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
2016

gost.e-ecolog.ru

## Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—97«Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Порядок разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

**Сведения о стандарте**

1 РАЗРАБОТАН 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 разработан на основе ГОСТ Р 50802—95 «Нефть. Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов»

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «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, 2016

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

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й  С Т А Н Д А Р Т

# 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—89 Кислота азотная концентрированная. Технические условия

ГОСТ 857—95 Кислота соляная синтетическая техническая. Технические условия

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

ГОСТ 2517—2012 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 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

Издание официальное

ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный. Технические условия*

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 размеры

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

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 ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт 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.

---

* На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 55878—2013 «Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный. Технические условия».

** На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 53228—2008 «Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания».

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 до 150 °С до состояния порошка и выдерживают в муфельной печи при температуре от 1000 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

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

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

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

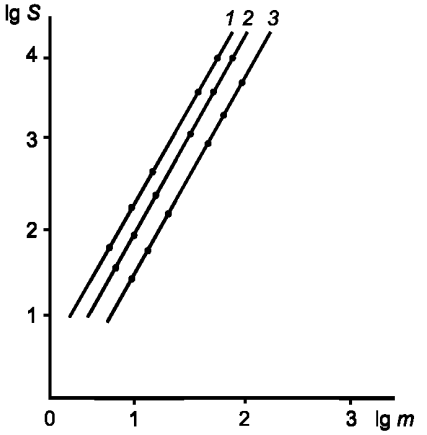
$10^6$ — коэффициент пересчета мг в нг.

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 $m_{\text{а}}$, нг, вычисляют по формуле

$$m_{\text{а}} = c_{\text{а}} v_{\text{а}} \rho_{\text{а}} \cdot 10^7 \cdot 0{,}516, \qquad (2)$$

где $c_{\text{а}}$ — массовая доля этилмеркаптана в градуировочной смеси, %;

$v_{\text{а}}$ — объем градуировочной смеси, введенной в хроматограф, см$^3$;

$\rho_{\text{а}}$ — 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*

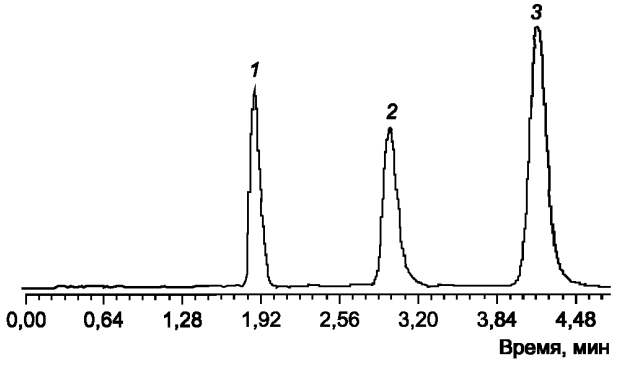
| Наименование показателя | Колонка | |
|---|---|---|
| | 2—10 % ТБЦЭП | 2—6 % ОДПН |
| Скорость газа-носителя (гелия, азота), $см^3$/мин | 30 ± 3,0 | |
| Объем вводимой пробы (в зависимости от массовой доли измеряемых компонентов), $мм^3$ | 0,2—0,6 | |
| Примечание — Температура детектора, расходы водорода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

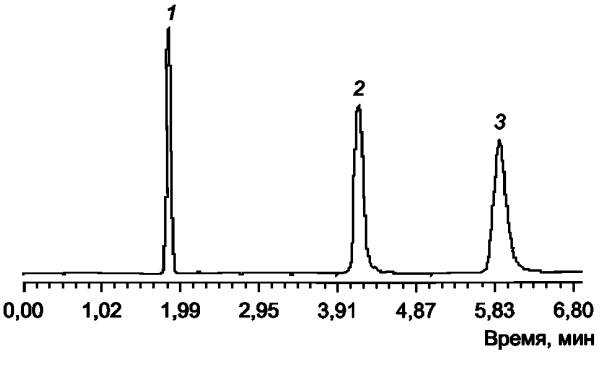
Примечание — Для сокращения времени анализа допускается использование обратной продувки колонки.

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* — этилмеркатан

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

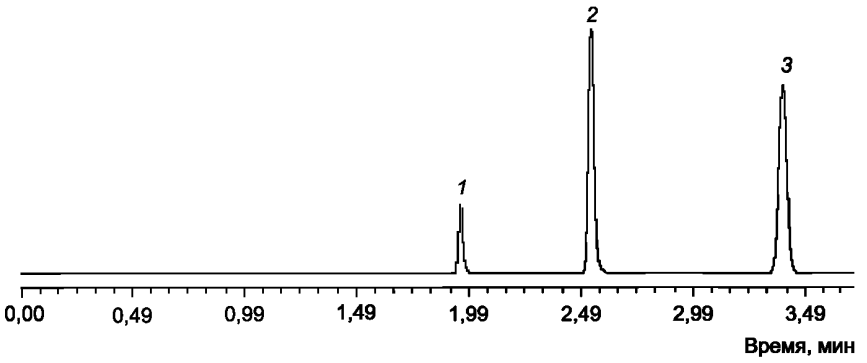
| Наименование показателя | Колонка | |
|---|---|---|
| | Optima-5 | ZB-1 |
| Температура термостата колонок, °С:<br>начальная<br>конечная | <br>60 ± 0,5<br>150 ± 5,0 | <br>50 ± 0,5<br>180 ± 5,0 |
| Время изотермы, мин | 5 ± 0,5 | 4 ± 0,5 |
| Скорость программирования температуры, °С/мин | 20 ± 1,0 | 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<br>1 Расход газа-носителя (гелия, азота), давление и деление потока подбирают экспериментально.<br>2 Температуру детектора, расходы водорода и воздуха устанавливают согласно инструкции к приборам. | | |

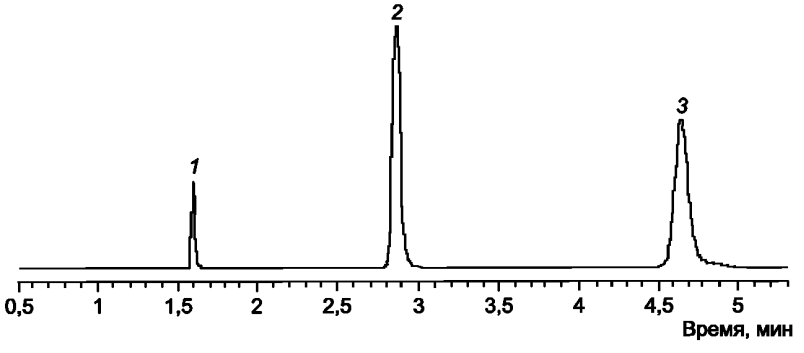
Типовые хроматограммы сероводорода, метил- и этилмеркаптанов в нефти на капиллярных колонках приведены на рисунках 4 и 5.

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 $m_i$ ($10^{lgm_i}$);

V — объем введенной пробы нефти, см$^3$;

$\rho$ — 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 | | o ptima-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 ОКСТУ 0209

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

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Е.Р. Ароян*
Компьютерная верстка *Ю.В. Поповой*

Сдано в набор 09.11.2015. Подписано в печать 25.02.2016. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,70. Тираж 36 экз. Зак. 597.

Набрано в ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Издано и отпечатано во
ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru