ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 56718— 2015

ДИСТИЛЛЯТЫ И КОНДЕНСАТ ГАЗОВЫЙ СТАБИЛЬНЫЙ

Определение серосодержащих соединений методом газовой хроматографии

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Открытым акционерным обществом «Газпром» и Обществом с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий» — Газпром ВНИИГАЗ (ООО «Газпром ВНИИГАЗ»)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 52 «Природный и сжиженные газы»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 18 ноября 2015 г. № 1846-ст

4 В настоящем стандарте учтены основные нормативные положения следующего стандарта: ASTM D 5623—94 (2014) «Стандартный метод определения сернистых соединений в жидких светлых нефтепродуктах методом газовой хроматографии с селективным детектированием серы» [ASTM D 5623—94 (2014) «Standard test method for sulfur compounds in light petroleum liquids by gas chromatography and sulfur selective detection», NEQ]

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

6 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Сентябрь 2019 г.

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, оформление, 2016, 2019

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 2
4 Метод измерений 2
5 Условия выполнения измерений 2
6 Отбор проб 3
7 Метод А. Определение серосодержащих соединений в газовом конденсате с использованием пламенно-фотометрического детектора 3
8 Метод Б. Определение серосодержащих соединений в дистиллятах с использованием хемилюминесцентного детектора 11
Приложение А (справочное) Химические формулы, молярные массы и температуры кипения ряда серосодержащих соединений 19
Библиография 20

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ДИСТИЛЛЯТЫ И КОНДЕНСАТ ГАЗОВЫЙ СТАБИЛЬНЫЙ

Определение серосодержащих соединений методом газовой хроматографии

Distillates and stable gas condensate. Determination of sulfur compounds by gas chromatography method

Дата введения — 2016—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает определение массовой доли индивидуальных легко- и среднелетучих серосодержащих соединений (ССС) методом газовой хроматографии. Метод А предназначен для определения массовой доли легко- и среднелетучих ССС в стабильном газовом конденсате (СГК) с использованием пламенно-фотометрического детектора (ПФД). Метод Б предназначен для определения массовой доли легко- и среднелетучих ССС в дистиллятах с температурой кипения не выше 230 °С с использованием хемилюминесцентного детектора (ХЛД).

Метод А также можно использовать для определения сероводорода, сероокиса углерода, метил- и этилмеркаптанов в дистиллятах.

Диапазон определения массовой доли индивидуальных ССС — от 0,00010 % до 0,5 % (метод А) и от 0,00010 % до 0,10 % (метод Б). При необходимости методы А и Б можно использовать для определения более высоких значений массовой доли ССС в пробах после их разбавления в 2—5 раз бессернистым растворителем (например, изооктаном или гексаном).

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 1770 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2517 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб

ГОСТ 2603 Реактивы. Ацетон. Технические условия

ГОСТ 3022 Водород технический. Технические условия

ГОСТ 3900 Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности

ГОСТ 4095 Изооктан технический. Технические условия

ГОСТ 4328 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

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

ГОСТ 5789 Реактивы. Толуол. Технические условия

ГОСТ 6709 Вода дистиллированная. Технические условия

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

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

ГОСТ 29169 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 31873 Нефть и нефтепродукты. Методы ручного отбора проб

ГОСТ ISO 7886-1 Шприцы инъекционные однократного применения стерильные. Часть 1. Шприцы для ручного использования

Издание официальное

ГОСТ Р 50779.42 (ИСО 8258—91)[1)] Статистические методы. Контрольные карты Шухарта

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

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

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1

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

[ГОСТ Р 53521—2009, статья 9]

3.2

дистиллят (газового конденсата): Жидкая углеводородная смесь, получаемая в результате конденсации паров при перегонке газового конденсата при атмосферном или пониженном давлении.

[ГОСТ Р 53521—2009, статья 34]

4 Метод измерений

Массовую долю индивидуальных легко- и среднелетучих серосодержащих соединений (ССС) в СГК и дистиллятах определяют методом газовой хроматографии в режиме программирования температуры термостата колонок. После разделения определяемых компонентов на капиллярной колонке их регистрируют с помощью сероселективного детектора. При использовании ПФД (метод А) для вычисления концентрации ССС используют метод абсолютной градуировки по стандартным образцам состава газовых смесей или по градуировочным растворам. При использовании ХЛД (метод Б) вычисление концентрации ССС проводят методом внутреннего стандарта.

5 Условия выполнения измерений

5.1 Измерения проводят при следующих условиях:

- температура окружающей среды — (20 ± 5) °С;
- относительная влажность окружающей среды — от 30 % до 80 %;
- атмосферное давление — от 80,0 до 106,7 кПа (от 630 мм рт. ст. до 800 мм рт. ст.);
- напряжение переменного тока — $(220 \pm^{22}_{33})$ В;
- частота переменного тока — (50 ± 1) Гц;
- отсутствие механических воздействий, внешних электрических и магнитных полей, влияющих на работу аппаратуры;
- отсутствие агрессивных газов и паров.

[1)] Заменен на ГОСТ Р ИСО 7870-2—2015 «Статистические методы. Контрольные карты. Часть 2. Контрольные карты Шухарта».

5.2 Условия выполнения хроматографических измерений — по ГОСТ 26703.

5.3 Монтаж электрических и газовых линий и подготовку аппаратуры к измерениям осуществляют в соответствии с инструкцией изготовителя.

Линии подачи газа-носителя, водорода и воздуха должны быть изготовлены из инертных материалов; предпочтительно из нержавеющей стали.

5.4 При настройке хроматографа для обеспечения надежности результатов определения массовой доли индивидуально определяемых компонентов проверяют разрешение пиков изопропилмеркаптана и *н*-пропилмеркаптана $R_{АБ}$ по формуле, приведенной в стандарте [1]

$$R_{АБ} = 2 \cdot \frac{\tau_А - \tau_Б}{\lambda_А + \lambda_Б}, \quad (1)$$

где $\tau_А$ — значение времени удерживания *н*-пропилмеркаптана, с;

$\tau_Б$ — значение времени удерживания изопропилмеркаптана, с;

$\lambda_А$ — ширина основания пика *н*-пропилмеркаптана, с;

$\lambda_Б$ — ширина основания пика изопропилмеркаптана, с.

Разрешение двух соседних пиков должно быть не менее 1,0.

6 Отбор проб

Отбор проб СГК и дистиллятов — по ГОСТ 2517, ГОСТ 31873.

7 Метод А. Определение серосодержащих соединений в газовом конденсате с использованием пламенно-фотометрического детектора

7.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

7.1.1 Основные средства измерений и материалы

7.1.1.1 Газовый хроматограф, оснащенный:

- блоком управления хроматографом;
- пламенно-фотометрическим детектором, предел детектирования ПФД по сере — не более $1 \cdot 10^{-12}$ г/с;
- испарителем;
- термостатом, обеспечивающим программируемое регулирование скорости подъема температуры и поддержание заданной температуры с погрешностью не более 0,1 °С во всем интервале рабочих температур;
- программным обеспечением для сбора, обработки и хранения хроматографической информации.

Примечание — Допускается использовать детекторы другого типа, например ХЛД или атомно-эмиссионный детектор, характеристики которых не хуже указанных для ПФД;

- капиллярными хроматографическими колонками GS-GasPro из кварцевого стекла длиной 0,5 и 30 м (предколонкой и основной колонкой), внутренним диаметром 0,32 мм.

7.1.1.2 Стандартные образцы состава газовых смесей — серосодержащие соединения (ГСО 9554—2010).

7.1.1.3 Весы лабораторные по ГОСТ Р 53228 высокого класса точности с наибольшим пределом взвешивания 0,2 кг.

7.1.1.4 Газонепроницаемый шприц фирмы Hamilton, Agilent или аналогичного типа из стекла и политетрафторэтилена вместимостью 250 мм^3 с ценой деления 5 мм^3, вместимостью 500 и 1000 мм^3 с ценой деления 10 мм^3.

7.1.1.5 Микрошприц фирмы Hamilton, SGE или аналогичного типа вместимостью 1 или 10 мм^3 с ценой деления 0,01 мм^3.

7.1.1.6 Шприц медицинский по ГОСТ ISO 7886-1.

7.1.1.7 Пипетки вместимостью 1, 2, 5, 10 см^3 по ГОСТ 29227 или ГОСТ 29169.

7.1.1.8 Колбы мерные вместимостью 50, 100 см^3 по ГОСТ 1770.

7.1.2 Вспомогательные устройства и реактивы

7.1.2.1 Вентиль тонкой регулировки расхода газа (натекатель), например Н-12.

7.1.2.2 Посуда лабораторная стеклянная по ГОСТ 25336.

7.1.2.3 Гелий очищенный газообразный марки А с содержанием гелия не менее 99,99 %.
7.1.2.4 Водород марки А по ГОСТ 3022.
7.1.2.5 2-Метил-1-пропилмеркаптан с массовой долей основного вещества 95 %.
7.1.2.6 Тетрагидротиофен с массовой долей основного вещества 98 %.
7.1.2.7 2-Этилтиофен с массовой долей основного вещества 98 %.
7.1.2.8 Диэтилсульфид с массовой долей основного вещества 98 %.
7.1.2.9 Диметилдисульфид с массовой долей основного вещества 97 %.
7.1.2.10 Диэтилдисульфид с массовой долей основного вещества 99 %.
7.1.2.11 Натрия гидроокись квалификации х. ч. или ч. д. а. по ГОСТ 4328.
7.1.2.12 Кадмий хлористый 2,5-водный по ГОСТ 4330 или кадмий уксуснокислый 2-водный.
7.1.2.13 Гексан квалификации х. ч.
7.1.2.14 Изооктан технический по ГОСТ 4095.
7.1.2.15 Толуол квалификации ч. д. а. по ГОСТ 5789.
7.1.2.16 Ацетон квалификации ч. д. а. или ч. по ГОСТ 2603.
7.1.2.17 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.
7.1.2.18 Трубка фторопластовая (тефлоновая) внутренним диаметром от 2 до 4 мм.

Примечание — Допускается использовать другие средства измерений, вспомогательные устройства и материалы, технические характеристики которых не уступают указанным, если их применение не ухудшает метрологические характеристики метода. Допускается использовать генераторы водорода и азота для получения чистых газов, соответствующих требованиям 7.1.2.

7.2 Подготовка к выполнению измерений

7.2.1 Перед выполнением измерений проводят:
- установку хроматографической колонки (если ее монтаж не проведен изготовителем хроматографа);
- кондиционирование (регенерацию) хроматографической колонки.

7.2.2 Установка капиллярной хроматографической колонки

Основную капиллярную хроматографическую колонку GS-GasPro (тип PLOT) соединяют последовательно с предколонкой, устанавливают в термостат хроматографа и, не присоединяя к детектору, кондиционируют в потоке газа-носителя (гелия) с расходом от 5—10 $см^3$/мин, повышая температуру со скоростью 5—10 °С/мин до 250 °С, и выдерживают при этой температуре в течение 6—8 ч.

После кондиционирования колонку охлаждают до температуры окружающей среды, подсоединяют к ПФД, проверяют герметичность газовой линии хроматографа и записывают нулевую линию в рабочем режиме (см. таблицу 1). При стабильной нулевой линии определяют разрешающую способность колонки по 5.4. Колонка готова к работе, если она обеспечивает разрешение пиков изопропилмеркаптана и *н*-пропилмеркаптана $R_{АБ}$ (например, по хроматограмме стандартного образца 7.1.1.2) не менее 1,0.

Таблица 1 — Условия проведения хроматографического анализа

Параметр	Значение
Капиллярная колонка	GS-GasPro
Материал колонки	Кварцевое стекло
Длина колонки, м	30
Длина предколонки, м	0,5
Внутренний диаметр колонки, мм	0,32
Детектор	ПФД
Время обратной продувки предколонки, мин	6—8
Газ-носитель	Гелий
Начальная температура термостата, °С (время выдерживания, мин)	60 (2)
Скорость нагрева термостата, °С/мин	15—20
Конечная температура термостата, °С (время выдерживания, мин)	240 (10)
Температура испарителя, °С	250—275

Окончание таблицы 1

Параметр	Значение
Температура детектора, °С	250
Расход газа-носителя, $см^3$/мин	2—5
Расход водорода, $см^3$/мин	120
Расход воздуха, $см^3$/мин	50
Деление потока	1:10 (1:20)
Объем стандартного образца состава газовых смесей, $см^3$	0,025—0,7
Объем пробы или градуировочного раствора, $мм^3$	0,5—1,0

7.2.3 Хроматографическая колонка может быть установлена в хроматограф изготовителем. Замену хроматографической колонки должен проводить сервис-инженер или специалист лаборатории в соответствии с руководством по эксплуатации хроматографа.

7.2.4 Регенерация хроматографической колонки

Регенерацию колонки проводят:

- при превышении значения уровня шумов нулевой линии, приведенного в методике поверки или в руководстве по эксплуатации хроматографа;
- при разрешающей способности хроматографической колонки менее 1,0 по 7.2.2.

Хроматографическую колонку регенерируют по 7.2.2.

7.2.5 Подключение хроматографа к электрической сети, проверку на герметичность и вывод на режим выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации хроматографа.

7.3 Градуировка хроматографа

7.3.1 Градуировку хроматографа проводят с использованием стандартных образцов состава газовых смесей или градуировочных растворов, содержащих определяемые ССС.

7.3.2 Зависимость площади пика серосодержащего соединения S от его массы для ПФД является нелинейной и выражается формулой

$$S = km^j, \tag{2}$$

где k — константа;

m — масса серосодержащего соединения;

j — показатель степени, близкий или равный двум.

Линеаризацию степенной зависимости проводят с помощью логарифмирования уравнения (2) по формуле

$$\lg S = \lg k + j \cdot \lg m. \tag{3}$$

7.3.3 Градуировку хроматографа проводят при условиях, приведенных в таблице 1. Строят градуировочный график в координатах «логарифм площади пика ССС — логарифм массы ССС». Градуировочный график должен содержать не менее пяти экспериментально полученных точек для разных масс ССС. Массу ССС изменяют путем использования разных стандартных образцов или введением в хроматограф разных объемов одного стандартного образца.

Для охвата всего диапазона массовых концентраций определяемых ССС (см. 7.6.1) оптимальным является построение градуировочного графика линейно-кусочного типа. Каждый линейный участок градуировочного графика строят по пяти точкам; он должен охватывать 1,5—2,0 порядка массы определяемого ССС. Экстраполяция линейного участка полученной зависимости в область бóльших или меньших концентраций не должна превышать 10 %.

Для вычисления концентрации серосодержащего соединения, которое отсутствует в стандартном образце, используют градуировочный график для ССС, наиболее близкого к нему по составу (соотношение углерод/сера) или по положению на хроматограмме.

7.3.3.1 Градуировка с использованием стандартных образцов состава газовых смесей

Отбор аликвоты стандартного образца состава газовой смеси проводят из его потока. Для этого к баллону со стандартным образцом подсоединяют вентиль тонкой регулировки, после которого

последовательно устанавливают тройник-переходник с резиновой мембраной и емкость с поглотительным раствором (2—4%-ным раствором хлористого кадмия в 2—4%-ном растворе щелочи) для химического связывания легких ССС. Все газовые подводки 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 по выходу пузырьков из фторопластовой трубки, погруженной в сосуд с поглотительным раствором. После продувания в течение 30—60 с устанавливают постоянный расход газа (два-три пузырька в секунду).

Далее через мембрану тройника-переходника газонепроницаемым шприцем отбирают от 0,025 до 0,7 $см^3$ стандартного образца состава газовой смеси и вводят в хроматограф, повторяя ввод каждого объема образца не менее трех раз. При этом необходимо следить, чтобы детектор не был перегружен большими массами серосодержащих соединений, о чем могут свидетельствовать появление на хроматограмме пиков с плоскими вершинами или инверсия пиков ССС. В этом случае следует уменьшить объем вводимого стандартного образца. При построении градуировочного графика значение относительного среднеквадратического отклонения для площадей пиков ССС не должно превышать показатель повторяемости (см. таблицу 3).

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

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

где $Y_{ст}$ — массовая концентрация определяемого серосодержащего соединения в стандартном образце, $мг/м^3$;

$V_{ст}$ — введенный в хроматограф объем стандартного образца, $м^3$;

10^6 — коэффициент пересчета миллиграммов в наногаммы.

После хроматографирования стандартного образца/стандартных образцов строят градуировочный график (при использовании современного аналитического оборудования эта процедура выполняется в полуавтоматическом режиме). Для этого в программе необходимо указать массу определяемого ССС во вводимом в хроматограф объеме стандартного образца для каждой точки градуировочного графика, а также его форму (билогарифмическая зависимость).

Градуировочные графики проверяют еженедельно путем анализа одного из стандартных образцов, использованных для построения этих графиков. Для этого проводят хроматографирование от 0,025 до 0,7 $см^3$ стандартного образца (массы введенных в хроматограф ССС должны находиться в пределах, установленных градуировочным графиком). Далее обрабатывают полученную хроматограмму по имеющимся градуировочным графикам (при этом изменяют назначение хроматограммы с «градуировки» на «количественный анализ») и полученные значения масс ССС пересчитывают в их массовые концентрации с использованием формулы (4). Полученные значения массовой концентрации компонентов в стандартном образце (%) не должны отличаться от паспортных данных более чем на значение норматива контроля $K = 0{,}5\delta$, где δ — границы относительной погрешности, % (см. таблицу 3). Градуировочный график считают приемлемым, если значение коэффициента корреляции, вычисленное программным обеспечением хроматографа, — не менее 0,97.

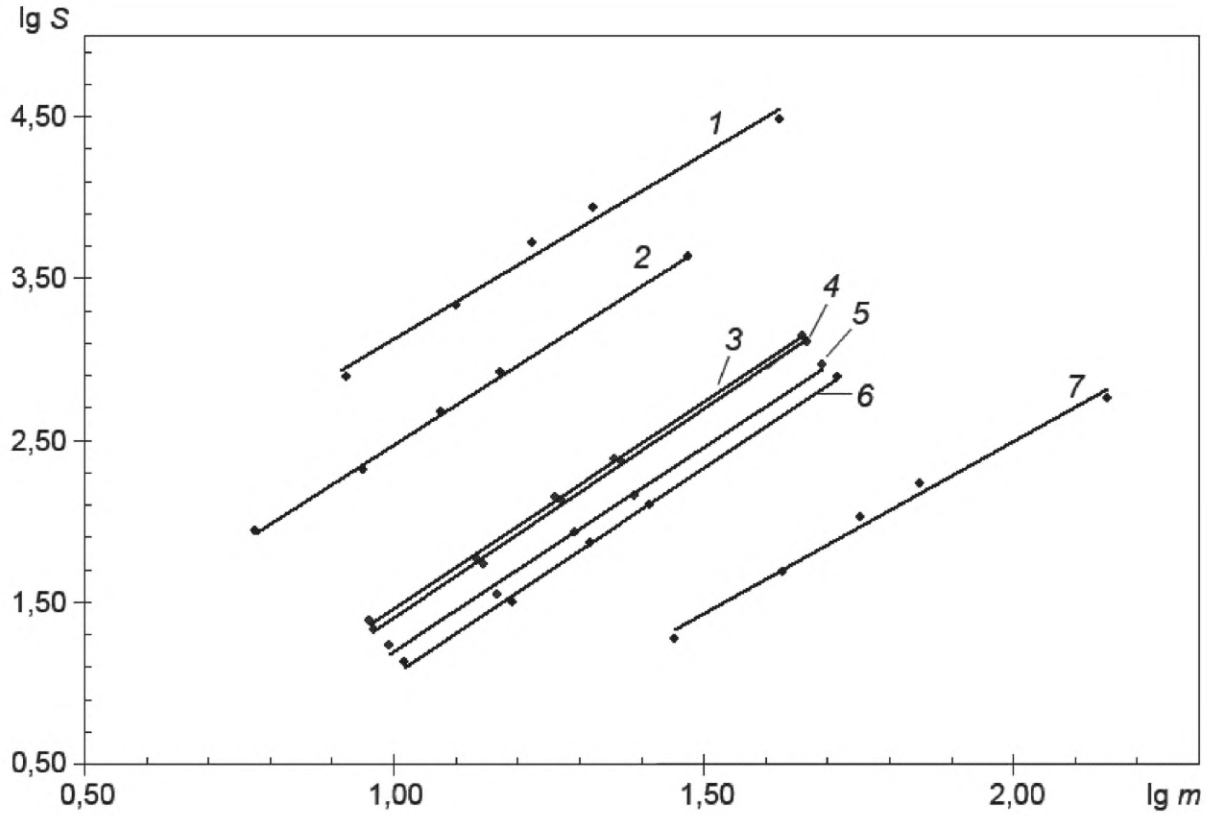
Градуировочные графики строят заново не реже одного раза в месяц, а также при замене хроматографической колонки, детектора, изменении режима работы, изменении чувствительности определения больше, чем на 15 % и т. д. Типовые градуировочные графики приведены на рисунке 1.

7.3.3.2 Градуировка с использованием градуировочных растворов

Градуировочные растворы готовят разбавлением исходного раствора, содержащего смесь индивидуальных ССС с номинальной массовой концентрацией каждого компонента 1000 $мкг/см^3$.

Для приготовления исходного раствора в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 50 $см^3$ смеси толуола с изооктаном (в объемном соотношении 1:10) и взвешивают. Затем в колбу шприцем или микропипеткой вносят приблизительно по 100 мг жидких ССС (от 100 до 120 $мм^3$) по 7.1.2.5—7.1.2.10 и взвешивают после добавления каждого компонента с точностью до четвертого десятичного знака. Объем полученного раствора доводят до метки смесью толуола с изооктаном и тщательно перемешивают. Вычисляют точную концентрацию каждого ССС в исходном растворе.

Готовят пять градуировочных растворов. В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ помещают объем исходного раствора ССС по таблице 2, доводят объем раствора до метки смесью толуола с изооктаном и тщательно перемешивают. Вычисляют точную концентрацию каждого ССС в градуировочных растворах.



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

Рисунок 1 — Градуировочные графики для определения серосодержащих соединений, полученные с использованием стандартных образцов состава газовой смеси

Таблица 2 — Градуировочные растворы на основе жидких ССС

Параметр	Градуировочный раствор				
	1	2	3	4	5
Объем исходного раствора, $см^3$	0,5	2,5	5	15	25
Номинальная массовая концентрация каждого ССС, $мкг/см^3$	10	0	100	300	500

Исходный раствор хранят в холодильнике не более 60 дней; градуировочные растворы — не более 7 дней.

Для построения градуировочных графиков микрошприцем вводят в испаритель прибора три раза по 1,0 $мм^3$ каждого градуировочного раствора и хроматографируют в условиях, приведенных в таблице 1.

Массу каждого введенного ССС m_i, нг, вычисляют по формуле

$$m_i = Y_i V_{ст}, \quad (5)$$

где Y_i — массовая концентрация определяемого серосодержащего соединения в градуировочном растворе, $мкг/см^3$;

$V_{ст}$ — объем градуировочного раствора, введенного в хроматограф, $мм^3$.

Построение и проверку градуировочных графиков проводят по 7.3.3.1. Типовые градуировочные зависимости приведены на рисунке 2.

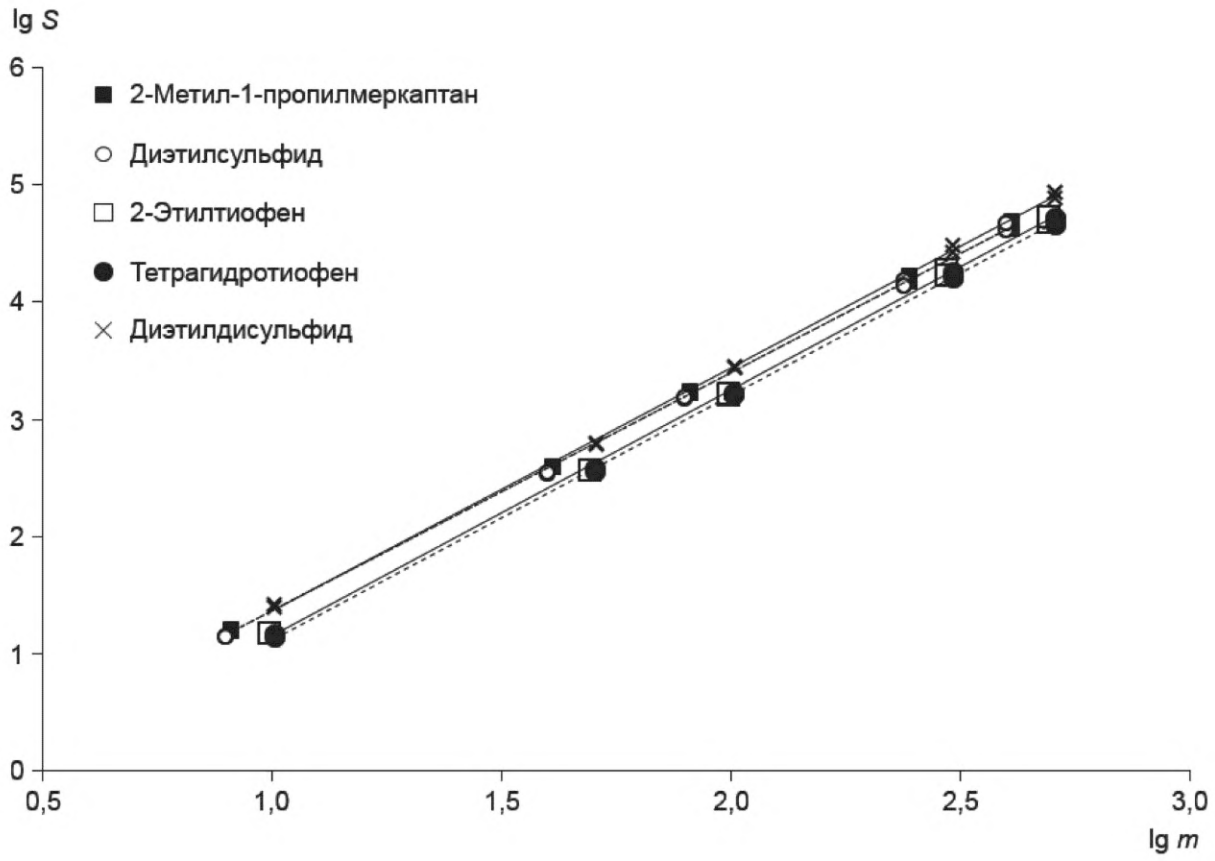


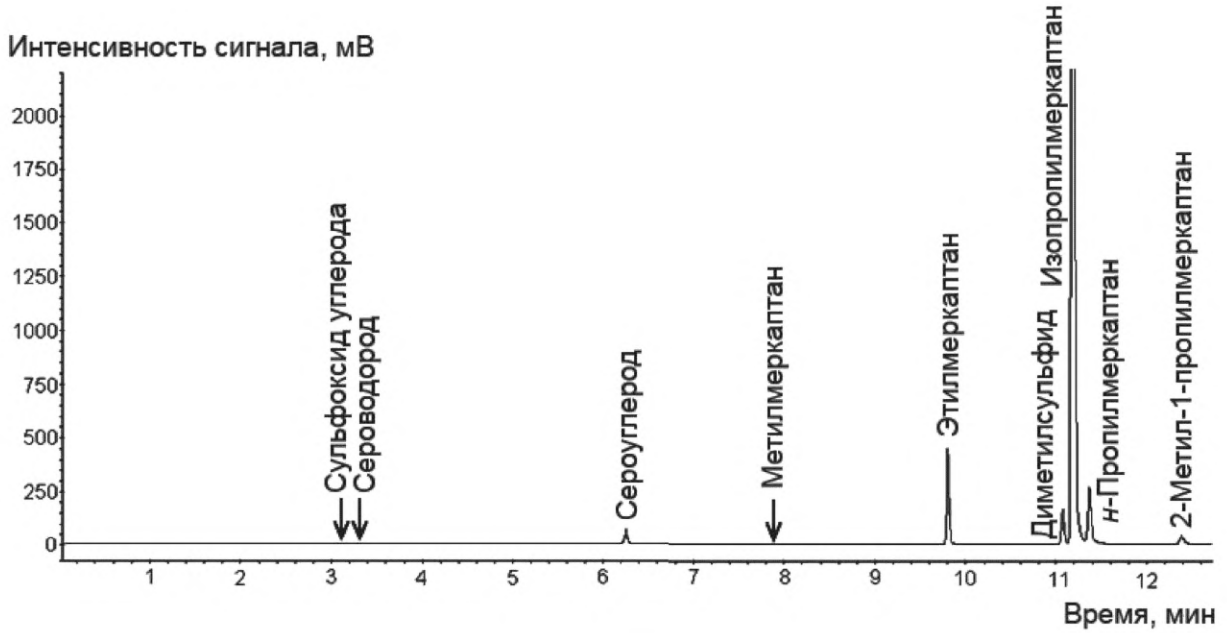
Рисунок 2 — Градуировочные графики для определения серосодержащих соединений, полученные с использованием градуировочных растворов

7.4 Проведение измерений

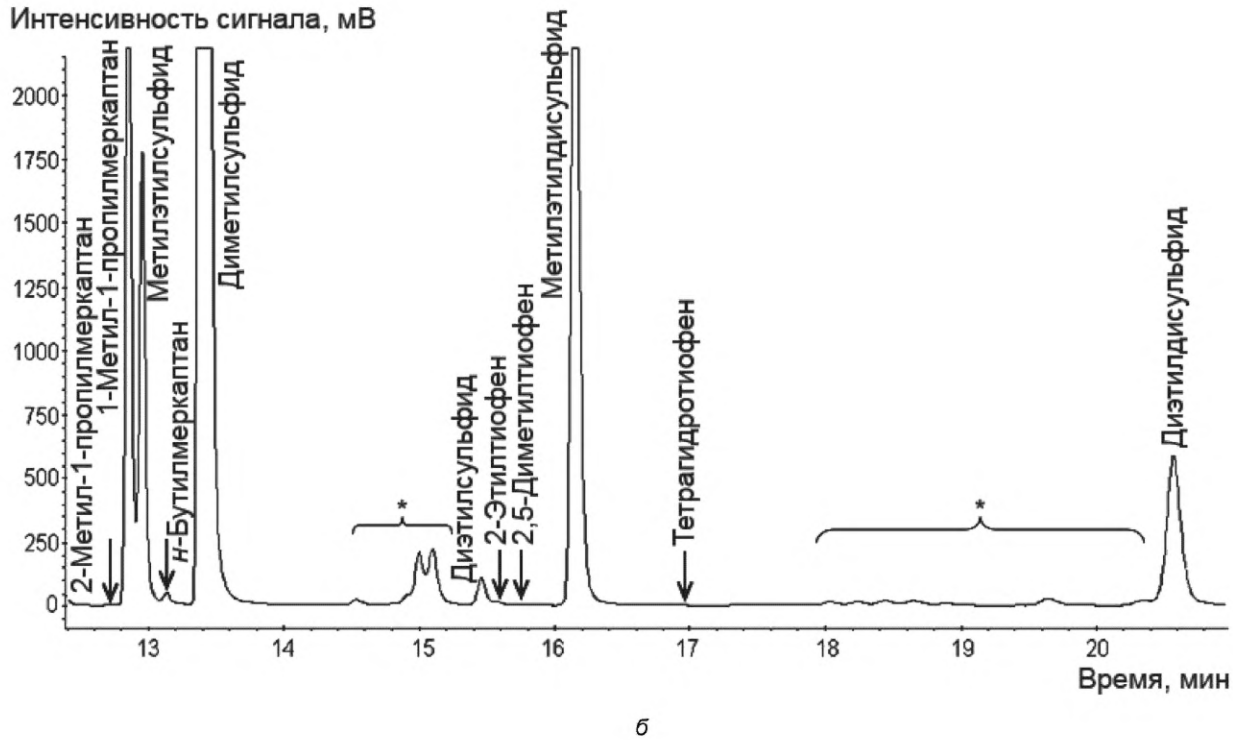
7.4.1 Определение индивидуальных серосодержащих соединений в СГК

Определение массовой доли ССС в пробах СГК проводят с применением обратной продувки предколонки потоком газа-носителя. Для проведения анализа микрошприцем (вместимостью 0,5 или 1,0 мм^3) вводят от 0,2 до 1,0 мм^3 пробы в испаритель прибора и хроматографируют при условиях, приведенных в таблице 1.

Типовая хроматограмма серосодержащих соединений в СГК приведена на рисунке 3.



а



б

Рисунок 3 — Типовая хроматограмма серосодержащих соединений в стабильном газовом конденсате (разделена на две части — *а* и *б*; неидентифицированные компоненты обозначены звездочкой)

7.5 Обработка результатов измерений

7.5.1 Идентификацию пиков ССС проводят по характеристикам удерживания, полученным при хроматографировании газовых стандартных образцов и градуировочных растворов, а также по типовым хроматограммам.

7.5.2 Массовую долю индивидуального серосодержащего соединения в СГК $X_{i\,ССС}$, %, вычисляют по формуле

$$X_{i\,\mathrm{CCC}} = \frac{10^{\lg m_i}\,100}{10^9 V \rho}, \qquad (6)$$

где $\lg m_i$ — значение, полученное по градуировочному графику (логарифм массы i-го серосодержащего соединения в объеме пробы СГК, введенной в хроматограф);

10^9 — коэффициент пересчета граммов в нанограммы;

V — объем пробы СГК, $см^3$;

ρ — плотность СГК, $г/см^3$.

7.5.3 Плотность СГК при температуре 20 °С ρ, $г/см^3$, определяют по ГОСТ 3900 или по стандартам [2], [3].

7.6 Метрологические характеристики

7.6.1 При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с настоящим методом значение погрешности (и ее составляющих) результатов измерений не должно превышать значений, приведенных в таблице 3, для соответствующих диапазонов измерений.

Таблица 3 — Метрологические характеристики метода определения массовой доли индивидуальных ССС (%) в стабильном газовом конденсате

Диапазон измерений массовой доли серосодержащих соединений в стабильном газовом конденсате, %	Показатель точности (границы относительной погрешности) ± δ, %, при $P = 0,95$	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Предел повторяемости r, % отн., $P = 0,95$, $n = 2$
От 0,00010 до 0,010 включ.	40—1020X	12—612X	20—510X	33—1695X
Св. 0,010 до 0,50 включ.	31—111X	6,3—33X	15,5—55,5X	17—91X
Примечание — X — массовая доля серосодержащего соединения в пробе СГК.				

7.6.2 За результат измерений массовой доли серосодержащего соединения в пробе СГК принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, если выполняется условие

$$\frac{2\left|X_{i\,\mathrm{CCC}_1} - X_{i\,\mathrm{CCC}_2}\right|100}{\left(X_{i\,\mathrm{CCC}_1} + X_{i\,\mathrm{CCC}_2}\right)} \le r_i, \qquad (7)$$

где $X_{i\,\mathrm{CCC}_1}$, $X_{i\,\mathrm{CCC}_2}$ — результаты параллельных определений массовой доли i-го серосодержащего соединения в пробе СГК, %;

r_i — значение предела повторяемости для данного диапазона концентраций ССС, %, приведенное в таблице 3.

7.6.3 Если условие (7) не выполняется, то проводят еще одно измерение по 7.4. За результат измерений принимают среднеарифметическое значение результатов трех параллельных определений, если выполняется условие

$$\frac{3\left|X_{i\,\mathrm{CCC}_{max}} - X_{i\,\mathrm{CCC}_{min}}\right|100}{\left(X_{i\,\mathrm{CCC}_1} + X_{i\,\mathrm{CCC}_2} + X_{i\mathrm{CCC}_3}\right)} \le CR_{0,95}, \qquad (8)$$

где $X_{i\,\mathrm{CCC}_{max}}$, $X_{i\,\mathrm{CCC}_{min}}$ — максимальное и минимальное значения из полученных трех результатов параллельных определений массовой доли i-го серосодержащего соединения в пробе СГК, %;

$CR_{0,95}$ — значение критического диапазона при доверительной вероятности $P = 0,95$ и n результатах определений, вычисляемое по формуле

$$CR_{0,95} = f(n)\sigma_r, \quad (9)$$

где σ_r — показатель повторяемости определения для данного диапазона концентраций ССС, приведенный в таблице 3, %. Для $n = 3$ $CR_{0,95} = 3,3\sigma_R$.

7.6.4 Если условие (8) не выполняется, то выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют измерения по 7.4.

Результат анализа представляют в виде $\overline{X}_{i\,ccc} \pm 0,01\delta_i \overline{X}_{i\,ccc}$ [массовая доля i-го серосодержащего соединения в СГК (%) при $P = 0,95$], где $\overline{X}_{i\,ccc}$ — среднеарифметическое значение результатов n определений, признанных приемлемыми, %; $\pm\,\delta_i$ — границы относительной погрешности по таблице 3, %.

7.6.5 При содержании массовой доли i-го серосодержащего компонента ниже нижней или выше верхней границы диапазона измерений полученный результат представляют в виде: «Массовая доля компонента менее (более) _____ %» (указывают границу диапазона измерений i-го серосодержащего компонента в СГК).

7.7 Контроль качества результатов измерений

7.7.1 Контроль качества результатов измерений в лаборатории осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения повторяемости, контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения промежуточной прецизионности и показателя правильности. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта по ГОСТ Р 50779.42 или по рекомендациям [4].

7.7.2 Периодичность контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в руководстве по качеству лаборатории. Контролируемый период рекомендуется устанавливать таким образом, чтобы количество результатов контрольных измерений находилось в интервале 20—30.

7.7.3 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.

8 Метод Б. Определение серосодержащих соединений в дистиллятах с использованием хемилюминесцентного детектора

8.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

8.1.1 Основные средства измерений и материалы

8.1.1.1 Газовый хроматограф, оснащенный:

а) блоком управления хроматографом;

б) хемилюминесцентным или другим детектором (например, атомно-эмиссионным), удовлетворяющим следующим техническим требованиям:

1) диапазон линейности градуировочного графика — не менее 10^4;

2) минимально определяемая масса серы — не более 5 пг/с;

3) эквимолярный отклик на серу;

4) отсутствие помех или гашения сигнала от углеводородов при условиях проведения анализа для установленных в настоящем методе объемов вводимых в хроматограф проб;

в) испарителем;

г) термостатом, обеспечивающим программируемое регулирование скорости подъема температуры и поддержание заданной температуры с погрешностью не более 0,1 °С во всем интервале рабочих температур. Стабильность работы термостата колонки должна обеспечивать сходимость времени удерживания не более 0,05 мин (3 с) для всех определяемых компонентов пробы;

д) системой охлаждения термостата колонок до температуры 10 °С;

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

ж) капиллярными хроматографическими колонками с метилсиликоновой неподвижной фазой (например, Optima-5, DB-1), длиной от 25 до 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщиной пленки неподвижной фазы 4—5 мкм.

Примечание — Можно использовать любую колонку, обеспечивающую достаточное разрешение пиков определяемых компонентов, а также характеризующуюся незначительным уносом неподвижной жидкой фазы из колонки при высокой температуре для предотвращения снижения чувствительности детектора.

8.1.1.2 Весы лабораторные по ГОСТ Р 53228 высокого класса точности, с наибольшим пределом взвешивания 0,2 кг.

8.1.1.3 Микрошприц фирмы Hamilton, SGE или аналогичного типа вместимостью 1 или 10 мм^3 с ценой деления 0,01 мм^3.

8.1.1.4 Газонепроницаемый шприц фирмы Hamilton, Agilent или аналогичного типа из стекла и политетрафторэтилена вместимостью 250 мм^3 с ценой деления 5 мм^3, вместимостью 500 и 1000 мм^3 с ценой деления 10 мм^3.

8.1.1.5 Колбы мерные вместимостью 50, 100 см^3 по ГОСТ 1770.

8.1.2 Вспомогательные устройства и реактивы по 7.1.2, а также:

- 3-метилтиофен с массовой долей основного вещества не менее 98 %;
- диметилсульфид с массовой долей основного вещества не менее 99 %;
- изопропилмеркаптан с массовой долей основного вещества не менее 98 %;
- бензотиофен с массовой долей основного вещества не менее 99 %;
- дифенилсульфид с массовой долей основного вещества не менее 98 %;
- 3-хлортиофен с массовой долей основного вещества не менее 98 %;
- 2-бромтиофен с массовой долей основного вещества не менее 98 %.

8.2 Подготовка к выполнению измерений

8.2.1 Устанавливают в хроматограф капиллярную колонку (если ее монтаж не проведен организацией-изготовителем).

Капиллярную хроматографическую колонку с метилсиликоновой неподвижной фазой (типа WCOT) устанавливают в термостат хроматографа и, не присоединяя к детектору, кондиционируют ее в потоке газа-носителя (гелия) с расходом от 5 до 10 см^3/мин. Температуру термостата повышают со скоростью 5—10 °С/мин до 340 °С — 350 °С и выдерживают колонку при этой температуре в течение 30 мин. После охлаждения до температуры окружающей среды капиллярную колонку подключают к детектору и записывают нулевую линию в рабочем режиме, приведенном в таблице 4. При стабильной нулевой линии определяют разрешающую способность колонки в соответствии с 5.4. Колонка готова к работе, если она обеспечивает разрешение пиков 2-метилтиофена и 3-метилтиофена $R_{АБ}$ (например, по хроматограмме стандартного образца 7.1.1.2) не менее 1,0.

8.2.2 Регенерация хроматографической колонки

Регенерацию колонки проводят:

- при превышении значения уровня шумов нулевой линии, приведенного в методике поверки или в руководстве по эксплуатации хроматографа;
- при разрешающей способности хроматографической колонки менее 1,0 по 8.2.1.

Хроматографическую колонку регенерируют по 8.2.1.

Таблица 4 — Условия проведения газохроматографического анализа

Параметр	Значение
Капиллярная колонка (типа WCOT)	Optima-5, DB-1
Материал колонки	Кварцевое стекло
Длина колонки, м	25—30
Внутренний диаметр колонки, мм	0,32
Толщина слоя неподвижной фазы, мкм	4—5
Детектор	ХЛД
Начальная температура термостата колонок, °С (время выдерживания, мин)	10 (3)—35 (3)
Скорость нагрева термостата колонок, °С/мин	10
Конечная температура термостата колонок, °С (время выдерживания, мин)	250 (10)
Температура испарителя, °С	275

Окончание таблицы 4

Параметр	Значение
Температура горелки детектора, °С	800
Давление на контроллере двойной плазмы, мм рт. ст.	300—400
Давление газа-носителя (гелия), кПа	70—86
Расход водорода, $см^3$/мин	40—50
Расход воздуха, $см^3$/мин	60—65
Деление потока	1:10
Объем вводимой пробы, $мм^3$	0,1—2,0

8.2.3 Для проверки эффективности газохроматографической системы методом гравиметрии готовят исходный раствор ССС, охватывающих диапазон летучести определяемых соединений в анализируемых пробах. Исходный раствор индивидуальных ССС (например, диметилсульфида, изопропилмеркаптана, диметилдисульфида, 3-метилтиофена и бензотиофена) с концентрацией приблизительно 1000 мкг/$см^3$ готовят в смеси толуола с изооктаном (в объемном соотношении 1:10) по 7.3.3.2. Эффективность системы проверяют с помощью рабочего раствора, полученного путем разбавления исходного раствора в соотношении 1:10 той же смесью.

Примечания

1 При приготовлении растворов, содержащих компоненты с сильно различающейся летучестью, в раствор вносят сначала соединение с самым низким давлением паров, а в конце — соединение с самым высоким давлением паров (см. приложение А).

2 При приготовлении градуировочных растворов процедуры с наиболее летучими соединениями следует проводить при их охлаждении до температуры 4 °С.

8.2.4 Подключение хроматографа к электрической сети, проверку на герметичность и вывод на режим выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации хроматографа.

8.2.5 После прогрева детектора от 5 до 10 мин контролируют сигнал в течение нескольких минут для проверки соответствия уровня шума и дрейфа сигнала характеристикам, указанным в паспорте прибора.

8.2.6 Газохроматографическая система должна обеспечивать получение эквимолярного отклика для всех серосодержащих соединений; пики на хроматограмме должны быть симметричны. Для проверки эффективности работы системы в хроматограф вводят от 0,1 до 2,0 $мм^3$ рабочего раствора по 8.2.3. Относительные факторы отклика для каждого ССС R_{ri} вычисляют по формуле

$$R_{ri} = \frac{Y_i^S S_r}{Y_r^S S_i}, \qquad (10)$$

где Y_i^S — массовая концентрация i-го ССС в пересчете на серу, вычисляемая по формуле (11), мкг/$см^3$;

S_r — площадь пика ССС, коэффициент чувствительности которого принят за единицу, единицы счета;

Y_r^S — концентрация ССС, коэффициент чувствительности которого принят за единицу, мкг/$см^3$;

S_i — площадь пика i-го ССС, единицы счета.

В качестве соединения, коэффициент чувствительности которого принимают за единицу, можно использовать любой из компонентов исходного раствора ССС по 8.2.3.

Массовую концентрацию серосодержащего соединения в пересчете на серу Y_i^S, мкг/$см^3$, вычисляют по формуле

$$Y_i^S = \frac{Y_i 32{,}07z}{M_i}, \qquad (11)$$

где Y_i — массовая концентрация серосодержащего соединения в растворе, приготовленном по 8.2.3, мкг/$см^3$;

32,07 — атомная масса серы, г/моль;

z — число атомов серы в молекуле ССС;

M_i — молярная масса i-го ССС (см. таблицу А.1, приложение А), г/моль.

Относительный фактор отклика R_{ri} для каждого серосодержащего соединения не должен отличаться от единицы более чем на ± 10 %.

Превышение этого значения или значительная асимметрия пиков указывают на недостаточное хроматографическое разделение определяемых ССС или на проблемы с детектором. После выяснения причин превышения критического диапазона и их устранения повторяют выполнение измерений в соответствии с 8.2.

8.2.7 Проверку эффективности газохроматографической системы проводят при ее запуске, а также при изменении условий газохроматографического анализа (например, при замене хроматографической колонки, изменении режима работы, изменении чувствительности определения больше, чем на 10 %), но не реже одного раза в месяц.

8.3 Проведение измерений

8.3.1 Массовую долю индивидуальных ССС в дистиллятах определяют методом внутреннего стандарта при условиях, приведенных в таблице 4. В качестве внутреннего стандарта можно использовать дифенилсульфид, 3-хлортиофен или 2-бромтиофен или другое ССС при условии, что оно отсутствует в анализируемой пробе и его пик не накладывается на пики других ССС пробы.

8.3.2 Готовят исходный раствор внутреннего стандарта с содержанием ССС (в пересчете на серу) примерно 1,0 г на 1000 г растворителя. В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 50 см^3 смеси толуола с изооктаном (в объемном соотношении 1:10) и взвешивают. Затем в колбу шприцем или микропипеткой вносят от 200 до 300 мм^3 внутреннего стандарта и взвешивают. Результаты взвешиваний в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака. Объем полученного раствора доводят до метки смесью толуола с изооктаном и тщательно перемешивают.

8.3.3 Массовую концентрацию внутреннего стандарта в пересчете на серу $Y_{ст}$, мкг/см^3, в исходном растворе вычисляют по формуле

$$Y_{ст} = \frac{m_{ст} 10^6 \cdot 32{,}07}{V M_{ст}}, \qquad (12)$$

где $m_{ст}$ — масса внутреннего стандарта, г;

10^6 — коэффициент пересчета граммов в микрограммы;

32,07 — атомная масса серы, г/моль;

V — объем смеси толуола с изооктаном, см^3;

$M_{ст}$ — молярная масса внутреннего стандарта, г/моль.

8.3.4 Взвешивают стеклянный сосуд вместимостью 20—40 см^3 с завинчивающейся крышкой с отверстием, оснащенной прокладкой из силиконовой резины. Вносят в сосуд пипеткой примерно 10 см^3 пробы, быстро закрывают и снова взвешивают. Результаты взвешиваний в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака и по разности определяют массу пробы.

Далее в этот же сосуд шприцем через прокладку из силиконовой резины вносят от 100 до 500 мм^3 раствора внутреннего стандарта по 8.3.2. Массу введенного в пробу внутреннего стандарта $m_{ст}$, мкг, вычисляют по формуле

$$m_{ст} = Y_{ст} V_{ст}, \qquad (13)$$

где $Y_{ст}$ — массовая концентрация внутреннего стандарта в пересчете на серу, мкг/см^3, вычисленная по формуле (12);

$V_{ст}$ — объем раствора внутреннего стандарта, см^3.

8.3.5 Энергично перемешивают содержимое сосуда в течение 1 мин. Вводят в испаритель хроматографа от 0,2 до 1,0 мм^3 смеси анализируемого продукта с внутренним стандартом и хроматографируют в условиях по таблице 4.

Значения времен удерживания для наиболее распространенных ССС приведены в таблице 5.

Типовая хроматограмма приведена на рисунке 4.

Примечания

1 Для большинства проб оптимальная концентрация внутреннего стандарта в пересчете на серу составляет от 1 до 50 ppm (мг/кг).

2 При проведении измерений следует избегать перегрузки детектора, что приводит к искажению формы пиков ССС на хроматограмме.

3 При необходимости метод можно использовать для определения массовой доли ССС в пробах дистиллятов, превышающей 0,10 % масс. Для этого пробу разбавляют бессернистым растворителем (например, изооктаном или гексаном) в 5—10 раз до внесения внутреннего стандарта.

Таблица 5 — Типичные значения времен удерживания для наиболее распространенных ССС (условия анализа приведены в таблице 4; начальная температура колонки — 35 °С)

Наименование компонента	Типичное время удерживания, мин
Сероводород	1,27
Серооксид углерода	1,44
Метилмеркаптан	2,63
Этилмеркаптан	4,53
Диметилсульфид	4,99
Сероуглерод	5,61
Изопропилмеркаптан	6,06
2-Метил-2-пропилмеркаптан (*трет*-бутилмеркаптан)	7,11
н-Пропилмеркаптан	7,62
Метилэтилсульфид	7,76
1-Метил-1-пропилмеркаптан (*втор*-бутилмеркаптан)	9,3
Тиофен	9,5
2-Метил-1-пропилмеркаптан (изобутилмеркаптан)	9,68
Диэтилсульфид	10,25
н-Бутилмеркаптан	10,63
Диметилдисульфид	11,59
2-Метилтиофен	12,35
3-Метилтиофен	12,54
Тетрагидротиофен	13,33
Метилэтилдисульфид	13,96
C_2-тиофены	14,36—15,65
Диэтилдисульфид	16,03
Бензотиофен	22,06
C_1-бензотиофены	23,73—24,13
C_2-бензотиофены	25,42—26,20
Дифенилсульфид	25,66

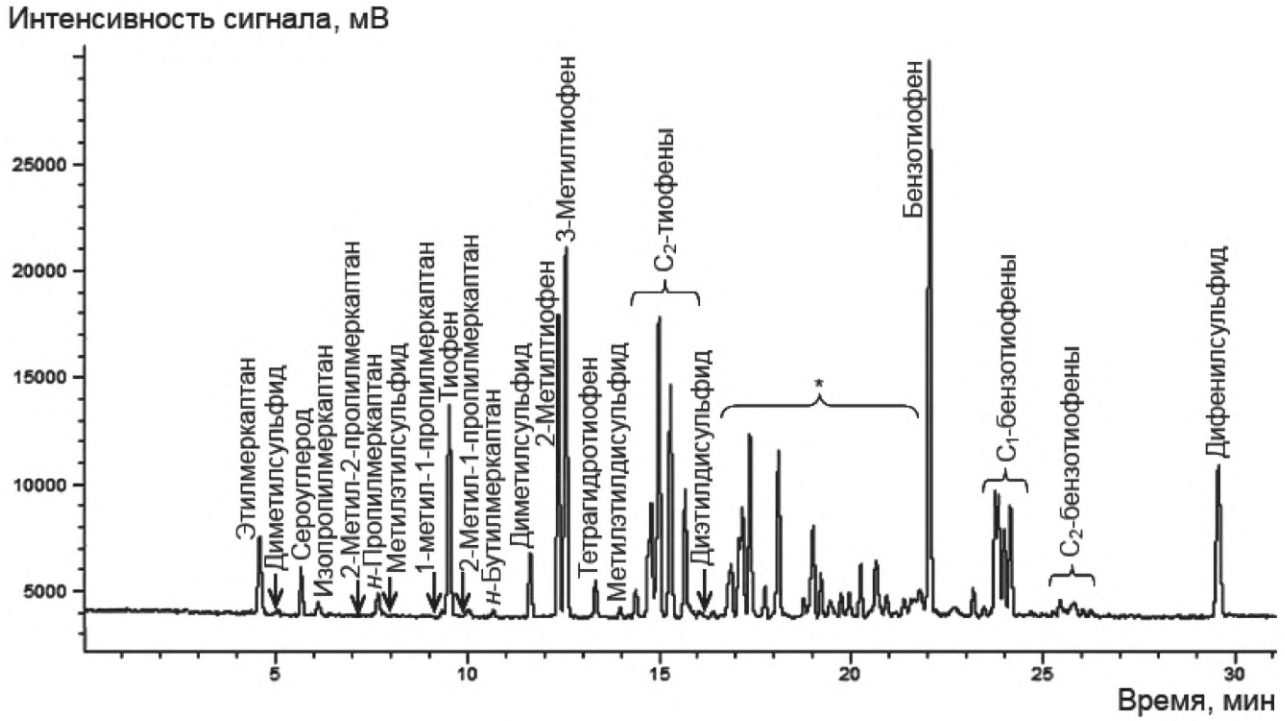


Рисунок 4 — Типовая хроматограмма пробы дистиллята с использованием капиллярной колонки Optima-5 (неидентифицированные компоненты обозначены звездочкой)

8.4 Обработка результатов

8.4.1 После идентификации пиков ССС по их временам удерживания определяют площадь каждого пика в единицах счета.

8.4.2 Массовую долю индивидуальных ССС (в пересчете на серу) в пробе X_{iS}, %, вычисляют по формуле

$$X_{iS} = \frac{S_i\, m_{ст} 100}{10^6\, m_{пр} S_{ст}}, \qquad (14)$$

где S_i — площадь пика i-го ССС, единицы счета;

$m_{ст}$ — масса введенного в пробу внутреннего стандарта в пересчете на серу, вычисленная по формуле (13), мкг;

10^6 — коэффициент пересчета граммов в микрограммы;

$m_{пр}$ — масса анализируемой пробы, г;

$S_{ст}$ — площадь пика внутреннего стандарта, единицы счета.

8.4.3 Массовую долю индивидуальных ССС в дистиллятах $X_{i\,ССС}$, %, вычисляют по формуле

$$X_{i\,ССС} = \frac{X_{iS} M_i}{z \cdot 32{,}07}, \qquad (15)$$

где X_{iS} — массовая доля индивидуальных ССС (в пересчете на серу), %;

M_i — молярная масса i-го ССС, г/моль;

z — число атомов серы в молекуле i-го ССС;

32,07 — атомная масса серы, г/моль.

8.5 Метрологические характеристики

8.5.1 При проведении анализа в соответствии с настоящим методом значение погрешности (и ее составляющих) результатов измерений не должно превышать значений, приведенных в таблице 6, для соответствующих диапазонов измерений.

Таблица 6 — Метрологические характеристики результатов определения массовой доли индивидуальных серосодержащих соединений в дистиллятах

Диапазон измерений массовой доли серосодержащих соединений в дистиллятах X, %	Показатель точности (границы относительной погрешности) ± δ, %, при P = 0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Предел повторяемости r, %, P = 0,95, n = 2
От 0,00010 до 0,0010 включ.	35	6	15	17
Св. 0,0010 до 0,10 включ.	31	5	12	14

8.5.2 За результат измерений массовой доли серосодержащих соединений принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, если выполняется условие

$$\frac{2\left|X_{i\,\mathrm{CCC}_1} - X_{i\,\mathrm{CCC}_2}\right|100}{\left(X_{i\,\mathrm{CCC}_1} + X_{i\,\mathrm{CCC}_2}\right)} \le r, \qquad (16)$$

где $X_{i\,\mathrm{CCC}_1}, X_{i\,\mathrm{CCC}_2}$ — результаты параллельных определений массовой доли i-го ССС в пробе дистиллята, %;

r — значение предела повторяемости для данного диапазона концентраций ССС, %, приведенное в таблице 6.

8.5.3 Если условие (16) не выполняется, то проводят еще одно измерение в соответствии с процедурой, изложенной в 8.3. За результат измерений принимают среднеарифметическое значение трех параллельных результатов определений, если выполняется условие

$$\frac{3\left|X_{i\,\mathrm{CCC}_{max}} - X_{i\,\mathrm{CCC}_{min}}\right|100}{\left(X_{i\,\mathrm{CCC}_1} + X_{i\,\mathrm{CCC}_2} + X_{i\,\mathrm{CCC}_3}\right)} \le CR_{0,95}, \qquad (17)$$

где $X_{i\,\mathrm{CCC}_{max}}, X_{i\,\mathrm{CCC}_{min}}$ — максимальное и минимальное значения из трех полученных результатов параллельных определений массовой доли i-го ССС в пробе дистиллята, %;

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

$$CR_{0,95} = f(n)\sigma_r. \qquad (18)$$

Для n = 3: $CR_{0,95} = 3{,}3\sigma_r$, где σ_r — показатель повторяемости определения для данного диапазона концентраций ССС, %, приведенный в таблице 6.

8.5.4 Если условие (17) не выполняется, то выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с процедурой, изложенной в 8.3.

Результат анализа представляют в виде $\bar{X}_{i\,\mathrm{ccc}} \pm 0{,}01\delta_i \bar{X}_{i\,\mathrm{ccc}}$ (массовая доля i-го ССС в пробе дистиллята, %, при P = 0,95), где $\bar{X}_{i\,\mathrm{ccc}}$ — среднеарифметическое значение результатов n определений, признанных приемлемыми; ± δ_i — границы относительной погрешности, %, по таблице 6.

8.5.5 При массовой доле i-го ССС ниже нижней или выше верхней границы диапазона измерений записывают: «Массовая доля компонента менее (более) _____ %» (указывают границу диапазона измерений i-го ССС в пробе дистиллята).

8.6 Контроль качества результатов измерений

8.6.1 Качество результатов измерений контролируют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения повторяемости, контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения промежуточной прецизионности и показателя

правильности. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта по ГОСТ Р 50779.42 или в соответствии с рекомендациями [4].

8.6.2 Периодичность контроля стабильности результатов измерений регламентируют в руководстве по качеству лаборатории. Контролируемый период следует устанавливать таким образом, чтобы количество результатов контрольных измерений находилось в интервале 20—30.

8.6.3 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.

Приложение А
(справочное)

Химические формулы, молярные массы и температуры кипения ряда серосодержащих соединений

Таблица А.1

Наименование компонента	Химическая формула	Молярная масса, г/моль	Температура кипения, °С
Сероводород	H_2S	34,08	– 60,3
Сульфоксид углерода	COS	60,08	– 50,2
Метилмеркаптан	CH_3SH	48,11	6
Этилмеркаптан	C_2H_5SH	62,13	35
Диметилсульфид	$(CH_3)_2S$	62,13	38
Сероуглерод	CS_2	76,14	46
Изопропилмеркаптан	*и*-C_3H_7SH	76,16	57—60
2-Метил-2-пропилмеркаптан (*трет*-бутилмеркаптан)	$(CH_3)_3CSH$	90,19	62—65
Метилэтилсульфид	$CH_3SC_2H_5$	76,16	66—67
н-Пропилмеркаптан	*н*-C_3H_7SH	76,16	67—68
Тиофен	C_4H_4S	84,14	84
1-Метил-1-пропилмеркаптан (*втор*-бутилмеркаптан)	C_4H_9SH	90,19	84,6—85,2
2-Метил-1-пропилмеркаптан (изобутилмеркаптан)	C_4H_9SH	90,19	87—89
Диэтилсульфид	$(C_2H_5)_2S$	90,19	90—92
н-Бутилмеркаптан	C_4H_9SH	90,19	98
Диметилдисульфид	$(CH_3)_2S_2$	94,20	109
2-Метилтиофен	C_5H_6S	98,17	113
3-Метилтиофен	C_5H_6S	98,17	114 (738 мм рт. ст.)
Тетрагидротиофен	C_4H_8S	88,17	119
2-Этилтиофен	C_6H_8S	112,19	132—134
2,5-Диметилтиофен	C_6H_8S	112,19	134 (740 мм рт. ст.)
Диэтилдисульфид	$(C_2H_5)_2S_2$	122,25	151—153
Бензотиофен	C_8H_6S	134,20	221—222

Библиография

[1]	ИСО 6975:1997 (ISO 6975:1997)	Газ природный. Расширенный анализ. Метод газовой хроматографии (Natural gas — Extended analysis — Gas-chromatographic method)
[2]	АСТМ Д 4052:2011 (ASTM D 4052:2011)	Стандартный метод определения плотности и относительной плотности жидкостей цифровым плотномером (Standard test method for density and relative density of liquids by digital density meter)
[3]	АСТМ Д 5002:2013 (ASTM D 5002:2013)	Стандартный метод определения плотности и относительной плотности сырой нефти цифровым анализатором плотности (Standard test method for density and relative density of crude oils by digital density analyzer)
[4]	Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76—2004	Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

УДК 661.715:543.544.3:006.354 ОКС 75.160.30

Ключевые слова: дистилляты, газовый конденсат, серосодержащие соединения, газовая хроматография

Редактор *Ю.В. Расторгуева*
Технические редакторы *В.Н. Прусакова, И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.М. Поляченко*
Компьютерная верстка *Д.В. Кардановской*

Сдано в набор 30.09.2019. Подписано в печать 25.10.2019. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,79. Уч.-изд. л. 2,35.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru