МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 32918— 2014

НЕФТЬ

Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Открытым акционерным обществом «Волжский научно-исследовательский институт углеводородного сырья» (ОАО «ВНИИУС»)

2 ВНЕСЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 139 «Сжиженное газообразное топливо»

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации по переписке (протокол от 29 августа 2014 г. № 69-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт
Украина	UA	Минэкономразвития Украины

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 24 декабря 2015 г. № 2201-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 32918—2014 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2017 г.

5 Настоящий стандарт подготовлен на основе применения ГОСТ Р 50802—95 «Нефть. Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов»

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

7 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Август 2019 г.

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© Стандартинформ, оформление, 2016, 2019

В Российской Федерации 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 Сокращения . . . 2
4 Аппаратура, материалы и реактивы . . . 2
5 Отбор проб . . . 3
6 Условия выполнения измерений . . . 3
7 Подготовка к анализу . . . 4
8 Проведение анализа . . . 6
9 Обработка результатов . . . 9
10 Прецизионность метода . . . 10

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

НЕФТЬ

Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов

Petroleum. Method for determination of hydrogen sulfide, methyl- and ethylmercaptans

Дата введения — 2017—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на нефти и устанавливает метод измерения массовой доли сероводорода, метил- и этилмеркаптанов в диапазоне от 1,0 до 300 млн$^{-1}$. Стандарт может быть использован для измерения более высоких значений массовой доли сероводорода, метил- и этилмеркаптанов в пробе нефти при соответствующем разбавлении ее бессернистым растворителем.

Настоящий стандарт распространяется также на сырые нефти, газовые конденсаты, легкие углеводородные фракции и природные и нефтяные газы для автомобильного транспорта, промышленного и коммунально-бытового назначения.

Сущность метода заключается в разделении компонентов анализируемой пробы с помощью газовой хроматографии, регистрации выходящих из хроматографической колонки сероводорода, метил- и этилмеркаптанов пламенно-фотометрическим детектором (ПФД) и расчете результатов определения методом абсолютной градуировки.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 701 Кислота азотная концентрированная. Технические условия

ГОСТ 857 Кислота соляная синтетическая техническая. Технические условия

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 3118 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 6613 Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия

ГОСТ 6709 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9147 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 14921 Газы углеводородные сжиженные. Методы отбора проб

ГОСТ 17299 Спирт этиловый технический. Технические условия

ГОСТ 17433 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности

ГОСТ 17567 Хроматография газовая. Термины и определения

ГОСТ 18300 Спирт этиловый ректификованный. Технические условия[1)]

ГОСТ 24104 Весы лабораторные. Общие технические требования[2)]

[1)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р 55878—2013 «Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный. Технические условия».

[2)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р 53228—2008 «Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания».

Издание официальное

ГОСТ 24676 Пентаны. Метод определения углеводородного состава

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

ГОСТ 25706 Лупы. Типы, основные параметры. Общие технические требования

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (gost.e-ecolog.ru казателям национальных стандартов, издаваемым в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Сокращения

В настоящем стандарте применены следующие сокращения:

ОДПН — *бис*-2(цианэтил)овый эфир (оксидипропионитрил);

ПДМС — полидиметилсилоксан;

ПИД — пламенно-ионизационный детектор;

ПФД — пламенно-фотометрический детектор;

СЖФ — стандартная жидкая фаза;

СО — стандартный образец;

ССС — серосодержащее соединение;

ТБЦЭП — 1, 2, 3-*трис*(β-цианэтокси)пропан;

ТН — твердый носитель;

ФМС — фенилметилсиликон.

4 Аппаратура, материалы и реактивы

Газовый хроматограф с блоком программирования температуры термостата колонок, электронными средствами поддержания скорости или давления потоков газа-носителя, водорода и воздуха, обеспечивающими стабильность получения характеристик удерживания измеряемых компонентов, насадочным испарителем или капиллярным испарителем с делителем потока, позволяющим устанавливать стеклянные газонаправляющие трубки, и ПФД любого типа (однопламенным, двухпламенным или пульсирующим), порог чувствительности которого по сере — не более $4 \cdot 10^{-12}$ гS/с и селективность сера/углерод — 10^4.

Интегратор или компьютер с программным обеспечением для обработки хроматографических данных, позволяющим получать графическое изображение хроматограммы, идентификацию пиков, цифровое значение площадей хроматографических пиков, расчет результатов анализа методом абсолютной градуировки и представление данных. Допускается как полностью автоматизированная обработка хромматограмм, так и ручная.

Печь муфельная электрическая, обеспечивающая нагрев до 1100 °С с погрешностью ± 20 °С.

Шкаф сушильный, обеспечивающий нагрев до 150 °С с погрешностью ± 5 °С.

Весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 200 г и ценой деления 0,0001 г по ГОСТ 24104.

Весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 500 г и ценой деления 0,01 г по ГОСТ 24104.

Лупа измерительная с ценой деления 0,1 мм по ГОСТ 25706.

Линейка измерительная с ценой деления 1 мм.

Секундомер типа СДСпр-1 2-го класса.

Машина электрическая счетная для инженерных работ.

Микрошприц типа Hamilton вместимостью 1—2 $мм^3$ или аналогичного типа для ввода жидких проб.

Шприц газовый вместимостью 1,0 $см^3$ или микрошприц вместимостью 500—1000,0 $мм^3$.

Цилиндр 1—100 по ГОСТ 1770.

Сита лабораторные с сетками по ГОСТ 6613.

Стандартные образцы состава газовых смесей на основе сероводорода, метил- и этилмеркаптанов в инертном газе с массовыми долями, обеспечивающими градуировку и проверку градуировки хроматографа в диапазоне концентраций определяемых компонентов в рабочих пробах.

Пробоотборники металлические типа ПУ-50 или ПГО по ГОСТ 14921.

Контейнеры для отбора проб по ГОСТ 24676.

Колба круглодонная типа КГП-3–1–250 ТХС по ГОСТ 25336.

Чашка фарфоровая по ГОСТ 9147.

Эксикатор 2—230 по ГОСТ 25336.

Насос водоструйный по ГОСТ 25336.

Диатомитовый кирпич измельченный фракцией с размером частиц 0,250—0,315 мм.

Баня песчаная.

Хладотермостат.

Воздух технический по ГОСТ 17433. Допускается использовать компрессоры любого типа, обеспечивающие необходимое давление и чистоту воздуха.

Водород технический сжатый марки Б 1-го сорта по ГОСТ 3022. Допускается использовать генераторы водорода любого типа, обеспечивающие необходимое давление и чистоту.

Гелий газообразный очищенный марки А или Б в баллоне.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Спирт этиловый технический по ГОСТ 17299 или ГОСТ 18300.

Ацетон х. ч. по ГОСТ 2603.

Кислота соляная х. ч. по ГОСТ 3118 или синтетическая техническая по ГОСТ 857.

Кислота азотная концентрированная по ГОСТ 701.

Стандартные жидкие фазы: ОДПН х. ч. для хроматографии или ТБЦЭП х. ч. для хроматографии, или любая другая жидкая фаза, обеспечивающая требуемую степень разделения компонентов.

Трубка тефлоновая или стеклянная длиной 6 м, внутренним диаметром 3 мм.

Колонка капиллярная кварцевая, обеспечивающая требуемую степень разделения компонентов.

Примечание — Допускается применять другие средства измерений, оборудование, материалы и реактивы с характеристиками, не уступающими указанным и обеспечивающие получение результатов анализа с точностью не ниже предусмотренной настоящим стандартом.

В настоящем стандарте для выполнения измерений применен ПФД. Газохроматографический метод по настоящему стандарту может быть использован для измерения массовой доли сероводорода, метил- и этилмеркаптанов с другими детекторами для серосодержащих соединений при условии, что они соответствуют по селективности и чувствительности указанному диапазону измерений.

5 Отбор проб

Отбор проб нефти проводят по ГОСТ 2517 в герметичные пробоотборники типа ПУ-50 или ПГО по ГОСТ 14921, изготовленные из нержавеющей стали, с полированной внутренней поверхностью. Допускается отбор проб в специальные контейнеры по ГОСТ 24676. Анализируемые образцы должны транспортироваться в лабораторию и храниться при температуре не выше 15 °С.

Примечание — Допускается использовать в качестве контейнера стеклянную емкость (пузырек) подходящего объема с навинчивающейся или обжимной крышкой со сквозным отверстием, герметизированным изнутри прокладкой из маслобензостойкой самоуплотняющейся резины.

6 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха — 15—25 °С;
- относительная влажность воздуха — 30—80 %;
- атмосферное давление — 630—800 мм рт. ст.;
- напряжение переменного тока — (220 ± 22) В;
- частота переменного тока — (50 ± 1) Гц.

Должны отсутствовать механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля, влияющие на работу аппаратуры.

Содержание агрессивных газов и паров, уровень рентгеновского излучения должны быть в пределах санитарных норм.

7 Подготовка к анализу

7.1 Подготовка хроматографических колонок

При выполнении измерений массовой доли сероводорода, метил- и этилмеркаптанов в нефти можно использовать любые насадочные и/или капиллярные хроматографические колонки, если они обеспечивают степень разделения *R* серосодержащих компонентов и углеводородов не менее 1. *R* вычисляют по ГОСТ 17567.

Примечание — Определение степени разделения выполняют на газовом хроматографе с ПФД, применяя режим работы ПИД (если ПФД не фиксирует пики углеводородов), или любым другим детектором, определяющим как углеводороды, так и ССС.

В таблице 1 приведены типы насадочных и капиллярных колонок, которые могут быть рекомендованы для выполнения измерений сероводорода, метил- и этилмеркаптанов в нефти.

Таблица 1 — Типы насадочных и капиллярных колонок

Наименование характеристик	Значение			
Длина, м	6	6	25	30
Внутренний диаметр, мм	3	3	0,32	0,53
Жидкая стандартная фаза	2—6 % ОДПН	2—10 % ТБЦЭП	ФМС	ПДМС
Толщина пленки, мкм	—	—	5,0	5,0
Твердый носитель	Диатомитовый кирпич		—	
Материал колонки	Тефлон или стекло		Кварцевый капилляр	
Наименование колонки	—	—	Optima-5	ZB-1

Колонка для выполнения измерений может иметь любую форму, которая соответствует размерам термостата и не имеет острых углов и перегибов.

7.2 Подготовка сорбентов

Для получения необходимой степени газохроматографического разделения эффективность насадочной хроматографической колонки *n* по этилмеркаптану, выражаемая числом теоретических тарелок, должна быть не менее 3500. Эффективность хроматографической колонки определяют в соответствии с ГОСТ 17567.

7.2.1 Приготовление сорбента

Отсеянный от пыли диатомитовый кирпич требуемой фракции помещают в круглодонную колбу, заливают смесью соляной и азотной кислот в соотношении 3 : 1 и кипятят с обратным холодильником 3 ч, затем промывают водой до слабокислой реакции (pH 4,5—5,0). Отмытый ТН высушивают в сушильном шкафу при температуре от 120 °С до 150 °С до состояния порошка и выдерживают в муфельной печи при температуре от 1000 °С до 1100 °С не менее 3 ч, затем помещают в эксикатор, дают остыть и просеивают через сито для удаления пыли.

На подготовленный ТН наносят СЖФ, массу которой определяют расчетным путем. СЖФ растворяют в ацетоне или любом другом подходящем растворителе, заливают полученным раствором необходимое количество ТН, перемешивают, закрывают и оставляют стоять 2 ч. Раствор должен покрыть весь ТН. Затем полученную смесь нагревают на песчаной бане или в колбонагревателе при температуре 50 °С, при этом содержимое колбы периодически перемешивают, легко ее встряхивая или поворачивая. Когда сорбент станет сыпучим, его вакуумируют 30 мин при той же температуре водоструйным насосом. Приготовленный сорбент отсеивают от пыли и хранят в закрытой склянке.

7.3 Заполнение колонки

Чистую сухую колонку заполняют подготовленным сорбентом с использованием вакуум-насоса. Для этого один конец колонки закрывают тампоном из стекловолокна (стеклоткани) и присоединяют к вакуум-насосу. К другому концу колонки присоединяют воронку, через которую мелкими порциями при постукивании деревянной палочкой подают сорбент. Плотность набивки — около 8,5 $см^3$/м при диаметре колонки 3 мм. После заполнения открытый конец колонки закрывают тампоном.

7.4 Подготовка хроматографа к анализу

7.4.1 Подготовку хроматографа к выполнению анализа и вывод на рабочий режим проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

7.4.2 Насадочную колонку, заполненную сорбентом, устанавливают в термостат колонок и, не подсоединяя к детектору, кондиционируют 3 ч в токе газа-носителя при температуре 50 °С для ОДПН или 80 °С для колонки с ТБЦЭП. Расход газа-носителя — 30 $см^3$/мин.

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

При выполнении измерений с использованием капиллярной колонки ее кондиционируют согласно инструкции.

7.4.3 В испаритель хроматографа вставляют стеклянную газонаправляющую трубку, в которую перед каждым анализом для улавливания смолистых веществ из нефти помещают сложенную в 2—3 раза полоску фильтровальной бумаги размером примерно 6 х 80 мм или тампон из стекловолокна, выдержанного 3 ч при температуре 200 °С.

7.5 Градуировка хроматографа

Градуировочные характеристики хроматографа получают на основании анализа газовых СО с известными массовыми концентрациями сероводорода, метил- и этилмеркаптанов в инертном газе при условиях, указанных в 8.1. Для градуировки прибора используют не менее двух СО, концентрация компонентов в которых отличается не более чем в 10 раз. Газонепроницаемым шприцем вводят в хроматограф разный объем СО, повторяя процедуру ввода каждого объема до получения 3—5 воспроизводимых по площади пиков компонентов. По полученным данным определяют в логарифмических координатах градуировочную зависимость среднеарифметического значения площади пика компонента от его массы, введенной в хроматограф. При выполнении измерений необходимо следить, чтобы детектор не был перегружен большим количеством ССС, о чем может свидетельствовать появление на хроматограмме пиков неправильной формы или зашкаленных. В этом случае нужно уменьшить объем вводимой пробы. Массу сернистого соединения во введенном объеме СО $m_{ст}$, нг, вычисляют по формуле

$$m_{ст} = C_{ст} V_{ст} 10^6, \quad (1)$$

где $C_{ст}$ — массовая концентрация сернистого соединения в СО, мг/$м^3$;

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

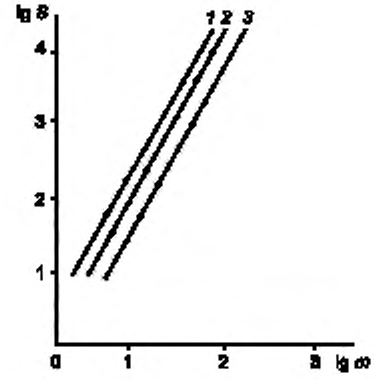
10^6 — коэффициент пересчета мг в нг.

Диапазон градуировочной зависимости должен охватывать интервал предполагаемых массовых долей анализируемых компонентов, и экстраполяция графической зависимости не должна превышать 10 % в области больших или меньших концентраций.

Градуировочную зависимость проверяют ежедневно по СО, при этом полученные значения концентраций компонентов СО не должны отличаться от указанных в паспорте на величину, превышающую допускаемые расхождения в условиях повторяемости (сходимости), указанные в таблице 2. Если полученный результат окажется за пределами установленной точности, градуировочный график корректируют.

При периодическом определении сернистых соединений в нефти градуировочную зависимость проверяют непосредственно перед проведением измерений.

Типовые графические зависимости для сероводорода, метил- и этилмеркаптанов приведены на рисунке 1.



1 — сероводород; *2* — метилмеркаптан; *3* — этилмеркаптан;
lg *S* — lg площади пика ССС; lg *m* — lg массы ССС

Рисунок 1 — Градуировочный график

Примечания

1 Для градуировки хроматографа допускается применять приборы для приготовления газовых смесей динамическим методом типа «Микрогаз», «Динакалибратор» или любой другой с относительной погрешностью приготовления смеси ± 10,0 %.

2 При применении других средств измерений (см. примечание к разделу 4), обеспечивающих получение линейной градуировочной зависимости в интервале предполагаемых массовых долей анализируемых компонентов, допускается проводить градуировку прибора по одному СО, а зависимость площади пика компонента от его массы строить не в логарифмических координатах.

3 Допускается при измерении массовой доли сероводорода, метил- и этилмеркаптанов в нефти использование одной градуировочной характеристики, выражающей в логарифмических координатах зависимость площади пика компонента от массы элементной серы во введенном объеме градуировочной смеси. В качестве градуировочных смесей можно использовать от трех до пяти растворов этилмеркаптана в *н*-гептане (бессернистой нефти или другом растворителе) с массовой долей серы в диапазоне от 100 до 5 млн$^{-1}$, приготовленных весовым методом. Массу серы во введенном объеме градуировочной смеси m_a, нг, вычисляют по формуле

$$m_a = c_a v_a \rho_a 10^7 \cdot 0{,}516, \qquad (2)$$

где c_a — массовая доля этилмеркаптана в градуировочной смеси, %;
v_a — объем градуировочной смеси, введенной в хроматограф, см^3;
ρ_a — плотность градуировочной смеси, г/см^3;
0,516 — массовая доля элементной серы в этилмеркаптане.

8 Проведение анализа

8.1 Условия проведения анализа

8.1.1 Массовую долю сероводорода, метил- и этилмеркаптанов в нефти определяют при использовании указанных в 7.1 насадочных хроматографических колонок при условиях проведения анализа, приведенных в таблице 2.

Таблица 2 — Условия проведения анализа с насадочными хроматографическими колонками

Наименование показателя	Колонка	
	2—10 % ТБЦЭП	2—6 % ОДПН
Температура термостата колонок, °С	(35 ± 1,0)	
Температура испарителя, °С	(70 ± 0,5)	

Окончание таблицы 2

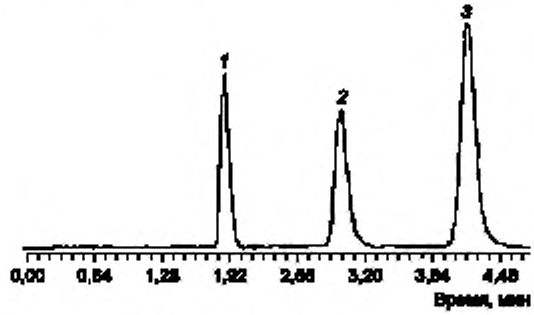
Наименование показателя	Колонка	
	2—10 % ТБЦЭП	2—6 % ОДПН
Скорость газа-носителя (гелия, азота), $см^3$/мин	30 ± 3,0	
Объем вводимой пробы (в зависимости от массовой доли измеряемых компонентов), $мм^3$	0,2—0,6	
Примечание — Температура детектора, расходы водорода и воздуха устанавливаются согласно инструкции к приборам.		

После выхода этилмеркаптана температуру термостата колонок поднимают до 50 °С для колонки с ОДПН, 80 °С — для ТБЦЭП и продувают колонку от тяжелых компонентов нефти примерно 30—40 мин. Общее время анализа составляет 35—45 мин.

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

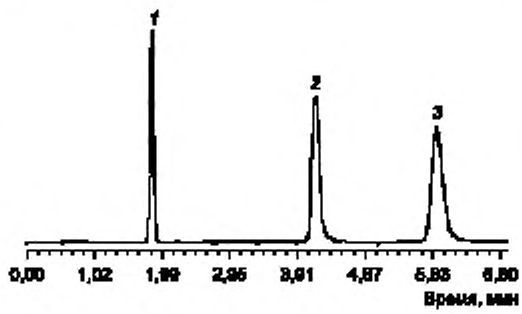
Примечание — Для сокращения времени анализа допускается использование обратной продувки колонки.

Типовые хроматограммы сероводорода, метил- и этилмеркаптанов в нефти, полученные на насадочных колонках, приведены на рисунках 2 и 3.



1 — сероводород; *2* — метилмеркаптан; *3* — этилмеркаптан

Рисунок 2 — Типовая хроматограмма сернистых соединений в нефти на колонке с 2 % ОДПН



1 — сероводород; *2* — метилмеркаптан; *3* — этилмеркаптан

Рисунок 3 — Типовая хроматограмма сернистых соединений в нефти на колонке с 10 % ТБЦЭП

8.1.2 Выполнение измерений массовой доли сероводорода, метил- и этилмеркаптанов в нефти с использованием указанных в 7.1 капиллярных колонок проводят при условиях, приведенных в таблице 3.

Таблица 3 — Условия проведения анализа с капиллярными хроматографическими колонками

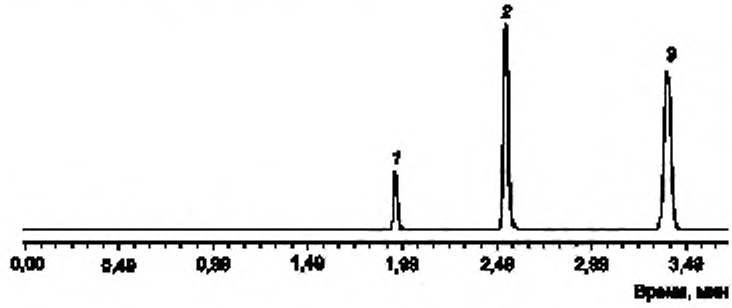
Наименование показателя	Колонка	
	Optima-5	ZB-1
Температура термостата колонок, °С: - начальная; - конечная	 60 ± 0,5 150 ± 5,0	 50 ± 0,5 180 ± 5,0
Время изотермы, мин	5 ± 0,5	4 ± 0,5
Скорость программирования температуры, °С/мин	20 ± 1,0	35 ± 1,0
Температура испарителя, °С	70 ± 0,5	70 ± 0,5

Окончание таблицы 3

Наименование показателя	Колонка	
	Optima-5	ZB-1
Объем вводимой пробы, мм^3 (в зависимости от массовой доли измеряемых компонентов)	0,2—0,6	0,2—0,6
Примечания 1 Расход газа-носителя (гелия, азота), давление и деление потока подбирают экспериментально. 2 Температуру детектора, расходы водорода и воздуха устанавливают согласно инструкции к приборам.		

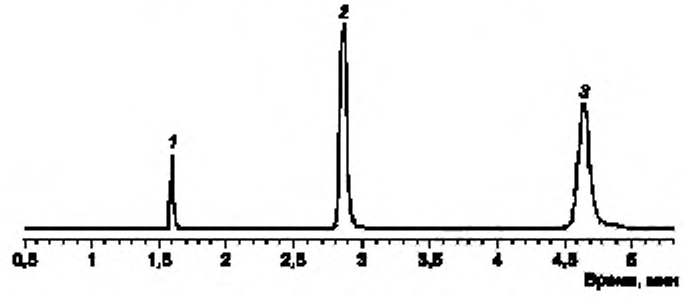
Типовые хроматограммы сероводорода, метил- и этилмеркаптанов в нефти на капиллярных колонках приведены на рисунках 4 и 5.

Допускается выполнение измерений в других условиях и на других типах колонок, если обеспечивается аналогичное разделение компонентов.



1 — сероводород; *2* — метилмеркаптан; *3* — этилмеркаптан

Рисунок 4 — Типовая хроматограмма сернистых соединений в нефти на капиллярной колонке ZB-1



1 — сероводород; *2* — метилмеркаптан; *3* — этилмеркаптан

Рисунок 5 — Типовая хроматограмма сернистых соединений в нефти на капиллярной колонке Optima-5

Примечание — Для сокращения времени анализа и увеличения срока службы капиллярной колонки рекомендуется применение капиллярной предколонки с обратной продувкой.

8.2 Ввод пробы в хроматограф

После выхода хроматографа на режим микрошприцем отбирают пробу нефти, прокалывая иглой уплотнительное кольцо пробоотборника или прокладку специального контейнера, и вводят в испаритель прибора.

9 Обработка результатов

9.1 Качественную расшифровку пиков ССС проводят по характеристикам удерживания, приведенным в таблице 4 или полученным при анализе СО, а также по типовым хроматограммам.

9.2 Массовые доли сероводорода, метил- и этилмеркаптанов в нефти C_i, млн$^{-1}$, вычисляют по формуле

$$C_i = \frac{m_i}{1000V\rho}, \quad (3)$$

где m_i — масса ССС, нг. Значение m_i находят как антилогарифм величины lg m_i, (a lg m_i), определяемой по градуировочной зависимости lg S_i — lg m_i, т. е. потенцированием lg m_i ($10^{\lg m_i}$);

V — объем введенной пробы нефти, см^3;

ρ — плотность нефти, г/см^3.

Примечание — При использовании в качестве градуировочной характеристики логарифмической зависимости площади пика серосодержащего компонента от массы серы массовую долю сероводорода, метил- и этилмеркаптанов в нефти C_i, млн$^{-1}$, вычисляют по формуле

$$C_i = \frac{m_{iS}}{1000V\rho}K, \quad (4)$$

где m_{iS} — масса элементной серы в измеряемом компоненте, нг;

K — коэффициент, учитывающий молекулярную массу измеряемого компонента, равный соответственно: 1,06 — для сероводорода, 1,50 — для метилмеркаптана и 1,94 — для этилмеркаптана.

Таблица 4 — Характеристики удерживания

Наименование компонента	Колонка							
	2 % ОДПН		10% ТБЦЭП		ZB-1		Optima-5	
	Время удерживания, мин	Логарифмический индекс удерживания	Время удерживания, мин	Логарифмический индекс удерживания	Время удерживания, мин	Логарифмический индекс удерживания	Время удерживания, мин	Логарифмический индекс удерживания
Метан	2,25	100	1,43	100	1,80	100	1,18	100
Этан	2,30	200	1,45	200	1,87	200	1,27	200
Пропан	2,32	300	1,50	300	2,02	300	1,40	300
и-Бутан	2,44	400	1,61	400	2,30	380	1,44	358
н-Бутан	2,44	400	1,61	400	2,42	400	1,47	400
Сероводород	2,46	410	2,23	570	1,94	260	1,32	279
и-Пентан	2,66	473	1,89	500	3,07	476	3,34	485
н-Пентан	2,79	500	1,89	500	3,41	500	4,17	500
Метилмеркаптан	3,38	576	4,92	740	2,51	414	2,50	463
Этилмеркаптан	4,39	643	6,91	790	3,34	495	4,35	503
2-Метилпентан	3,46	583	2,46	600	—	—	—	—
3-Метилпентан	3,46	583	2,46	600	—	—	—	—
н-Гексан	3,68	600	2,46	600	—	—	—	—
н-Гептан	5,89	700	3,74	700	—	—	—	—
н-Октан	—	—	7,33	800	—	—	—	—

Примечание — Логарифмические индексы удерживания определяют согласно ГОСТ 17567.

9.3 Площадь пика серосодержащего соединения S измеряют, используя интегратор или компьютер, или вычисляют вручную как произведение высоты пика h (мм) на его ширину, измеренную на половине высоты $\mu_{0,5}$ (мм) с учетом масштаба регистратора A, по следующей формуле

$$S = h\,\mu_{0,5}\,A. \quad (5)$$

Высоту пика измеряют линейкой от основания до вершины пика. Ширину пика измеряют от внешнего контура одной стороны пика до внутреннего контура другой стороны с помощью измерительной лупы или микроскопа.

9.4 За результат анализа принимают среднеарифметическое значение двух последовательных измерений. Если расхождение между двумя последовательными измерениями превышает значение, допускаемое в условиях повторяемости (сходимости), приведенное в таблице 5, то проводят переградуировку прибора и повторяют анализ.

Результат анализа округляют до первого десятичного знака.

Таблица 5 — Повторяемость (сходимость) и воспроизводимость метода

Массовая доля компонента, млн$^{-1}$	Допускаемое расхождение, массовая доля, млн$^{-1}$	
	Предел повторяемости r	Предел воспроизводимости R
От 1,0 до 3,0 включ.	0,7	1,0
Св. 3,0 до 10,0 включ.	2,2	3,4
Св. 10,0 до 30,0 включ.	6,3	10,0
Св. 30,0 до 50,0 включ.	10,0	16,0
Св. 50,0 до 100,0 включ.	20,0	30,0
Св. 100,0 до 150,0 включ.	25,0	40,0
Св. 150,0 до 300,0 включ.	35,0	60,0

10 Прецизионность метода

Прецизионность метода определена на основании статистического исследования результатов межлабораторных измерений.

10.1 Повторяемость (сходимость)

Расхождение между результатами двух последовательных измерений, полученными одним оператором при постоянных условиях на одном и том же оборудовании, может превышать предел повторяемости r, приведенный в таблице 5, только в одном случае из двадцати при нормальном и правильном использовании метода измерений.

10.2 Воспроизводимость

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами измерений, полученными в двух лабораториях на идентичном испытуемом материале при нормальном и правильном использовании метода измерений, может превышать предел воспроизводимости R, приведенный в таблице 5, только в одном случае из двадцати.

УДК 665.6:543.554:546.221:547.269:006.354 МКС 75.040

Ключевые слова: нефть, сероводород, метилмеркаптан, этилмеркаптан, массовая доля, хроматография, пламенно-фотометрический детектор, градуировка, колонка, стандартные образцы

Редактор *Е.И. Мосур*
Технические редакторы *В.Н. Прусакова, И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.И. Рычкова*
Компьютерная верстка *Д.В. Кардановской*

Сдано в набор 27.08.2019. Подписано в печать 27.09.2019. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,70.

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 stinfo.ru

gost.e-ecolog.ru