ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 57975.2— 2017

ГАЗ НЕФТЯНОЙ ПОПУТНЫЙ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Часть 2

Определение серосодержащих соединений с использованием пламенно-фотометрического детектора

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2018

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Публичным 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 26 декабря 2017 г. № 2089-ст

4 Настоящий стандарт разработан с учетом основных нормативных положений международного стандарта ИСО 19739:2004 «Газ природный. Определение содержания соединений серы с использованием газовой хроматографии» (ISO 19739:2004 «Natural gas — Determination of sulfur compounds using gas chromatography», NEQ)

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*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, 2018

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 . . . 2
3 Термины и определения . . . 3
4 Обозначения . . . 4
5 Сущность метода . . . 5
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды . . . 5
7 Требования к квалификации персонала . . . 5
8 Отбор проб . . . 5
9 Общие условия выполнения анализов . . . 6
10 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы . . . 7
11 Подготовка к выполнению измерений . . . 8
12 Градуировка хроматографа . . . 9
13 Проведение измерений . . . 13
14 Обработка результатов измерений . . . 13
15 Метрологические характеристики . . . 17
16 Контроль качества результатов измерений . . . 18
Приложение А (справочное) Относительное время удерживания для основных компонентов и серосодержащих соединений попутного нефтяного газа . . . 19
Приложение Б (справочное) Химические формулы, молярные массы и температуры кипения ряда серосодержащих соединений . . . 21
Библиография . . . 22

Введение

Комплекс национальных стандартов под общим наименованием «Газ нефтяной попутный. Определение состава методом газовой хроматографии» состоит из следующих частей:

- Часть 1. Методика определения углеводородов C_1—C_8, и неорганических газов с использованием пламенно-ионизационного детектора и детектора по теплопроводности.

- Часть 2. Определение серосодержащих соединений с использованием пламенно-фотометрического детектора.

Комплекс стандартов распространяется на определение состава попутного нефтяного газа методом газовой хроматографии.

Настоящий стандарт устанавливает метод измерения массовой доли индивидуальных легко- и среднелетучих серосодержащих соединений (ССС) (сероводорода, карбонилсульфида, дисульфида углерода, меркаптанов C_1—C_4, алкилсульфидов, алкилдисульфидов, тетрагидротиофена, тиофена и его производных, бензотиофена) в попутном нефтяном газе методом газовой хроматографии.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГАЗ НЕФТЯНОЙ ПОПУТНЫЙ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Часть 2

Определение серосодержащих соединений с использованием пламенно-фотометрического детектора

Associated oil gas. Determination of composition by gas chromatography.
Part 2. Determination of sulfur compounds using flame photometric detector

Дата введения — 2019—01—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает газохроматографический метод определения массовой доли (массовой концентрации) индивидуальных серосодержащих соединений (ССС) (сероводорода, карбонилсульфида, дисульфида углерода, меркаптанов C_1—C_4, алкилсульфидов, алкилдисульфидов, тетрагидротиофена, тиофена и его производных, бензотиофена) в попутном нефтяном газе с использованием лабораторных газовых хроматографов в диапазонах, приведенных в таблице 1. Метод можно также использовать для определения индивидуальных ССС в пробах природного газа.

1.2 Настоящий метод предназначен для применения в аналитических (испытательных) лабораториях нефте- и газодобывающих, газоперерабатывающих предприятий и организаций, контролирующих физико-химические показатели качества попутного нефтяного газа.

Таблица 1 — Диапазоны массовой доли (массовой концентрации) компонентов, определяемых в попутном нефтяном газе

Наименование компонента	Диапазон массовой доли, % (массовой концентрации, г/м^3)
Сероводород	От 0,0002 до 0,1 включ. (от 0,002 · ρ_c* до 1,0 · ρ_c включ.)
Сероокcид углерода (карбонилсульфид)	От 0,0002 до 0,05 включ. (От 0,002 · ρ_c до 0,5 · ρ_c включ.)
Метилмеркаптан	
Этилмеркаптан	
Диметилсульфид	
Дисульфид углерода (сероуглерод)	
Изопропилмеркаптан	
н-Пропилмеркаптан	
2-Метил-2-пропилмеркаптан (*трет*-бутилмеркаптан)	
2-Метил-1-пропилмеркаптан (изобутилмеркаптан)	
1-Метил-1-пропилмеркаптан (*втор*-бутилмеркаптан)	
Метилэтилсульфид	

Издание официальное

Окончание таблицы 1

Наименование компонента	Диапазон массовой доли, % (массовой концентрации, г/м^3)
н-Бутилмеркаптан	От 0,0002 до 0,05 включ. (От 0,002 · ρ_c до 0,5 · ρ_c включ.)
Диэтилсульфид	
Диметилдисульфид	
2-Метилтиофен	
3-Метилтиофен	
Тиофен	
Тетрагидротиофен (тиофан)	
Метилэтилдисульфид	
2-Этилтиофен	
2,5-Диметилтиофен	
Метилизопропилдисульфид	
Диэтилдисульфид	
Метил-*н*-пропилдисульфид	
Бензотиофен	От 0,0010 до 0,05 включ. (От 0,01· ρ_c до 0,5 · ρ_c включ.)
* Значения массовой концентрации приведены в зависимости от плотности газа при стандартных условиях, ρ_c, г/дм^3.	

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.0.004—2015 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

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 12.1.030—81 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление

ГОСТ 12.2.091—2012 Безопасность электрического оборудования для измерения, управления и лабораторного применения. Часть 1. Общие требования

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 Рр<=19,6 МПа (200 кгс/см^2). Технические условия

ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 4095—75 Изооктан технический. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

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

ГОСТ 5789—78 Реактивы. Толуол. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 13861—89 Редукторы для газопламенной обработки. Общие технические условия

ГОСТ 17310—2002 Газы. Пикнометрический метод определения плотности

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

ГОСТ 17567—81 Хроматография газовая. Термины и определения

ГОСТ 18954—73 Прибор и пипетки стеклянные для отбора и хранения проб газа. Технические условия

ГОСТ 28498—90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. 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 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 30852.19—2002 (МЭК 60079-20:1996) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 20. Данные по горючим газам и парам, относящиеся к эксплуатации электрооборудования

ГОСТ 31369—2008 (ИСО 6976:1995) Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава

ГОСТ 31370—2008 (ИСО 10715:1997) Газ природный. Руководство по отбору проб

ГОСТ 31371.1—2008 (ИСО 6974-1:2000) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 1. Руководство по проведению анализа

ГОСТ Р 8.563—2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

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

ГОСТ Р ИСО 7870-2—2015 Статистические методы. Контрольные карты. Часть 2. Контрольные карты Шухарта

ГОСТ Р 51673—2000 Водород газообразный чистый. Технические условия

ГОСТ Р 54973—2012 Переработка попутного нефтяного газа. Термины и определения

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

ГОСТ Р 56333—2015 Газы горючие природные. Стандартные условия измерения и вычисления физико-химических свойств

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 термины в соответствии с ГОСТ 17567, ГОСТ 31370, ГОСТ 31371.1, ГОСТ Р ИСО 5725-1, а также следующие термины с соответствующими определениями и сокращениями:

3.1

попутный нефтяной газ; ПНГ: Газообразная смесь углеводородных и неуглеводородных компонентов, добываемая совместно с нефтью через нефтяные скважины и выделяющаяся из нефти в процессе ее промысловой подготовки.

[ГОСТ Р 54973—2012, статья 1]

3.2

состав (попутного нефтяного газа): Характеристика попутного нефтяного газа как многокомпонентной смеси, содержащей в себе различные углеводороды в газообразном состоянии, нежелательные компоненты, твердые механические и жидкие примеси.

Примечания

1 Компонентный состав попутного нефтяного газа зависит от состава пластовой смеси, а также условий добычи и подготовки нефти, в связи с чем может существенно меняться.

2 К нежелательным компонентам относятся серосодержащие вещества (сероводород и меркаптаны) и примеси, снижающие потребительские свойства газа (диоксид углерода, пары ртути и т. д.).

[ГОСТ Р 54973—2012, статья 2]

3.3

методика (метод) измерений: Совокупность конкретно описанных операций, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с установленными показателями точности.

[ГОСТ Р 8.563—2009, статья 3.1]

3.4

показатель точности измерений: Установленная характеристика точности любого результата измерений, полученного при соблюдении требований и правил данной методики измерений.

[ГОСТ Р 8.563—2009, статья 3.4]

3.5

стандартные условия: Температура 293,15 К (20 °С); давление 101325 Па (760 мм рт. ст.).

[ГОСТ Р 56333—2015, статья 4.1]

4 Обозначения

В настоящем стандарте применены следующие обозначения:

w_i — массовая доля, %;

x_i — молярная доля, %;

C_i — массовая концентрация, мкг/см^3;

m — масса, мг (нг);

V — объем, м^3 (см^3, мм^3);

n — число результатов определений;

M — молярная масса, г/моль;

K — градуировочный коэффициент;

τ — значение времени удерживания, c;

λ — значение ширины пика компонента на половине высоты, c;

$R_{1,2}$ — разрешающая способность хроматографической колонки;

S — площадь пика (сигнал детектора), единицы счета;

δ — показатель точности (границы относительной погрешности), %;

σ_r — относительное стандартное отклонение повторяемости, %;

ρ — плотность, г/дм^3 (кг/м^3);

j — показатель степени;

i — нижний индекс для серосодержащего компонента пробы ПНГ, стандартного образца или градуировочной смеси;

min — верхний индекс для минимального значения;

max — верхний индекс для максимального значения;

ср — среднее арифметическое значение.

Примечание — Остальные обозначения указаны непосредственно в тексте стандарта.

5 Сущность метода

Массовую долю (массовую концентрацию) серосодержащих соединений в ПНГ определяют методом газовой хроматографии с учетом основных нормативных положений стандарта [1]. После разделения определяемых компонентов на капиллярной колонке в режиме программирования температуры их регистрируют с помощью сероселективного пламенно-фотометрического детектора (ПФД). Для вычисления массовой доли или массовой концентрации индивидуальных ССС используют метод абсолютной градуировки по стандартным образцам состава газовых смесей или по градуировочным растворам.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 К работе с ПНГ приступают после прохождения противопожарного инструктажа, обучения правилам безопасности и проверки знаний в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

6.2 Все производственные помещения, в которых проводятся работы с ПНГ, должны быть обеспечены вентиляцией, соответствующей требованиям ГОСТ 12.4.021.

6.3 При работе с ПНГ должны соблюдаться требования Федеральных норм и правил в области промышленной безопасности [2], [3] и требования технического регламента Таможенного союза [4].

6.4 Углеводороды, входящие в состав ПНГ, образуют с воздухом горючие взрывоопасные смеси. Классы взрывоопасных зон определяют по ГОСТ 30852.19.

6.5 Углеводороды, входящие в состав ПНГ, относят по токсикологической характеристике согласно ГОСТ 12.1.007 к веществам класса опасности 4, серосодержащие компоненты — к веществам классов опасности 2 и 3.

Предельно-допустимые концентрации паров углеводородов в воздухе рабочей зоны установлены в ГОСТ 12.1.005 и гигиенических нормативах [5].

ПДК метана в воздухе рабочей зоны — 7000 мг/м^3 (максимальная разовая); алифатических предельных углеводородов C_2—C_{10} (в пересчете на углерод) — 900/300 мг/м^3 (максимальная разовая/среднесменная).

ПДК сероводорода в воздухе рабочей зоны — 10 мг/м^3; сероводорода в смеси с углеводородами C_1—C_5 — 3 мг/м^3.

ПДК метилмеркаптана в воздухе рабочей зоны — 0,8 мг/м^3; этилмеркаптана — 1 мг/м^3; дисульфида углерода — 10/3 мг/м^3 (максимальная разовая/среднесменная); сероокиси углерода — 10 мг/м^3.

6.6 При выполнении анализа на хроматографах следует соблюдать требования электробезопасности по ГОСТ 12.1.030 и ГОСТ 12.2.091. К работе на хроматографе приступают после ознакомления с мерами безопасности, изложенными в соответствующих разделах руководства по эксплуатации применяемого хроматографа.

6.7 Общие правила по обеспечению взрыво- и пожаробезопасности, меры предупреждения и средства защиты работающих от воздействия ПНГ, требования к личной гигиене, оборудованию и помещениям регламентируются системой стандартов безопасности труда, утвержденных в организации в установленном порядке.

7 Требования к квалификации персонала

7.1 К выполнению анализов и обработке их результатов допускают лиц, имеющих высшее или среднее профессиональное образование, опыт работы с газом, находящимся в баллонах под давлением, прошедших инструктаж и проверку знаний по охране труда, инструктаж по безопасности и проверку знаний производственных инструкций по профессии, владеющих техникой газохроматографического анализа и процедурами обработки результатов, изучивших руководство по эксплуатации применяемого оборудования и настоящий стандарт.

7.2 Ремонт и наладку средств измерений осуществляют специалисты, имеющие квалификацию в соответствии с требованиями эксплуатационной документации на оборудование.

8 Отбор проб

8.1 Пробы ПНГ с избыточным давлением выше 0,2 Мпа отбирают в металлические пробоотборники в соответствии с требованиями ГОСТ 31370 (приложение К). Внутренняя поверхность пробоотборников, используемых для отбора проб серосодержащего газа, должна быть выполнена из инертного по отношению к нему материала

Пробы ПНГ с избыточным давлением не выше 0,2 Мпа отбирают в сухие газовые пипетки по ГОСТ 18954 в соответствии с требованиями ГОСТ 31370 (приложение С) или в пакеты для отбора проб газа, изготовленные из полимерного материала (тефлона, тедлара).

8.2 Отбор проб в пакеты из полимерного материала

8.2.1 Для очистки пакета от следов предыдущей пробы его заполняют азотом или инертным газом и вакуумируют. Для этого пакет подсоединяют к вакуумному насосу, открывают вентиль на пакете и включают насос. По завершении процесса вакуумирования выключают насос, закрывают вентиль на пакете и отсоединяют пакет от насоса. Если в пакете ранее находилась проба, содержащая ССС, процедуру повторяют не менее трех раз.

8.2.2 Перед проведением отбора проб на выходе пробоотборной линии устанавливают вентиль тонкой регулировки. Затем открывают вентиль на выходе пробоотборной линии и вентиль тонкой регулировки и продувают пробоотборную линию при расходе газа 2—3 дм^3/мин в течение 5 мин до полного удаления возможных загрязнений, после чего оба вентиля закрывают.

8.2.3 Герметично присоединяют пакет к пробоотборной линии через вентиль тонкой регулировки. Открывают вентиль на пакете, затем открывают вентиль на пробоотборной линии и постепенно открывают вентиль тонкой регулировки, с помощью которого регулируют скорость потока пробы (не более 3 дм^3/мин).

8.2.4 После заполнения пакета пробой закрывают вентиль тонкой регулировки, вентиль на пакете, отсоединяют пакет и закрывают вентиль на пробоотборной линии.

8.2.5 Прикрепляют к пакету этикетку с указанием полной информации об отобранной пробе по ГОСТ 31370.

8.3 Анализ проб, отобранных в пакеты из полимерного материала, следует проводить не позднее чем через 24 ч после их отбора. Допускается увеличение времени хранения проб, отобранных в пробоотборники, внутренняя поверхность которых изготовлена из инертного по отношению к ССС материала.

9 Общие условия выполнения анализов

9.1 Условия выполнения хроматографических анализов – по ГОСТ 26703.

9.2 Средства измерений (далее — СИ), применяют только при положительных результатах их поверки или калибровки, которые подтверждаются действующими свидетельствами о поверке (сертификатами калибровки) или поверительными клеймами.

9.3 Диапазоны измерений применяемых СИ должны перекрывать диапазоны возможных значений измеряемых величин.

9.4 Монтаж электрических и газовых линий и подготовку аппаратуры к измерениям осуществляют согласно требованиям предприятия-изготовителя. Подключение хроматографа к электрической сети, проверку на герметичность и вывод на режим выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации хроматографа.

9.5 Все газовые линии, а также все детали основного и вспомогательного оборудования, контактирующие с ПНГ и градуировочной смесью, должны быть изготовлены из материалов, инертных по отношению к компонентам пробы и не приводящих к изменению его состава (см. ГОСТ 31370).

9.6 Основные и вспомогательные средства измерений применяют в соответствии с требованиями руководства по эксплуатации и безопасности их применения.

9.7 При настройке хроматографа для обеспечения надежности результатов определения массовой доли индивидуально определяемых компонентов проверяют разрешающую способность колонки R по формуле

$$R_{1,2} = \frac{2 \cdot (\tau_2 - \tau_1)}{1{,}699 \cdot (\lambda_2 + \lambda_1)}, \quad (1)$$

где τ_1 и τ_2 — значения времени удерживания для компонентов 1 и 2 соответственно, с;

λ_1 и λ_2 — значения ширины пиков компонентов 1 и 2 на половине высоты, с.

В качестве парных компонентов следует использовать: изопропилмеркаптан — *н*-пропилмеркаптан, 2-метилтиофен — 3-метилтиофен.

10 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

10.1 Основные средства измерений и материалы

10.1.1 Газовый хроматограф, оснащенный:

а) блоком электронного управления хроматографом и программным обеспечением для сбора, обработки и хранения результатов измерений;

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

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

г) испарителем и/или дозирующим устройством, обеспечивающим ввод пробы газа в автоматическом или ручном режиме;

д) капиллярной хроматографической колонкой GS-GasPro из кварцевого стекла длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм или капиллярной хроматографической колонкой DB-1 (неподвижная фаза диметилполисилоксан), длиной от 30 до 60 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщиной пленки неподвижной фазы от 4 до 5 мкм.

Примечание — Можно использовать любую колонку, обеспечивающую достаточное разрешение пиков определяемых компонентов, а также характеризующуюся незначительным выносом неподвижной фазы из колонки при температуре проведения анализа (например, Optima-5 с неподвижной фазой 5 % фенил-95 % диметилполисилоксан).

10.1.2 Стандартные образцы состава газовых смесей — серосодержащие соединения, например, ГСО 9554—2010, ГСО 10537—2014 (СС-ММ-1) или ГСО 10538—2014 (СС-ММ-2).

Перечень серосодержащих компонентов в градуировочной смеси должен соответствовать перечню серосодержащих соединений в анализируемом образце ПНГ.

Примечание — Метрологические (аттестационные) характеристики стандартных образцов должны быть не хуже указанных в п. 10.1.2.

10.1.3 Весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ Р 53228 с наибольшим пределом взвешивания от 0,15 до 0,22 кг, с пределами допускаемой погрешности (при поверке) не более ±1 мг для измеряемой нагрузки.

10.1.4 Шприц газонепроницаемый фирмы SGE, Hamilton (серии 1000, 1700) 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.

10.1.5 Микрошприц фирмы SGE (серии SGE-Chromatec) или аналогичного типа вместимостью 1 или 10 мм^3 с ценой деления 0,02 и 0,2 мм^3, соответственно.

10.1.6 Пипетки по ГОСТ 29227 (с ценой деления 0,01, 0,02, 0,05 и 0,1 см^3, соответственно) вместимостью 1, 2, 5, 10 см^3 или пипетки по ГОСТ 29169.

10.1.7 Колбы мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 50 и 100 см^3.

10.2 Вспомогательные средства измерений, устройства и реактивы

10.2.1 Пробоотборники переносные в соответствии с ГОСТ 31370 (приложение К).

10.2.2 Пакеты для отбора проб газа, изготовленные из полимерного материала (тефлона, тедлара), объемом от 1 до 10 дм^3.

10.2.3 Пипетки газовые по ГОСТ 18954.

10.2.4 Вентиль тонкой регулировки расхода газа, например, натекатель Н-12 по [6].

10.2.5 Манометр образцовый класса точности 0,4, например, типа МО –160-0,6 МПа.

10.2.6 Термометр по ГОСТ 28498 с диапазоном измерений от 0 °С до 55 °С и ценой деления 0,1 °С.

10.2.7 Барометр-анероид с диапазоном измерений от 79,5 до 106,5 кПа и ценой деления 0,1 кПа, например, барометр-анероид БАММ –1 по [7].

10.2.8 Гигрометр (психрометр) с диапазоном измерений относительной влажности от 30 % до 90 %, пределами допускаемой абсолютной погрешности не более ±6 %, например, гигрометр психрометрический типа ВИТ-2 по [8].

10.2.9 Баллон из углеродистой стали марки 150у по ГОСТ 949 вместимостью 40 дм^3.

10.2.10 Редуктор баллонный типа БКО-25-2 или БКО-50-2 по ГОСТ 13861.

10.2.11 Насос вакуумный номинальной производительностью от 1,9 до 2,2 м³/ч и предельным разрежением 80 мбар.
10.2.12 Счетчик газовый для газовых потоков с объемными расходами < 5 дм³/мин.
10.2.13 Посуда лабораторная стеклянная по ГОСТ 25336.
10.2.14 Гелий очищенный газообразный марки А с содержанием гелия не менее 99,99 % по [9].
10.2.15 Водород газообразный первого или высшего сорта по ГОСТ Р 51673.
10.2.16 Воздух сжатый класса 0 по ГОСТ 17433.
10.2.17 Диэтилсульфид с массовой долей основного вещества 98 %.
10.2.18 Диметилдисульфид с массовой долей основного вещества 97 %.
10.2.19 Диэтилдисульфид с массовой долей основного вещества 99 %.
10.2.20 Метилизопропилдисульфид с массовой долей основного вещества 95 %.
10.2.21 2-Метил-1-пропилмеркаптан с массовой долей основного вещества 95 %.
10.2.22 Тетрагидротиофен с массовой долей основного вещества 98 %.
10.2.23 2-Этилтиофен, 3-метилтиофен с массовой долей основного вещества 98 %.
10.2.24 Бензотиофен с массовой долей основного вещества 99 %.
10.2.25 Натрия гидроокись квалификации х. ч. или ч. д. а по ГОСТ 4328.
10.2.26 Кадмий хлористый 2,5-водный по ГОСТ 4330.
10.2.27 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.
10.2.28 Изооктан технический по ГОСТ 4095.
10.2.29 Толуол квалификации ч. д. а по ГОСТ 5789.
10.2.30 Трубка тефлоновая длиной от 0,2 до 10,0 м, 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.

11 Подготовка к выполнению измерений

11.1 При подготовке к выполнению анализа проводят:
- установку хроматографической колонки (если ее монтаж не проведен предприятием-изготовителем);
- кондиционирование (регенерацию) хроматографической колонки.

11.2 Установка капиллярной хроматографической колонки

Капиллярную хроматографическую колонку устанавливают в термостат хроматографа и, не присоединяя к детектору, кондиционируют в потоке газа-носителя (гелия) с расходом от 5 до 10 см³/мин, повышая температуру со скоростью 5—10 °С/мин до 250 °С (для колонки GS-GasPro) или 320 °С (для колонок Optima-5, DB-1), и выдерживают при этих температурах 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 2). При стабильной нулевой линии определяют разрешающую способность колонки по 9.8.

Колонки готовы к работе, если они обеспечивают разрешение пиков изопропилмеркаптана и *н*-пропилмеркаптана или пиков 2-метилтиофена и 3-метилтиофена $R_{1,2}$ (например, хроматограмма стандартного образца по 10.1.2) не менее 1,0.

Таблица 2 — Условия градуировки прибора и проведения хроматографического анализа

Параметр	Значение	
Капиллярная колонка	GS-GasPro	DB-1, Optima-5
Тип колонки	PLOT	WCOT
Длина колонки, м	30	30—60
Внутренний диаметр колонки, мм	0,32	0,32
Толщина неподвижной жидкой фазы, мкм	—	4—5
Детектор	ПФД	
Газ-носитель	Гелий	

Окончание таблицы 2

Параметр	Значение	
Начальная температура термостата, °С (время выдерживания, мин)	60 (2)	30 (1,5)
Скорость нагрева термостата, °С/мин	15—20	15
Конечная температура термостата, °С (время выдерживания, мин)	240 (10)	250 (10)
Температура испарителя, °С	150	150
Температура детектора, °С	250	250
Расход газа-носителя, $см^3$/мин	2—5	
Расход водорода, $см^3$/мин	120	
Расход воздуха, $см^3$/мин	50	
Объем пробы или стандартного образца состава газовых смесей, $см^3$	0,025—0,7	
Объем градуировочного раствора, $мм^3$	0,1—1,0	
Примечание — Разрешение пика сероокиси углерода от пика сероводорода при молярной доле последнего в пробе более 0,5 % на колонках DB-1, Optima-5 может быть недостаточным для его надежного определения.		

11.3 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 11.2.

Хроматографическую колонку регенерируют по 11.2.

12 Градуировка хроматографа

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

12.2 Зависимость площади пика S серосодержащего соединения от его массовой концентрации (при внесении в хроматограф одинаковых объемов различных стандартных образцов) для ПФД является нелинейной и выражается формулой (2)

$$S = kC_i^j, \quad (2)$$

где S — площадь пика i-го серосодержащего компонента в стандартном образце, единицы счета;

k — коэффициент пропорциональности;

C_i — массовая концентрация определяемого серосодержащего соединения в стандартном образце, $мг/м^3$;

j — показатель степени, близкий или равный двум.

При использовании для градуировки хроматографа различных объемов одного стандартного образца формула (2) преобразуется в формулу (3)

$$S = km^j, \quad (3)$$

где S — площадь пика i-го серосодержащего компонента в стандартном образце, единицы счета;

k — коэффициент пропорциональности;

m — масса серосодержащего соединения, нг;

j — показатель степени, близкий или равный двум.

При этом массу введенного в хроматограф ССС m_i, нг, вычисляют по формуле

$$m_i = C_i \cdot V \cdot 10^6, \quad (4)$$

где C_i — массовая концентрация определяемого серосодержащего соединения в стандартном образце, $мг/м^3$;

V — введенный в хроматограф объем стандартного образца, $м^3$;

10^6 — коэффициент пересчета миллиграммов в нанограммы.

Формула (3) является более универсальной по сравнению с формулой (2), т. к. ее можно использовать для различных конфигураций хроматографа (введение в хроматограф как одинаковых, так и разных объемов стандартных образцов и анализируемых проб). Логарифмирование уравнения (3) приводит к линеаризации степенной зависимости

$$\lg S = \lg k + j \cdot \lg m. \quad (5)$$

12.3 Градуировку хроматографа проводят при условиях, приведенных в таблице 2. Массу ССС варьируют путем использования разных стандартных образцов (если ввод пробы в хроматограф осуществляется с использованием дозирующего устройства фиксированного объема) или введением в хроматограф разных объемов одного стандартного образца (если пробу вводят в испаритель хроматографа с помощью микрошприца).

Строят линейный 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. Экстраполяция полученной градуировочной зависимости в области больших или меньших значений не должна превышать 20 % значения площади пика, соответствующего ближайшей градуировочной точке.

12.4 Градуировка хроматографа с использованием стандартных образцов состава газовых смесей

12.4.1 Градуировка хроматографа, оборудованного испарителем

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 щелочным раствором хлористого кадмия (для химического связывания легких ССС). Все газовые подводки выполняют из фторопластовой трубки.

Примечание — Для приготовления щелочного раствора хлористого кадмия в сосуд из полипропилена или тефлона вместимостью 250 см^3 помещают 100 см^3 воды. Затем в него вносят приблизительно 4 г гидроокиси натрия и 10 г хлористого кадмия и перемешивают. При этом образуется белый осадок гидроокиси кадмия, который не мешает нейтрализации ССС.

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 см^3 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 может свидетельствовать появление на хроматограмме пиков с плоскими вершинами или инверсия пиков ССС. В этом случае объем вводимого стандартного образца следует уменьшить. Массу введенного в хроматограф серосодержащего соединения m_i, нг, вычисляют по формуле (4).

При построении градуировочного графика значение относительного стандартного отклонения для площадей пиков ССС не должно превышать допускаемых значений относительного стандартного отклонения повторяемости (см. раздел 15, таблица 4).

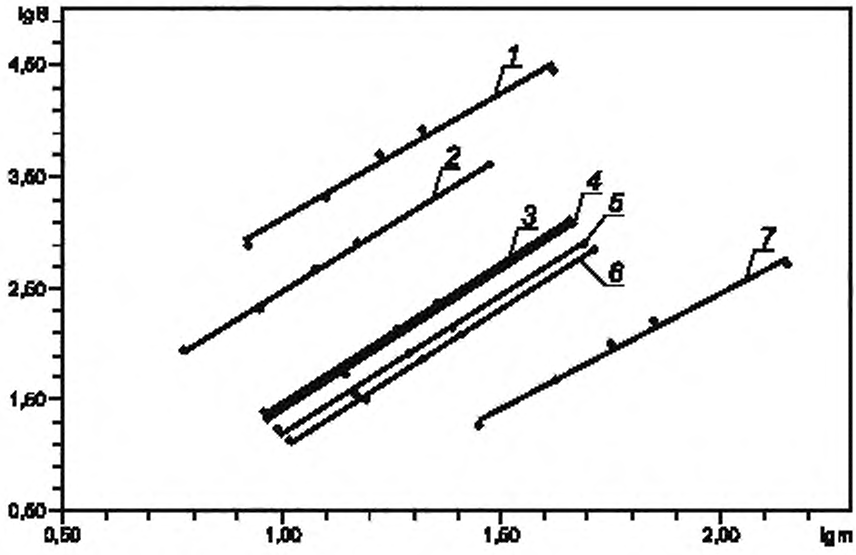
После хроматографирования стандартного образца/стандартных образцов строят градуировочный график (при использовании газового хроматографа, оснащенного в соответствии с 10.1.1, эта процедура может быть выполнена в полуавтоматическом режиме). Для этого в программе необходимо указать массу определяемого ССС во вводимом в хроматограф объеме стандартного образца для каждой точки градуировочного графика, а также его форму (билогарифмическая зависимость).

Проверку градуировочных графиков проводят путем анализа одного из стандартных образцов, использованных для их построения. Для этого проводят хроматографирование от 0,025 см^3 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

$K = 0,5 \cdot \delta$, где δ — границы относительной погрешности, % (см. таблицу 4). Градуировочный график считают приемлемым, если вычисленное программным обеспечением хроматографа значение коэффициента корреляции с линейной зависимостью не ниже 0,97.

При регулярном (ежедневном или несколько раз в неделю) проведении анализов градуировочные графики проверяют еженедельно. Если анализы выполняются реже, то перед каждой серией анализов необходимо построение градуировочного графика согласно процедуре, приведенной в настоящем разделе. Градуировочные графики строят заново не реже одного раза в месяц, при замене хроматографической колонки, детектора, изменении режима работы, а также при изменении площадей хроматографических пиков определяемых ССС больше, чем на 15 %.

Типовые градуировочные графики приведены на рисунке 1.



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

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

12.4.2 Градуировка хроматографа, оборудованного краном-дозатором

Для ввода пробы баллон со стандартным образцом через вентиль тонкой регулировки присоединяют к крану-дозатору хроматографа, трубку на выходе из дозатора опускают в емкость со щелочным раствором хлористого кадмия. Расстояние от вентиля тонкой регулировки до крана-дозатора должно быть минимально возможным.

Перед началом градуировки открывают вентиль баллона со стандартным образцом и, приоткрыв вентиль тонкой регулировки, продувают петлю крана-дозатора и подводящие линии стандартным образцом газовой смеси (объем продуваемого газа должен быть не менее 20-кратного общего объема дозирующей петли крана-дозатора и подводящих трубок). После завершения продувки перекрывают поток стандартного образца, ждут 1—2 с для выравнивания давления пробы с давлением окружающей среды и переключением дозирующего устройства вводят образец в хроматограф.

Для построения градуировочной зависимости используют 4—5 стандартных образцов различного состава, каждый стандартный образец хроматографируют не менее трех раз.

Примечание — При определении низких содержаний индивидуальных ССС (до 0,005 % масс.) допускается построение градуировочного графика по двум экспериментальным точкам, концентрация определяемых компонентов в которых соответствует примерно 15 % и 80 % от указанной верхней границы концентраций.

Построение и проверку градуировочных графиков проводят по 12.4.1.

12.5 Градуировка хроматографа с использованием градуировочных растворов

Градуировочные растворы готовят разбавлением исходного раствора, содержащего смесь индивидуальных ССС с номинальной массовой концентрацией каждого серосодержащего 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 помещают от 80 до 120 мг ССС по п. 10.2.17—10.2.24. Жидкие ССС вносят в колбу с помощью шприца или микропипетки (приблизительно от 100 до 120 мм^3). Твердые ССС вносят в колбу с помощью шпателя из нержавеющей стали, стекла или фарфора. После добавления каждого компонента результаты взвешивания записывают 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 3, доводят объем раствора до метки смесью толуола с изооктаном и тщательно перемешивают. Вычисляют точную концентрацию каждого ССС в градуировочных растворах.

Таблица 3 — Градуировочные растворы на основе жидких ССС

Параметр	Градуировочный раствор				
	1	2	3	4	5
Объем исходного раствора, см^3	0,25	1,0	2,5	10	25
Номинальная массовая концентрация каждого ССС, мкг/см^3	5	20	50	200	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 от 0,1 до 1,0 мм^3 каждого градуировочного раствора и проводят хроматографический анализ в условиях, приведенных в таблице 2. Каждое измерение повторяют по три раза.

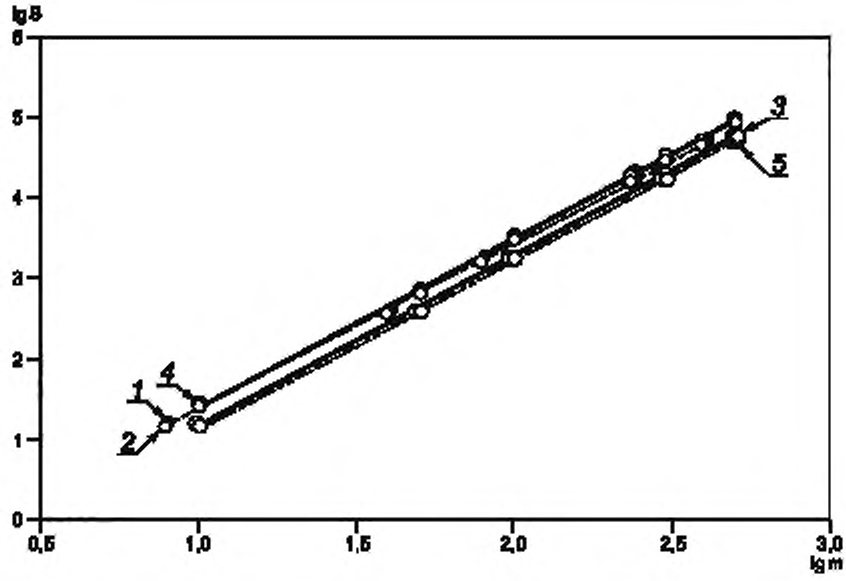
Массу каждого введенного ССС m_i, нг, вычисляют по формуле

$$m_i = C_i \cdot V, \quad (6)$$

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

V — объем градуировочного раствора, введенного в хроматограф, мм^3.

Построение и проверку градуировочных графиков проводят аналогично приведенному в 12.4.1. Типовые градуировочные зависимости приведены на рисунке 2.



1 — 2-метил-1-пропилмеркаптан, *2* — диэтилсульфид; *3* — 2-этилтиофен; *4* — тетрагидротиофен; *5* — диэтилдисульфид

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

13 Проведение измерений

13.1 Градуировку хроматографа и определение массовой доли ССС в пробах ПНГ проводят в режиме программирования температуры термостата колонок при условиях, приведенных в таблице 2. Дозирование анализируемой пробы в лабораторный хроматограф осуществляют в ручном или автоматическом режиме.

13.2 Если хроматограф оборудован краном-дозатором, пробу ПНГ, отобранную в пробоотборник, подают на анализ в соответствии с процедурой, приведенной в 12.4.2. Для анализа проб ПНГ, отобранных в пластиковый пакет, их отбирают из пакета в газовый шприц большого объема (например, 100 см^3), из которого дозируют в хроматограф по вышеописанной процедуре. Допускается подключение пакета с пробой к крану-дозатору и последующее поддавливание для ввода пробы в хроматограф.

Если хроматограф оборудован испарителем, то после его выхода на рабочий режим газонепроницаемым шприцем отбирают определенный объем ПНГ и вводят в хроматограф, повторяя ввод каждой пробы не менее трех раз.

13.3 При высокой концентрации сероводорода в пробе ПНГ пик серооксида углерода может частично перекрываться с пиком сероводорода. В этом случае для определения серооксида углерода следует уменьшить объем вводимой в испаритель хроматографа пробы до 25—50 мм^3. При дозировании пробы краном-дозатором допускается конфигурировать на хроматографе два однотипных аналитических тракта, отличающихся объемом петли установленного дозатора.

Типовые хроматограммы определения ССС в попутном нефтяном газе приведены на рисунках 3 и 4. Относительное время удерживания для основных компонентов и серосодержащих соединений попутного нефтяного газа приведены в приложении А.

14 Обработка результатов измерений

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

14.2 Массовую концентрацию серосодержащего соединения в ПНГ C_i, г/м³ (нг/мм³), вычисляют по формуле

$$C_i = \frac{10^{\lg m_i}}{10^3 \cdot V}, \quad (7)$$

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

10^3 — коэффициент пересчета см³ в мм³;

V — объем введенной пробы ПНГ, см³.

14.3 Массовую долю определяемого серосодержащего соединения в ПНГ w_i, %, вычисляют по формуле

$$w_i = \frac{10^{\lg m_i} \cdot 100}{10^9 \cdot V \cdot \rho}, \quad (8)$$

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

10^9 — коэффициент пересчета граммов в нанограммы;

V — объем введенной пробы ПНГ, см³;

ρ — плотность ПНГ при стандартных условиях, г/см³;

или по формуле

$$w_i^{ср} = \frac{C_i}{10^3 \cdot \rho} \cdot 100, \quad (9)$$

где C_i — массовая концентрация определяемого серосодержащего соединения в ПНГ, г/м³, вычисленная по формуле (7);

10^3 — коэффициент пересчета килограммов в граммы;

ρ — плотность ПНГ при стандартных условиях, кг/м³.

14.4 Плотность ПНГ измеряют пикнометрическим методом по ГОСТ 17310 или вычисляют по его компонентному составу в соответствии с ГОСТ 31369.

Примечания

1 Расчетный метод определения плотности ПНГ при стандартных условиях по ГОСТ 31369 допускается применять, если молярная доля метана в ПНГ составляет не менее 50 %.

2 При вычислении плотности ПНГ по ГОСТ 31369 для расчета значения идеальной плотности используют значения молярных масс серосодержащих соединений, приведенные в приложении Б (таблица Б.1). При пересчете идеальной плотности в реальную влиянием на коэффициент сжимаемости газа серосодержащих компонентов (кроме сероводорода) пренебрегают.

14.5 За результат анализа принимают среднее арифметическое значение трех параллельных результатов определений, прошедших проверку приемлемости в условиях повторяемости.

Проверку приемлемости результатов измерений в условиях повторяемости проводят следующим образом:

- по результатам трех параллельных определений вычисляют их среднее арифметическое значение $w_i^{ср}$ или $C_i^{ср}$ и проверяют выполнение условия

$$\frac{|w_i^{max} - w_i^{min}|}{w_i^{ср}} \cdot 100 \le CR_{i\,0,95} \quad (10)$$

или

$$\frac{|C_i^{max} - C_i^{min}|}{C_i^{ср}} \cdot 100 \le CR_{i\,0,95}, \quad (11)$$

где w_i^{max}, w_i^{min} (C_i^{max}, C_i^{min}) — максимальное и минимальное значения из полученных трех результатов параллельных определений массовой доли (массовой концентрации) определяемого серосодержащего соединения i в ПНГ, % (г/м³);

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

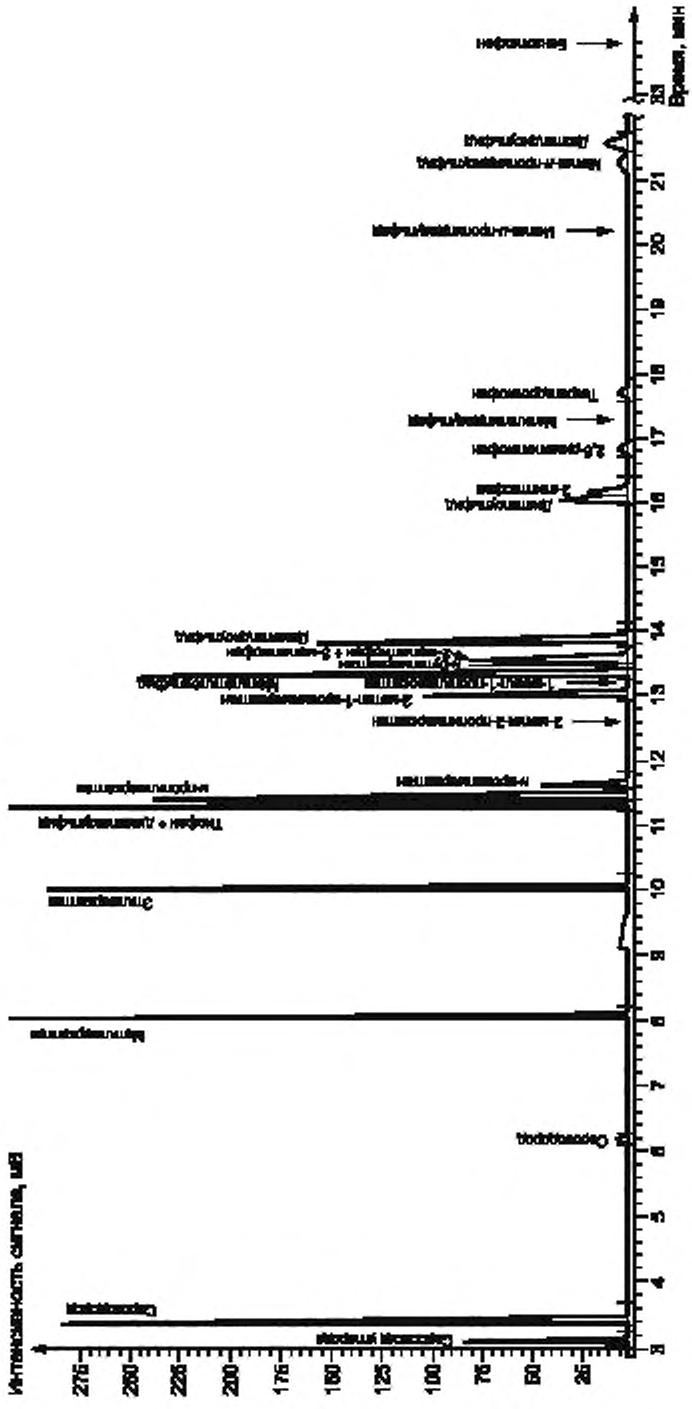


Рисунок 3 — Типовая хроматограмма серосодержащих соединений в попутном нефтяном газе с использованием капиллярной колонки GS-GasPro

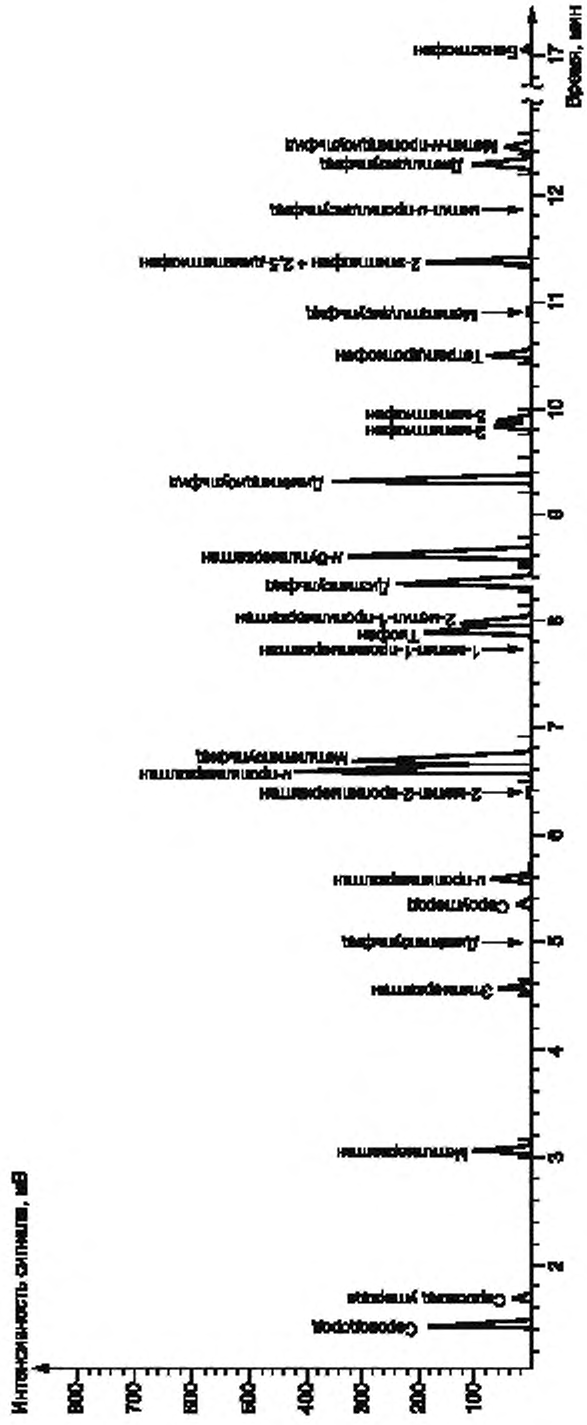


Рисунок 4 — Типовая хроматограмма серосодержащих соединений в попутном нефтяном газе с использованием капиллярной колонки Optima-5

$$CR_{i0,95} = 3,3 \cdot \sigma_r, \quad (12)$$

где σ_r — допускаемое значение относительного стандартного отклонения повторяемости, %, выбираемое в соответствии с таблицей 4.

Если условие формулы (12) не выполняется, то проводят три дополнительных параллельных определения массовой доли (массовой концентрации) определяемого серосодержащего соединения *i* в ПНГ и вновь контролируют их приемлемость.

Если после проведения дополнительных определений условие по формуле (12) не выполняется, выясняют причины превышения критического диапазона и устраняют их. После этого измерения полностью повторяют по разделу 13, контролируя приемлемость вновь получаемых результатов.

14.6 Молярную долю серосодержащего соединения в ПНГ x_i, %, вычисляют по формуле

$$x_i = \frac{w_i^{ср} \cdot \rho \cdot 24,04}{M_i}, \quad (13)$$

где $w_i^{ср}$ — результат измерения массовой доли определяемого серосодержащего соединения в ПНГ, %;

ρ — плотность ПНГ, г/дм^3;

24,04 — объем 1 моля газа при стандартных условиях, дм^3/моль;

M_i — молярная масса *i*-го серосодержащего компонента, г/моль (см. таблицу Б.1, приложения Б).

или по формуле

$$x_i^{ср} = \frac{C_i^{ср} \cdot 24,04}{10^3 \cdot M_i} \cdot 100, \quad (14)$$

где $C_i^{ср}$ — результат измерения массовой концентрации определяемого серосодержащего соединения в ПНГ, мг/дм^3;

24,04 — объем 1 моля газа при стандартных условиях, дм^3/моль;

10^3 — коэффициент пересчета граммов в миллиграммы;

M_i — молярная масса *i*-го серосодержащего компонента, г/моль (см. таблицу Б.1, приложения Б).

14.7 Результат измерения массовой доли *i*-го ССС в ПНГ $w_i^{ср}$, %, представляют в виде

$$w_i^{ср} \pm 0,01 \cdot \delta_i \cdot w_i^{ср}, \%,$$

где $\pm \delta_i$ — границы относительной погрешности, %, по таблице 4.

14.8 Результат измерения массовой концентрации *i*-го ССС в ПНГ $C_i^{ср}$, г/м^3, представляют в виде

$$C_i^{ср} \pm 0,01 \cdot \delta_i \cdot C_i^{ср}, \text{ г/м}^3,$$

где $\pm \delta_i$ — границы относительной погрешности (при $P = 0,95$), %, по таблице 4.

14.9 Значение, приведенное после знака «±» (граница абсолютной погрешности измерений), вычисляют и округляют до значащей цифры, сохраняя при этом:

а) две цифры, если первая значащая цифра равна 1 или 2;

б) одну цифру, если первая значащая цифра равна 3 и более.

Рассчитанные значения массовой доли *i*-го ССС в ПНГ $w_i^{ср}$ и массовой концентрации *i*-го ССС в ПНГ $C_i^{ср}$ округляют до того же десятичного знака, которым заканчивается округленное значение границы абсолютной погрешности измерений, приведенное после знака «±».

14.10 При значении массовой доли или массовой концентрации *i*-го серосодержащего компонента ниже нижней или выше верхней границы диапазона измерений полученный результат представляют в виде: «Массовая доля/концентрация компонента менее (более) _____ %» (указывают границу диапазона измерений *i*-го серосодержащего компонента в ПНГ).

15 Метрологические характеристики

15.1 В настоящем стандарте в качестве показателей точности измерений приняты границы относительной погрешности измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$.

15.2 Границы относительной погрешности $\pm \delta$, %, (при доверительной вероятности $P = 0,95$) измерения массовой доли и массовой концентрации ССС в ПНГ, а также допускаемые значения относительного стандартного отклонения повторяемости результатов измерений приведены в таблице 4.

Таблица 4 — Показатели точности результатов измерений серосодержащих соединений в попутном нефтяном газе

Массовая доля w_i, %, (массовая концентрация C_i^*, г/м^3) серосодержащих соединений в попутном нефтяном газе	Допускаемое значение относительного стандартного отклонения повторяемости σ_r, %	Границы относительной погрешности измерений ± δ, %, (при P = 0,95)
От 0,0002 до 0,001 включ. (от 0,002 · ρ до 0,01 ρ включ.)	6,1	32
Св. 0,001 до 0,005 включ. (св. 0,01 · ρ до 0,05 · ρ включ.)	4,8	27
Св 0,005 до 0,01 включ. (св. 0,05 · ρ до 0,1 · ρ включ.)	4,0	23
Св. 0,01 до 0,1 включ. (св. 0,1 · ρ до 1,0 · ρ включ.)	3,8	20
* Значения массовой концентрации приведены в зависимости от плотности ПНГ при стандартных условиях, ρ, г/дм^3.		

16 Контроль качества результатов измерений

16.1 Контроль качества результатов анализа 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 ИСО 7870-2 или по рекомендациям [10].

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

16.3 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)

Относительное время удерживания для основных компонентов и серосодержащих соединений попутного нефтяного газа

Таблица А.1 — Типичные значения относительного времени удерживания (относительно изопропилмеркаптана) с использованием капиллярной колонки GS-GasPro (длина колонки 30 м, внутренний диаметр колонки 0,32 мм)

Наименование компонента	Капиллярная колонка GS-GasPro (начальная температура колонки 60 °С)
Метан	0,14
Этан	0,17
Карбонилсульфид (сероокись углерода)	0,27
Сероводород	0,30
Пропан	0,29
Изобутан	0,46
н-Бутан	0,49
Дисульфид углерода (сероуглерод)	0,54
Изопентан	0,66
н-Пентан	0,68
Метилмеркаптан	0,71
Этилмеркаптан	0,88
Тиофен + Диметилсульфид	0,99
Изопропилмеркаптан	1,00
н-Пропилмеркаптан	1,02
2-Метил-2-пропилмеркаптан (*трет*-бутилмеркаптан)	1,10
2-Метил-1-пропилмеркаптан (изобутилмеркаптан)	1,14
1-Метил-1-пропилмеркаптан (*втор*-бутилмеркаптан)	1,16
Метилэтилсульфид	1,17
н-Бутилмеркаптан	1,18
2-Метилтиофен + 3-метилтиофен	1,19
Диметилдисульфид	1,21
Диэтилсульфид	1,40
2-Этилтиофен	1,41
2,5-Диметилтиофен	1,47
Метилэтилдисульфид	1,51
Тетрагидротиофен (тиофан)	1,55
Метилизопропилдисульфид	1,77
Метил-*н*-пропилдисульфид	1,86
Диэтилдисульфид	1,88
Бензотиофен	2,95

Таблица А.2 —Типичные значения относительного времени удерживания (относительно изопропилмеркаптана) с использованием капиллярной колонки Optima-5 (длина колонки 30 м, внутренний диаметр колонки 0,32 мм)

Наименование компонента	Капиллярная колонка Optima-5 (начальная температура колонки 30 °С)
Метан	0,23
Этан	0,27
Сероводород	0,26
Карбонилсульфид (сероокись углерода)	0,30
Пропан	0,35
Изобутан	0,48
н-Бутан	0,57
Метилмеркаптан	0,54
Изопентан	0,80
Этилмеркаптан	0,81
н-Пентан	0,88
Диметилсульфид	0,90
Дисульфид углерода (сероуглерод)	0,95
Изопропилмеркаптан	1,00
2-Метил-2-пропилмеркаптан (*трет*-бутилмеркаптан)	1,14
н-Пропилмеркаптан	1,19
Метилэтилсульфид	1,20
1-Метил-1-пропилмеркаптан (*втор*-бутилмеркаптан)	1,37
Тиофен	1,41
2-Метил-1-пропилмеркаптан (изобутилмеркаптан)	1,43
Диэтилсульфид	1,49
н-Бутилмеркаптан	1,54
Диметилдисульфид	1,66
2-Метилтиофен	1,75
3-Метилтиофен	1,77
Тетрагидротиофен (тиофан)	1,88
Метилэтилдисульфид	1,95
2-Этилтиофен + 2,5-Диметилтиофен	2,04
Метилизопропилдисульфид	2,12
Диэтилдисульфид	2,20
Метил-*н*-пропилдисульфид	2,22
Бензотиофен	3,07

Приложение Б
(справочное)

Химические формулы, молярные массы и температуры кипения ряда серосодержащих соединений

Таблица Б.1 — Химические формулы, молярные массы и температуры кипения ряда серосодержащих соединений

Наименование компонента	Химическая формула	Молярная масса, г/моль	Температура кипения, °С
Сероводород	H_2S	34,08	Минус 60,3
Карбонилсульфид (сероокись углерода)	COS	60,08	Минус 50,2
Метилмеркаптан	CH_3SH	48,11	6
Этилмеркаптан	C_2H_5SH	62,13	35
Диметилсульфид	$(CH_3)_2S$	62,13	37,3
Дисульфид углерода (сероуглерод)	CS_2	76,14	46
Изопропилмеркаптан	*и*-C_3H_7SH	76,16	52,5
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	109,7
2-Метилтиофен	$C_4H_3SCH_3$	98,17	112,6
3-Метилтиофен	$C_4H_3SCH_3$	98,17	115,4
Тетрагидротиофен (тиофан)	C_4H_8S	88,17	119
Метилэтилдисульфид	$CH_3S_2C_2H_5$	108,23	131,6
2-Этилтиофен	C_6H_8S	112,19	135,6
2,5-Диметилтиофен	$(CH_3)_2C_4H_2S$	112,19	137,5
Диэтилдисульфид	$(C_2H_5)_2S_2$	122,25	151,4
Метилизопропилдисульфид	$C_4H_{10}S_2$	122,25	37—38 (11 мм рт. ст.)
Метил-*н*-пропилдисульфид	$C_4H_{10}S_2$	122,25	69—71 (43 мм рт. ст.)
Бензотиофен	C_8H_6S	134,19	221—222

Библиография

[1]	ISO 19739:2004	Газ природный. Определение содержания соединений серы с использованием газовой хроматографии (Natural gas — Determination of sulfur compounds using gas chromatography)
[2]	Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила безопасности в нефтяной и газовой промышленности» (утверждены приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 12 марта 2013 г. № 101)	
[3]	Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением» (утверждены приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 25 марта 2014 г. № 116)	
[4]	Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 032/2013	О безопасности оборудования, работающего под избыточным давлением
[5]	Гигиенические нормативы Российской Федерации ГН 2.2.5.1313-03	Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны
[6]	ТУ 3742–004–53373468—2008	Натекатель Н-12. Технические условия
[7]	ТУ 25—11.1513—79	Барометр-анероид метеорологический БАММ-1
[8]	ТУ 251—11.1645—84	Гигрометр психрометрический типа ВИТ
[9]	ТУ 0271–135–31323949–05	Гелий газообразный сжатый
[10]	Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76—2014	Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

УДК 665.725:543.544:006.354 ОКС 75.060

Ключевые слова: попутный нефтяной газ, определение состава, метод газовой хроматографии, определение серосодержащих соединений, пламенно-фотометрический детектор

БЗ 11—2017/208

Редактор *А.А. Кабанов*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *С.В. Смирнова*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 27.12.2017. Подписано в печать 15.01.2018. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 3,26. Уч.-изд. л. 2,95. Тираж 27 экз. Зак. 150.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123001 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru)@gostinfo.ru

gost.e-ecolog.ru