.16 При работе с КГС, ШФЛУ и СУГ необходимо применять индивидуальные средства защиты согласно ГОСТ 12.4.011.

Библиография

- | | | |
|-----|---|--|
| [1] | Стандарт Американского общества по испытанию материалов
ASTM D 3700-07* | Руководство по отбору проб образцов сжиженных углеводородных газов с использованием пробоотборника поршневого типа
(Standard Practice for Obtaining LPG Samples Using a Floating Piston Cylinder) |
| [2] | Стандарт Международной организации по стандартизации
ИСО 4257:2001
(ISO 4257:2001)* | Газы нефтяные сжиженные. Метод отбора проб (Liquefied Petroleum Gases – Method of Sampling) |
| [3] | Стандарт Международной организации по стандартизации
ИСО 6975:1997
(ISO 6975:1997)* | Газ природный. Расширенный анализ. Метод газовой хроматографии (Natural Gas – Extended Analysis – Gas-Chromatographic Method) |
| [4] | Методическая инструкция
ФГУП «ВНИИМ
им. Д.И. Менделеева»
МИ 2590-2011 | Государственная система обеспечения единства измерений. Эталонные материалы.
Каталог 2011 |
| [5] | Технические условия
ФГУП СПО «АНАЛИТПРИБОР»
ТУ ИБЯЛ. 418319.013-2006 | Источники микропотоков газов и паров.
Рабочие эталоны 1 разряда |
| [6] | Технические условия
ООО «ПГС-Сервис»
ТУ 3742-004-53373468-2006 | Натекатель Н-12. Технические условия |
| [7] | Технические условия
ООО «ВНИИГАЗ»
ТУ 0271-135-31323949-2005 | Гелий газообразный (сжатый). Технические условия |

*С указанными стандартами можно ознакомиться во ФГУП «Стандартинформ».

- | | | |
|------|--|---|
| [8] | Технические условия
ЛПО «Лентехгаз»
ТУ 301-07-27-91 | Водород газообразный высокой чистоты.
Технические условия |
| [9] | Технические условия
ФГУП «ИРЕА»
ТУ 6-09-3375-78 | Гексан «чистый» |
| [10] | Стандарт Американского общества
по испытанию материалов
ASTM D 4052-09* | Стандартный метод контроля плотности,
относительной плотности и плотности в гра-
дусах API жидкостей цифровым плотномером
(Standard Test Method for Density, Relative
Density and API Gravity of Liquids by Digital
Density Meter) |
| [11] | Стандарт Американского общества
по испытанию материалов
ASTM D 5002-99* | Стандартный метод контроля плотности
и относительной плотности сырой нефти
цифровым анализатором плотности (Standard
Test Method for Density and Relative Density
of Crude Oils by Digital Density Analyzer) |
| [12] | Рекомендации по межгосудар-
ственной стандартизации
РМГ 76-2004 | Государственная система обеспечения един-
ства измерений. Внутренний контроль каче-
ства результатов количественного химическо-
го анализа |
| [13] | Гигиенические нормативы
Российской Федерации
ГН 2.2.5.1313-03 | Предельно допустимые концентрации (ПДК)
вредных веществ в воздухе рабочей зоны |
| [14] | Федеральный закон от 22 июля 2008 г. № 123-ФЗ «Технический регламент о требо-
ваниях пожарной безопасности» | |

*С указанными стандартами можно ознакомиться во ФГУП «Стандартинформ».

- | | | |
|------|---|--|
| [15] | Правила безопасности
Госгортехнадзора России
ПБ 08-624-03 | Правила безопасности в нефтяной и газовой
промышленности |
| [16] | Правила безопасности
Госгортехнадзора России
ПБ 08-622-03 | Правила безопасности для газоперерабатыва-
ющих заводов и производств |
| [17] | Правила безопасности
Госгортехнадзора России
ПБ 12-609-03 | Правила безопасности для объектов, исполь-
зующих сжиженные углеводородные газы |
| [18] | Ведомственные правила пожарной
безопасности Минэнерго
Российской Федерации
ВППБ 01-04-98 | Правила пожарной безопасности для пред-
приятий и организаций газовой промышлен-
ности |
| [19] | Правила безопасности
Госгортехнадзора России
ПБ 03-576-03 | Правила устройства и безопасной эксплуата-
ции сосудов, работающих под давлением |

ОКС 75.160.30

Ключевые слова: конденсат газовый стабильный, широкая фракция легких углеводородов, сжиженные углеводородные газы, серосодержащие соединения, газовая хроматография
