ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

НЕФТЬ

Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов

СТ РК 1473-2005
(ГОСТ Р 50802 - 95, MOD)

Комитет по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан

Астана

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН АО «КазТрансОйл»

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ приказом Комитета по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан от 26 декабря 2005 года № 491

3 Настоящий стандарт является модифицированным относительно стандарта Российской Федерации ГОСТ Р 50802-95 « Нефть. Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов, MOD» путем введения в его структуру новых разделов и технических параметров, объяснение которым приведены во введении к настоящему стандарту и дополнительном приложении. Нормы и положения стандарта, отличающиеся от ГОСТ Р 50802-95 по тексту выделены наклонным шрифтом.

4 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ **2010 год**
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ **5 лет**

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Комитета по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан

Содержание

1	Область применения	1
2	Нормативные ссылки	1
3	Термины и определения	2
4	Общие положения	2
5	Требования безопасности	3
6	Требования к средствам контроля, материалам, реактивам и вспомогательным устройствам	4
7	Отбор проб и порядок подготовки к проведению анализа	5
8	Порядок проведения анализа	8
9	Обработка результатов анализа	9
10	Точность метода	10
Приложение А	Сравнение структуры настоящего стандарта со структурой ГОСТ Р 50802-95 «Нефть. Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов»	11
Приложение	Библиография	12

Введение

Разработка настоящего стандарта обусловлена необходимостью реализации требований СТ РК 1347-2005 « Нефть. Общие технические условия» в части подтверждения соответствия вида нефти в зависимости от содержания сероводорода и легких меркаптанов.

В отличие от ГОСТ Р 50802-95 «Нефть. Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов» в настоящем стандарте:

-в разделе 2 даны ссылки на государственный стандарт Республики Казахстан СТ РК 1347 -2005 « Нефть. Общие технические условия», стандарты государственной системы обеспечения единства измерений Республики Казахстан, межгосударственные стандарты по безопасности труда и международный стандарт ИСО 19739-2004 « Газ природный. Определение сернистых соединений с использованием газовой хроматографии», который устанавливает общие требования к проведению хроматографического анализа серосодержащих соединений в том числе сероводорода, метил- и этилмеркаптанов;

-введен раздел 3 «Термины и определения», в котором приведены необходимые термины с соответствующими определениями, обеспечивающие взаимопонимание между пользователями стандарта;

-введен раздел 4 « Общие положения», в котором описана сущность метода и приведены общие требования к условиям проведения хроматографического анализа, взятые из разделов 1 и 5 ГОСТ Р 50802;

-введен раздел 5 « Требования безопасности», в котором отражены требования безопасности при работе с хроматографом, сосудами под давлением, реактивами, необходимыми для проведения анализа;

- введен структурный элемент « Библиография», в котором сделана ссылка на правила безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением.

Положения настоящего стандарта соответствуют международному стандарту ИСО 19739-2004 «Газ природный. Определение сернистых соединений с использованием газовой хроматографии» в части общих требований по подготовке и процедуре проведения хроматографического анализа, способствующие повышению их точности в том числе:

-возможность использования других детекторов и вспомогательных устройств, совместимых с серосодержащими соединениями (4.1), которые в международной практике контроля используются для разделения смеси сероводорода, метил- и этилмеркаптанов при их количественном определении;

- возможность исключения ошибок при использовании стандартных образцов и аттестованных смесей при градуировке хроматографа (4.3);

- повышение точности анализа за счет использования калибровочных газов чистотой не менее 99 % (4,6) и порядка их введения в хроматограф (4,7);

- повышение точности количественного ввода в хроматограф калибровочной смеси (4.8, 4.9).

Указанные требования, соответствующие ИСО 19739-2004, по тексту выделены наклонным жирным шрифтом.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

НЕФТЬ

Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов

Дата введения 2007.01.01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт распространяется на стабилизированную товарную нефть и устанавливает метод определения в ней массовой доли сероводорода, метил- и этилмеркаптанов в диапазоне от 2,0 до 200 млн$^{-1}$ (ppm).

1.2 Данный метод может быть использован для определения сернистых соединений в нефти со значениями, указанными выше, если ее предварительно разбавить бессернистым растворителем.

1.3 Данный метод может быть использован для определения сернистых соединений в газовых конденсатах и легких углеводородных фракциях нефти.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

СТ РК 2.4-2000 Государственная система обеспечения единства измерений Республики Казахстан. Поверка средств измерений. Организация и порядок проведения.

СТ РК 2.21-2001 Государственная система обеспечения единства измерений Республики Казахстан. Порядок проведения испытаний и утверждения типа средств измерений.

СТ РК 2.30-2001 Государственная система обеспечения единства измерений Республики Казахстан. Порядок проведения метрологической аттестации средств измерений.

СТ РК 2.75-2004 Государственная система обеспечения единства измерений Республики Казахстан. Порядок аттестации испытательного оборудования.

СТ РК 1347 -2005 (ГОСТ Р 51858-2002, МОД) Нефть. Общие технические условия.

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

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

ГОСТ 12.1.010-76 Система стандартов безопасности труда. Взрывобезопасность. Общие требования.

ГОСТ 12.1.019-79 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

ГОСТ 12.2.007.0-75 Система стандартов безопасности труда. Изделия электрические. Общие требования безопасности.

ГОСТ 427-75 Линейки измерительные металлические. Технические условия.

ГОСТ 701-89 Кислота азотная концентрированная. Технические условия.

ГОСТ 857-95 Кислота соляная синтетическая техническая. Технические условия.

Издание официальное

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.

ГОСТ 2517-85 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб.

ГОСТ 2603-79 Реактивы. Ацетон. Технические условия.

ГОСТ 3022-80 Водород технический. Технические условия.

ГОСТ 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия.

ГОСТ 6613-86 Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия.

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия.

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

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия.

ГОСТ 14921- 78 Газы углеводородные сжиженные. Методы отбора проб.

ГОСТ 17299-78 Спирт этиловый технический. Технические условия.

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

ГОСТ 17567-81 Хроматография газовая. Термины и определения.

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования.

ГОСТ 24676-81 Пентаны. Метод определения углеводородного состава.

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

ГОСТ 25706-83 Лупы. Типы, основные параметры. Общие технические требования.

ИСО 19739-2004 Газ природный. Определение сернистых соединений с использованием газовой хроматографии.

3 *Термины и определения*

В настоящем стандарте применяются термины по ГОСТ 17567, а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 ***Абсолютная градуировка:*** *Получение градуировочных характеристик хроматографа на основании анализа стандартных образцов или аттестованных смесей с целью установления зависимости между выходным сигналом хроматографа и аттестованными значениями массовых концентраций сероводорода, метил- и этилмеркаптанов.*

3.2 ***Меркаптаны алифатические (тиолы):*** *Органические соединения с общей формулой R-SH.*

Примечание - R - алкильная группа и для данного стандарта представляется в виде: R = CH_3-; R= C_2H_5-.

3.3 ***Стабилизированная нефть:*** *Нефть, подвергнутая отгонке пропан-бутановой, а иногда частично и пентановой фракциями углеводородов.*

4 *Общие положения*

4.1 Сущность метода заключается в хроматографическом разделении анализируемой пробы нефти на сероводород, метил- и этилмеркаптаны, регистрации указанных соединений пламенно-фотометрическим ***или другим селективным к серосодержащим соединениям*** **детектором в соответствии с** *ИСО 19739* и обработке результатов анализа методом абсолютной градуировки.

4.2 ***Хроматографические колонки должны быть выполнены из нейтрального по отношению к сернистым соединениям материала*** и могут иметь любую форму, кото-

рая соответствует размерам термостата хроматографа и не имеет острых углов или перегибов.

4.3 *Баллоны с калибровочными смесями (стандартные образцы, аттестованные смеси) соединяют с системой для ввода проб (ручной, автоматической) соединительными линиями с минимально возможной длиной. При этом необходимо учитывать, что при использовании соединительных линий из полимерного материала, возможно попадание в них влаги.*

4.4 Сорбенты, применяемые для разделения серосодержащих соединений, должны отделять их от углеводородов ряда $C_1 - C_7$. При этом степень хроматографического разделения, рассчитанная по ГОСТ 17567, для компонентов сероводород-метилмеркаптан и метилмеркаптан-этилмеркаптан, а также углеводородов ряда $C_1 - C_7$ и серосодержащих соединений должна быть не менее 1.

4.5 Для получения необходимой степени хроматографического разделения в соответствии с 4.4 эффективность хроматографической колонки по этилмеркаптану, выраженная числом теоретических тарелок, должна быть не менее 3500.

Примечание – Определение степени разделения проводят на газовом хроматографе с детекторами по теплопроводности или пламенно-ионизационным.

4.6 ***В качестве калибровочной используют смесь серосодержащих соединений чистотой не менее 99 % и концентрацией, не превышающей концентрацию серосодержащих соединений в анализируемой пробе более, чем в два раза.***

4.7 ***Для повышения точности анализа калибровочную смесь вводят до и после исследования пробы нефти.***

4.8 ***Для повышения точности количественного ввода в хроматограф калибровочной смеси давление в системе ввода понижают на одну и ту же величину кратковременным перекрыванием расхода газа-носителя.***

4.9 ***Для предотвращения утечки газовой смеси или попадания воздуха в систему ввода пробы используют мембранные регуляторы давления.***

4.10 Условия проведения анализов должны соответствовать требованиям, приведенным в инструкции по эксплуатации на применяемый тип хроматографа. При этом механические воздействия, воздействия внешних электрических и магнитных полей, влияющие на работу хроматографа, не допускаются.

5 Требования безопасности

5.1 При работе на газовом хроматографе следует соблюдать:

- правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением [1];

- требования взрывобезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.010;

- требования электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019, ГОСТ 12.2.007.0 и инструкцией по эксплуатации прибора.

5.2 Требования безопасности при работе с нефтью - по СТ РК 1347.

5.3 При работе с химическими реагентами следует соблюдать требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющими веществами по ГОСТ 12.1.007, в том числе:

- ацетоном по ГОСТ 2603;

- кислотой соляной по ГОСТ 3118 и ГОСТ 857;

- кислотой азотной по ГОСТ 701;

- спиртом этиловым по ГОСТ 17299.

5.4 Требования к воздуху рабочей зоны по ГОСТ 12.1.005.

6 Требования к средствам контроля, материалам, реактивам и вспомогательным устройствам

6.1 Для проведения испытаний используют следующие средства контроля, материалы, реактивы и вспомогательные устройства:

- хроматограф лабораторный любого типа с пламенно-фотометрическим *или другим селективным к серосодержащим соединениям* детектором и порогом чувствительности по сере не менее $2,6 \cdot 10^{-12}$ г/см^3;
- весы лабораторные 2 и 4 классов по ГОСТ 24104;
- секундомер типа СД Спр-1 2 класса;
- микрошприц вместимостью 1 мкл или 10 мкл, *обеспечивающий полное заполнение инжектора.* ***Допускается использовать хроматографы с автоматическим или ручным дозирующим устройством для ввода пробы нефти;***
- газонепроницаемый шприц вместимостью 1 или 2 см^3, *обеспечивающий полное заполнение инжектора;*
- сита лабораторные по ГОСТ 6613 с размерами ячеек, *совместимыми с размерами частиц измельченного диатомитового кирпича*;
- линейка измерительная с ценой деления 1 мм по ГОСТ 427;
- цилиндр 1-2-100 по ГОСТ 1770;
- стандартные образцы или аттестованные смеси газов с диапазоном измерения массовой концентрацией сероводорода, метил- и этилмеркаптанов в соответствии с 1.1;
- лупа измерительная с ценой деления 0,1 мм по ГОСТ 25706;
- печь муфельная электрическая, пригодная для поддержания температуры (1100 ± 20) °С;
- шкаф сушильный, пригодный для поддержания температуры (150±5) °С;
- пробоотборники металлические по ГОСТ 14921;
- колба круглодонная типа КГП-3-1-250 ТХС по ГОСТ 25336;
- *холодильник обратный по ГОСТ 25336;*
- чашка фарфоровая по ГОСТ 9147;
- эксикатор типа 2-230 по ГОСТ 25336;
- насос водоструйный по ГОСТ 25336;
- воздух сжатый по ГОСТ 17433. ***Допускается использовать воздушный компрессор любого типа, обеспечивающий необходимое давление и чистоту воздуха в соответствии с инструкцией по эксплуатации хроматографа;***
- водород технический сжатый марки Б по ГОСТ 3022. ***Допускается использовать генератор водорода любого типа, обеспечивающий необходимое давление и чистоту;***
- гелий газообразный очищенный;
- хромосорб Т с размером частиц от 40 до 60 меш;
- диатомитовый кирпич с размером частиц от 0,125 до 0,160 мм; от 0,160 до 0,250 мм или от 0,250 до 0,315 мм;
- неподвижные фазы для хроматографии квалификации х.ч: *бис*- (цианэтил)овый эфир-оксидипропионитрил-(ОДПН) или 1,2,3-*трис*

(β-цианэтокси)пропан - (ТБЦЭП), или смесь полифенилового эфира -12 масс.% и H_3PO_4 - 0,5 масс.%, или любая неподвижная фаза, обеспечивающая требуемую степень разделения компонентов;

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709;
- спирт этиловый технический по ГОСТ 17299;
- ацетон квалификации х.ч. по ГОСТ 2603;
- кислота соляная квалификации х.ч. по ГОСТ 3118 или по ГОСТ 857;
- кислота азотная по ГОСТ 701;

- тефлоновая или стеклянная колонка длиной от 4 до 11 м и внутренним диаметром от 2 до 4 мм;

- баня песчаная;

- стеклянная палочка;

- стекловолокно или стеклоткань по ГОСТ 10146;

- воронка стеклянная по ГОСТ 25336;

-фильтровальная бумага по ГОСТ 12026;

-индикаторная бумага.

6.2 Допускается применение других средств контроля, материалов и реактивов по классу точности и чистоте не ниже предусмотренных стандартом.

6.3 *Применяемые в ходе испытаний средства измерений, испытательное и вспомогательное оборудование, реактивы должны:*

- соответствовать требованиям действующей нормативной документации и (или) договорам-контрактам на поставку импортной продукции;

- средства измерений должны быть внесены в реестр государственной системы обеспечения единства измерений Республики Казахстан и поверены, стандартные образцы допущены к применению в Республике Казахстан в порядке, установленном нормативными документами в области обеспечения единства измерений Республики Казахстан;

- испытательное оборудование, воспроизводящее нормированные внешние воздействующие факторы и (или) нагрузки, подлежит аттестации в соответствии с СТ РК 2.75.

7 Отбор проб и порядок подготовки к проведению анализа

7.1 Отбор проб нефти производят по ГОСТ 2517 в герметичные металлические пробоотборники типа ПУ-50 по ГОСТ 14921. Допускается проводить отбор проб в специальные контейнеры по ГОСТ 24676.

7.2 Приготовление сорбента

7.2.1 Диатомитовый кирпич помещают в круглодонную колбу, *заливают таким количеством смеси соляной и азотной кислот в соотношении 3:1 по объему, чтобы высота жидкой фазы была равна твердой.*

7.2.2 *Колбу соединяют с обратным холодильником, помещают на песчаную баню* и кипятят в течение трех часов. *После этого отключают нагрев бани и охлаждают содержимое колбы до температуры окружающего воздуха не отсоединяя ее от холодильника.*

7.2.3 Обработанный по 7.2.1-7.2.2 *твердый носитель декантируют* до

pH 4,5-5,0 дистиллированной водой, *помещают в фарфоровую чашку* и высушивают в сушильном шкафу при температуре от 120 °С до 150 °С до сыпучего состояния. *Чашку с высушенным твердым носителем* выдерживают 3 часа при температуре от 1000 ° С до 1100 ° С в муфельной печи, охлаждают в эксикаторе *до температуры окружающего воздуха*, просеивают *на ситах с соответствующими размерами ячеек для удаления образовавшейся пыли и переносят в колбу.*

П р и м е ч а н и е – Твердый носитель хромосорб Т не подвергается предварительной обработке.

7.2.4 На подготовленный твердый носитель наносят неподвижную жидкую фазу, массу которой определяют расчетным путем в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1

№ колонки	Размеры колонки		Состав сорбента	
	длина, м	внутренний диаметр, мм	неподвижная фаза	твердый носитель
1	от 4 до 6	от 3 до 4	ОДПН от 2 до 6 % от массы твердого носителя	диатомитовый кирпич
2	от 4 до 6	от 3 до 4	ТБЦЭП 2 % от массы твердого носителя	диатомитовый кирпич
3	11	2	Смесь полифенилового эфира -12 масс.% и H_3PO_4 - 0,5 % от массы твердого носителя	хромосорб Т
Примечание- Допускается применение готовых регенерируемых колонок при условии, что их хроматографическая эффективность должна соответствовать колонкам 1,2,3.				

7.2.5 Рассчитанное количество неподвижной фазы растворяют в ацетоне или другом подходящем растворителе и полученным раствором заливают необходимое количество твердого носителя. При этом раствор должен покрывать весь объем твердого носителя тонким слоем. Колбу плотно закрывают и выдерживают *при температуре окружающего воздуха* в течение 2 часов.

7.2.6 Затем колбу открывают и нагревают на песчаной бане при температуре 50 °С *постоянно перемешивая содержимое стеклянной палочкой* или легко встряхивая и поворачивая колбу.

7.2.7 После того как полученный сорбент станет сыпучим колбу подсоединяют к водоструйному насосу и вакуумируют при температуре 50 °С в течение 30 минут, *охлаждают до температуры окружающего воздуха,* просеивают *на ситах с соответствующими размерами ячеек* для удаления образовавшейся пыли и хранят в закрытой склянке.

7.3 Заполнение колонки

7.3.1 *Колонку предварительно промывают этиловым спиртом и высушивают сжатым воздухом.*

7.3.2 Заполнение колонки сорбентом осуществляют с помощью вакуумного насоса. Для этого один конец колонки закрывают тампоном из стекловолокна или стеклоткани и присоединяют к насосу. В другой конец колонки вставляют воронку, через которую мелкими порциями при легком постукивании деревянной палочкой присыпают сорбент. Плотность набивки колонки с внутренним диаметром 3 мм должна составлять 8,5 $см^3$/м.

7.3.2 После заполнения колонки воронку вытаскивают, а открытый конец колонки закрывают тампоном из стекловолокна.

7.3.3 Колонку, заполненную сорбентом, устанавливают в термостат хроматографа, не подсоединяя к детектору.

7.4 Подготовка хроматографа

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

7.4.2 Хроматографическую колонку № 1 активируют 3 часа в потоке газа-носителя при 50 °С, хроматографическую колонку № 2 - при 80 °С. Скорость газа-носителя при этом составляет 30 $см^3$/мин.

7.4.3 Хроматографическую колонку № 3 активируют при скорости газа-носителя 80 $см^3$/мин с программированием температуры 2 °С/мин до температуры 100 °С и выдерживают в течение 16 часов.

7.4.4 Активированные колонки по 7.4.2-7.4.3 охлаждают до температуры *окружающего воздуха в потоке газа-носителя*, подсоединяют выходной конец к детектору и проверяют герметичность газовой линии.

7.4.5 В испаритель хроматографа вставляют стеклянную газонаправляющую трубку для улавливания смолистых веществ, содержащихся в нефти. Перед каждым анализом в трубку вставляют сложенную в два-три раза полоску фильтровальной бумаги размером (6 х 80) мм или тампон из стекловолокна, *предварительно выдержанного в муфельной печи* 3 часа при температуре 500 °С.

7.5 Градуировка хроматографа

7.5.1 Градуировочные характеристики хроматографа получают на основании анализа не менее двух калибровочных смесей сероводорода, метил- и этилмеркаптанов в инертном газе *при условиях проведения анализов, указанных в разделе 8.* При этом концентрации одного и того же компонента в этих смесях не должны отличаться более чем в 10 раз.

Примечание

Допускается для градуировки хроматографа применять приборы для приготовления *калибровочных* газовых смесей динамическим методом с относительной погрешностью приготовления смеси ± 10,0 %.

2 ***Калибровочные смеси хранят при температуре выше температуры конденсации серосодержащих соединений, входящих в их состав.***

7.5.2 ***Для предотвращения «эффекта запоминания» перед вводом очередной калибровочной смеси, отличающейся по содержанию определяемых соединений от предыдущей, хроматографические колонки и дозирующие устройства продувают газом-носителем до получения стабильной нулевой линии.***

7.5.3 *Дозирующим устройством или* газовым шприцем вводят в хроматограф равный объем одной и той же калибровочной смеси не менее семи раз для получения воспроизводимых по высоте пиков. При этом необходимо следить, чтобы прибор не был перегружен большим количеством введенных серосодержащих соединений, что может привести к появлению на хроматограмме отрицательных пиков или инверсии сернистых соединений. Для предотвращения этого необходимо уменьшить объем вводимой пробы.

7.5.5 На основании полученных результатов строят график логарифмической зависимости площади пика каждого компонента от логарифма его массы. Массу $m_{ст}$, нг, сернистого соединения вычисляют по формуле

$$m_{ст} = C_{ст} \times V_{ст} \times 10^6 \qquad (1)$$

где $C_{ст}$ - массовая концентрация сернистого соединения в стандартном образце *или аттестованной смеси*, мг/$м^3$;

$V_{ст}$ - объем стандартного образца *или аттестованной смеси*, веденных в хроматограф, $м^3$;

10^6 - коэффициент пересчета мг в нг.

7.5.6 Диапазон градуировочной зависимости должен охватывать интервал предполагаемых концентраций анализируемых компонентов, а экстраполяция графической зави-

симости в сторону больших и меньших концентраций не должна превышать 10% концентрации серосодержащего соединения в стандартном образце или аттестованной смеси.

7.5.7 Градуировочную зависимость проверяют перед проведением хроматографического анализа. Массовая доля компонентов в калибровочной смеси, полученная по градуировочной зависимости не должна превышать значения сходимости, приведенной в таблице 4.

7.5.8 При получении результатов за пределами установленной точности проводят корректировку градуировочного графика *в соответствии с 9.7.*

8 Порядок проведения анализа

8.1 Массовую долю сероводорода, метил- и этилмеркаптанов в нефти определяют в изотермическом режиме. В таблице 2 приведены условия проведения хроматографического разделения смеси серосодержащих соединений на колонках, приведенных в таблице 1.

Таблица 2

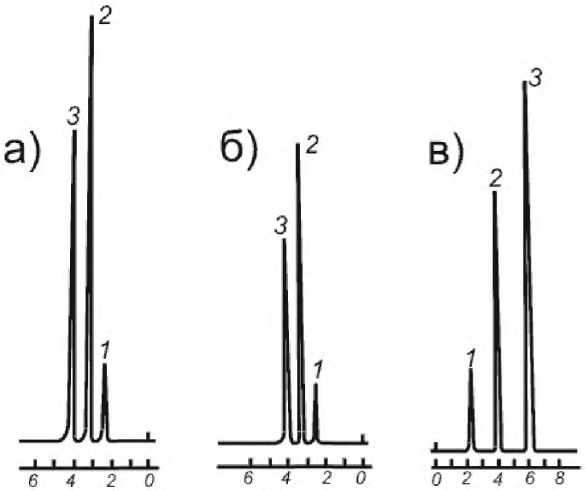
Условия проведения хроматографического разделения	№ колонки		
	1	2	3
Температура термостата колонок, °С	35	35	60
Температура испарителя, °С	70	70	160
Скорость газа-носителя (гелий, азот), $см^3$/мин	30	30	80
Объем вводимой пробы в зависимости от массовой доли сероводорода, метил- и этилмеркаптанов, мкл	0,2-1,0	0,2-1,0	0,2-1,0
Скорость движения диаграммной ленты, мм/ч	240	240	240
Примечания 1 Температура детектора, расходы водорода и воздуха устанавливаются согласно инструкции по эксплуатации хроматографа. 2 Шкала электрометрического усилителя и масштаб подбираются экспериментально в зависимости от массовой доли серосодержащих соединений.			

8.2 После выхода хроматографа на рабочий режим микрошприцем отбирают от 0,2 до 1,0 мкл нефти, прокалывая иглой уплотнительное кольцо пробоотборника, и вводят пробу в испаритель хроматографа.

8.3 *После разделения на хроматографической колонке серосодержащие соединения выходят в следующем порядке: сероводород – метилмеркаптан –этилмеркаптан.*

8.4 После выхода этилмеркаптана температуру термостата для колонки № 1 повышают до 50 °С, для колонки № 2 – до 80 °С, для колонки № 3 – до 100 °С и продувают *газом-носителем* от 30 до 40 минут для удаления *с поверхности сорбента всех* тяжелых фракций, содержащихся в нефти. *После этого понижают температуру термостата колонок до рабочей и повторяют процедуру, предусмотренную 8.2.*

8.5 На рисунке 1 приведены типовые хроматограммы смеси сероводород – метилмеркаптан - этилмеркаптан с использованием колонок в соответствии с таблицей 1.



1 - сероводород; 2 – метилмеркаптан; 3 - этилмеркаптан

Рисунок 1-Хроматограммы смеси серосодержащих соединений
а) колонка № 1; б) колонка № 2; в) колонка № 3

9 Обработка результатов анализа

9.1 Качественную расшифровку пиков серосодержащих соединений проводят по логарифмическим индексам удерживания в соответствии с таблицей 3.

Таблица 3

Соединения	Логарифмические индексы удерживания сернистых соединений		
	колонка № 1	Колонка № 2	Колонка № 3
Сероводород	313,0	408,3	327
Метилмеркаптан	553,0	531,6	507
Этилмеркаптан	585,3	605,4	588
Примечание – Логарифмические индексы удерживания рассчитывают по ГОСТ 17567.			

9.2 Допускается проводить расшифровку пиков по данным, полученным при анализе калибровочных смесей , а также по типовым хроматограммам.

9.3 Массовую долю серосодержащего соединения C_i , млн$^{-1}$ (ppm) в нефти вычисляют по формуле

$$C_i = \frac{10^{\lg m_i}}{10^9 \times V \times \rho} \times 10^6 \qquad (2)$$

где $\lg m_i$ - логарифм массы i-компонента, найденный по градуировочной зависимости и соответствующий логарифму площади пика этого компонента;

V - объем введенной пробы нефти, см^3;

ρ - плотность нефти, г/см^3 ;

10^9 – коэффициент пересчета г в нг;

10^6 - коэффициент пересчета массовой доли определяемого компонента, млн$^{-1}$.

9.4 Площадь пика серосодержащего соединения S, мм^2 вычисляют по формуле

$$S = h \times \mu_{0,5} \times A \qquad (3)$$

где h - высота пика, мм;

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

A - масштаб регистратора.

9.5 Высоту пика измеряют с помощью линейки 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.

9.6 Если расхождения между параллельными определениями превышают значения сходимости, приведенные в таблице 4, *то анализ повторяют.*

Если при повторном проведении анализа расхождение между параллельными определениями превышает установленные значения сходимости, устраняют причину несоответствия и, в случае необходимости, проводят переградуировку хроматографа.

9.7 За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если расхождение между ними не превышает величину сходимости, приведенную в таблице 4.

Результат анализа округляют до первого десятичного знака.

10 Точность метода

10.1 Сходимость

Результаты двух последовательных испытаний, полученных одним и тем же исполнителем, на одном и том же хроматографе, при постоянных условиях работы и идентичности испытуемого материала, признаются достоверными с 95 %- ной вероятностью, если расхождения между ними не превышают значений, указанных в таблице 4.

10.2 Воспроизводимость

Два результата анализа, полученных в двух разных лабораториях, разными исполнителями, на аналогичных хроматографах, в разное время, но приведенных к одним и тем же условиям измерения (температуре, давлению, влажности и др.), признаются достоверными с 95 %-ной вероятностью, если расхождения между ними не превышают значений, указанных в таблице 4.

Таблица 4

Массовая доля серосодержащих соединений, млн$^{-1}$	Сходимость, млн$^{-1}$	Воспроизводимость, млн$^{-1}$
От 2,0 до 3,0 *включительно*	1,0	1,5
Свыше 3,0 до 10,0 *включительно*	1,5	3,0
Свыше 10,0 до 30,0 *включительно*	3,0	6,0
Свыше 30,0 до 50,0 *включительно*	5,0	11,0
Свыше 50,0 до 100,0 *включительно*	8,0	17,0
Свыше 100,0 до 150,0 *включительно*	13,0	26,0
Свыше 150,0 до 200,0 *включительно*	17,0	30,0

Приложение А
(справочное)

Сравнение структуры настоящего стандарта со структурой ГОСТ Р 50802-95 «Нефть. Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов»

Таблица А.1

Структура и названия разделов ГОСТ Р 50802-95	Структура и названия разделов настоящего стандарта
1 Область применения	1 Область применения (1)
2 Нормативные ссылки	2 Нормативные ссылки (2)
-	3 Термины и определения
-	4 Общие положения (1,5)
-	5 Требования безопасности
3 Аппаратура, материалы и реактивы	6 Требования к средствам контроля, материалам, реактивам и вспомогательным устройствам (6)
4 Отбор проб	7 Порядок подготовки к проведению анализа (4,5)
5 Подготовка к анализу	
6 Проведение анализа	8 Порядок поведения анализа (6)
7 Обработка результатов	9 Обработка результатов анализа(7)
8 Точность метода	10 Точность метода (8)
-	Приложение А. Сравнение структуры настоящего стандарта со структурой ГОСТ Р 50802-95
-	Библиография

Приложение
(справочное)

Библиография

[1] Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением, утверждены Государственным комитетом по надзору за безопасным ведением работ в промышленности и горному надзору Республики Казахстан
21 апреля 1994 года.

УДК 665.6 : 543.554:546.221:547.269:006.03 МКС 75.040 ***КПВЭД 11.10.10***

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

Для заметок

gost.e-ecolog.ru