ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 55997— 2014

КОНДЕНСАТ ГАЗОВЫЙ СТАБИЛЬНЫЙ, ШИРОКАЯ ФРАКЦИЯ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ, СЖИЖЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ГАЗЫ

Определение метанола методом газовой хроматографии

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

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

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

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 16 апреля 2014 г. № 357-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). 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.ru)

© Стандартинформ, 2014

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

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 2
4 Сущность метода 3
5 Условия выполнения измерений 3
6 Отбор проб 3
7 Средства измерений, материалы и реактивы 4
8 Проведение анализа 5
9 Обработка результатов 11
10 Метрологические характеристики 13
11 Контроль качества результатов измерений 14
12 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости . 15
13 Требования безопасности 15
Библиография 16

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КОНДЕНСАТ ГАЗОВЫЙ СТАБИЛЬНЫЙ, ШИРОКАЯ ФРАКЦИЯ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ, СЖИЖЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ГАЗЫ

Определение метанола методом газовой хроматографии

Stable gas condensate, wide fraction of light hydrocarbons, liquefied petroleum gases.
Determination of methanol by gas chromatography method

Дата введения — 2015—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает определение массовой доли метанола в стабильном газовом конденсате (КГС), широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ), сжиженных углеводородных газах (СУГ) методом газовой хроматографии. Настоящий стандарт можно использовать для определения метанола в бензинах, керосинах и других нефтепродуктах.

Диапазон определения массовой доли метанола — от 0,0001 % до 1,5 %.

Настоящий метод можно использовать для определения более высоких значений массовой доли метанола в жидких углеводородных продуктах с использованием процедуры разбавления.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

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

ГОСТ Р 50779.42—99 (ИСО 8258—91) Статистические методы. Контрольные карты Шухарта

ГОСТ Р 52714—2007 Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии

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

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 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) 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 3900—85 Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 6995—77 Реактивы. Метанол-яд. Технические условия

ГОСТ 7328—2001 Гири. Общие технические условия

ГОСТ 8981—78 Эфиры этиловый и нормальный бутиловый уксусной кислоты технические. Технические условия

Издание официальное

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

ГОСТ 9293—74 (ИСО 2435—73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

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

ГОСТ 14921—78 Газы углеводородные сжиженные. Методы отбора проб

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

ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

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

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 ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1

газовый конденсат: Жидкая смесь, состоящая из парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов широкого фракционного состава, содержащая примеси неуглеводородных компонентов, получаемая в результате разделения газоконденсатной смеси.

[ГОСТ Р 53521—2009, статья 6]

3.2

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

[ГОСТ Р 53521—2009, статья 9]

3.3

широкая фракция легких углеводородов; ШФЛУ: Углеводородная смесь, состоящая из пропана, бутанов и пентанов с примесями метана, этана, гексанов и более тяжелых компонентов, получаемая в процессе переработки нестабильного газового конденсата и стабилизации нефти.

[ГОСТ Р 53521—2009, статья 19]

3.4

сжиженные углеводородные газы; СУГ: Сжиженные углеводородные смеси пропана, пропилена, бутанов и бутенов с примесями углеводородных и неуглеводородных компонентов, получаемые путем переработки природного газа и нефти, применяемые в качестве моторного топлива, для коммунально-бытового и промышленного потребления, отвечающие требованиям соответствующего нормативного документа.

[ГОСТ Р 53521—2009, статья 32]

4 Сущность метода

Сущность метода заключается в экстракции метанола из пробы водой и последующем анализе экстракта методом газовой хроматографии. Массовую концентрацию метанола в экстракте вычисляют методом абсолютной градуировки по площади пика выходного сигнала.

Предостережение — Пробы СУГ и ШФЛУ находятся под повышенным давлением, поэтому при работе с ними следует соблюдать осторожность.

5 Условия выполнения измерений

5.1 Измерения проводят при:

- температуре окружающей среды (20 ± 5) °С;
- относительной влажности окружающей среды от 30 % до 80 %;
- атмосферном давлении — от 80,0 до 106,7 кПа (от 630 мм рт. ст. до 800 мм рт. ст.);
- напряжении переменного тока (220^{+22}_{-33}) В;
- частоте переменного тока (50 ± 1) Гц;
- отсутствии механических воздействий, внешних электрических и магнитных полей, влияющих на работу аппаратуры;
- отсутствии агрессивных газов и паров.

5.2 Условия выполнения хроматографических измерений по ГОСТ 26703.

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

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

5.4 При настройке хроматографа для обеспечения надежности результатов определения массовой доли метанола проверяют разрешение двух соседних пиков [пика метанола (компонент А) и наиболее близко расположенного к нему на хроматограмме пика углеводорода (компонент В)]. Разрешение R_{AB} двух соседних пиков вычисляют по формуле, приведенной в стандарте [1]:

$$R_{AB} = 2\frac{\tau_A - \tau_B}{\lambda_A + \lambda_B}, \quad (1)$$

где τ_A — время удерживания компонента А, мин;

τ_B — время удерживания компонента В, мин;

λ_A — ширина основания пика А, мин;

λ_B — ширина основания пика В, мин.

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

6 Отбор проб

6.1 Отбор проб КГС (дистиллятов, бензина, керосина) по ГОСТ 2517.

6.2 Пробы ШФЛУ и СУГ отбирают по ГОСТ 14921 в пробоотборники типа ПГО вместимостью 400 $см^3$.

6.2.1 Перед отбором проб ШФЛУ и СУГ пробоотборник очищают от остатков предыдущей пробы растворителем [петролейным эфиром (7.2.21) или гексаном (7.2.22)], объем которого равен приблизительно половине объема пробоотборника, интенсивно встряхивают 3—5 мин и удаляют растворитель. Затем пробоотборник продувают 2—3 мин сжатым воздухом (7.2.17) или азотом (7.2.18), при этом выпускной вентиль должен быть расположен внизу. Пробоотборник взвешивают с точностью до 0,01 г. Допускается определять массу пустого пробоотборника после слива пробы и очистки пробоотборника.

6.2.2 Взвешивают пробоотборник с пробой ШФЛУ или СУГ и вычисляют массу пробы с точностью до 0,01 г. Затем вычисляют массу пробы, которую необходимо слить (от 40 % до 60 % отобранной пробы или приблизительно от 80 до 120 г). Слив пробы проводят по ГОСТ 14921, приложение А. Если из пробоотборника удалили менее 40 % отобранной пробы, процедуру слива повторяют. Если удалили более 60 % отобранной пробы, повторяют процедуру отбора пробы по 6.2.

Если определить массу пробы в месте отбора не представляется возможным, допускается сливать от 40 % до 60 % пробы, основываясь на опыте оператора, с последующим взвешиванием пробоотборника в лаборатории. Этот способ не является предпочтительным.

6.3 Контейнер с пробой хранят в прохладном месте не более 10 сут.

7 Средства измерений, материалы и реактивы

7.1 Основные средства измерений и материалы

7.1.1 Газовый хроматограф, оснащенный:

а) блоком управления хроматографом;

б) пламенно-ионизационным детектором с пределом детектирования по углероду не более $2 \cdot 10^{-12}$ г/с;

в) подогреваемым до 150 °С шестиходовым краном;

г) термостатом с программируемым регулированием скорости повышения температуры, обеспечивающим поддержание заданной температуры с погрешностью не более 0,1 °С;

д) программным обеспечением для сбора, обработки и хранения хроматографической информации.

7.1.2 Насадочные колонки из нержавеющей стали или стекла длиной 0,3 и 2,0 м (предколонка и основная колонка) внутренним диаметром 2—3 мм.

7.1.3 Полимерные адсорбенты: Hayesep Q, Porapak QS фракции 0,15—0,18 мм (80—100 меш) или полисорб-1 фракции 0,25—0,50 мм.

7.1.4 Государственный стандартный образец (ГСО) метанола в воде № 8461—2003 (1,0 мг/см^3).

7.2 Вспомогательные средства измерений, материалы и реактивы

7.2.1 Установка для экстракции метанола, состоящая из:

а) баллона с газообразным гелием;

б) редуктора высокого давления с рабочим давлением 2,7 или 9,0 МПа;

в) пробоотборника по ГОСТ 14921 типа ПГО вместимостью 100 см^3.

7.2.2 Весы лабораторные по ГОСТ Р 53228, высокого и среднего классов точности, с наибольшим пределом взвешивания 0,2 и 5 кг соответственно.

7.2.3 Гири по ГОСТ 7328.

7.2.4 Микрошприц типа МШ-10 или фирмы «Hamilton» вместимостью 10 мм^3.

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

7.2.6 Цилиндры мерные вместимостью 10, 100 см^3 исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770.

7.2.7 Пипетки вместимостью 1, 2, 5, 10, 20, 50 и 100 см^3 по ГОСТ 29227 и ГОСТ 29169.

7.2.8 Флаконы стеклянные медицинские вместимостью 40 см^3 по [2] с навинчивающимися крышками с высверленным отверстием диаметром 2 мм, оснащенными прокладками из силиконовой резины.

7.2.9 Расходомер с мыльной пленкой (вместимость бюретки от 15 до 50 см^3), ротаметр или электронный регулятор расхода газа с погрешностью измерений не более ±1 %.

7.2.10 Посуда лабораторная стеклянная по ГОСТ 25336.

7.2.11 Посуда лабораторная фарфоровая по ГОСТ 9147.

7.2.12 Шкаф сушильный, обеспечивающий поддержание температуры (150 ± 5) °С.

7.2.13 Насос водоструйный по ГОСТ 25336.

7.2.14 Вакуумный насос номинальной производительностью 1,9/2,2 м^3/ч и предельным разрежением 8 кПа.

7.2.15 Гелий очищенный газообразный марки А с содержанием гелия не менее 99,99 % по [3].

7.2.16 Водород марки А по ГОСТ 3022 или [4].

7.2.17 Воздух сжатый класса 0 по ГОСТ 17433.

7.2.18 Азот по ГОСТ 9293.

7.2.19 Универсальный встряхиватель (шейкер) типа ЛАБ-ПУ-01.

7.2.20 Набор сит «Физприбор» или аналогичного типа.

7.2.21 Петролейный эфир 40/70 квалификация х. ч. по [5].

7.2.22 Гексан квалификации х. ч. по [6].

7.2.23 Этилацетат технический квалификации х. ч. по ГОСТ 8981.

7.2.24 Ацетон квалификации ч. д. а. или ч. по ГОСТ 2603.

7.2.25 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

7.2.26 Спирт метиловый квалификации х. ч. свежеперегнанный по ГОСТ 6995.

7.2.27 Спирт этиловый ректификованный технический высшего сорта по ГОСТ 18300.

7.2.28 Ткань из стекловолокна по ГОСТ 10146, промытая гексаном и ацетоном.

Примечание — Допускается использовать другие вспомогательные средства измерений, устройства и материалы, технические характеристики которых не уступают указанным, если их применение не ухудшает метрологических характеристик метода. Допускается использование генераторов водорода и азота для получения чистых газов, соответствующих требованиям 7.2.

8 Проведение анализа

8.1 Экстракция метанола

8.1.1 Экстракция метанола водой из проб широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ) и сжиженных углеводородных газов (СУГ)

8.1.1.1 Взвешивают пробоотборник с пробой ШФЛУ или СУГ с точностью до 0,01 г. Массу пробы ШФЛУ или СУГ $m_{пр}$, г, определяют по разности масс пробоотборника с пробой и пустого пробоотборника m_0 с точностью до 0,01 г.

8.1.1.2 В пустой пробоотборник типа ПГО по 7.2.1 вносят 20—50 см^3 воды по 7.2.25 одним из двух способов.

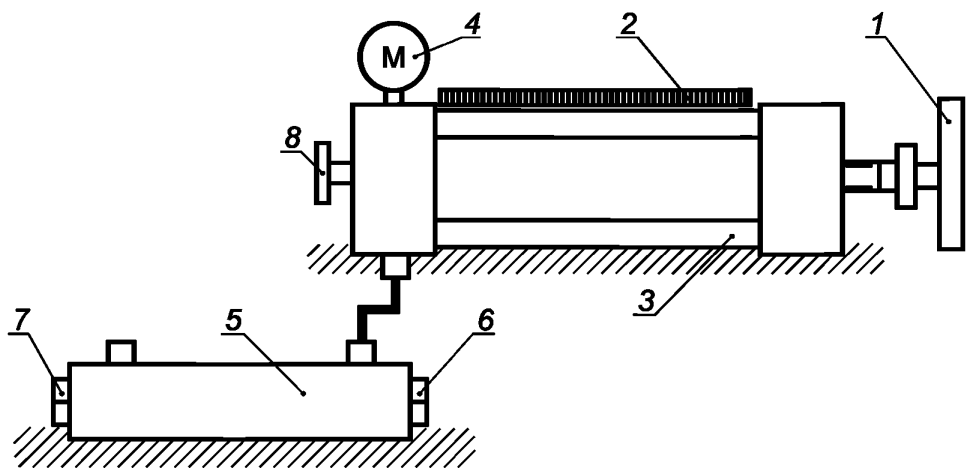
Способ 1 — Пробоотборник устанавливают горизонтально, открывают оба его вентиля и с помощью пипетки вносят 20—50 см^3 воды. Затем оба вентиля пробоотборника закрывают.

Способ 2 — Пробоотборник устанавливают горизонтально, один из вентилей (далее — входной вентиль) подсоединяют к гидравлическому прессу по схеме, приведенной на рисунке 1. При закрытых вентилях пробоотборника *6* и *7* открывают вентиль *8* гидравлического пресса и заполняют гидроцилиндр *3* дистиллированной водой в соответствии с инструкцией изготовителя.

Затем закрывают вентиль *8,* открывают входной вентиль *6* пробоотборника *5* и вращением маховика *1* по ходу часовой стрелки вводят в пробоотборник 20—50 см^3 воды. После этого входной вентиль *6* пробоотборника закрывают.

8.1.1.3 Подачу воды в пробоотборник с пробой ШФЛУ или СУГ можно выполнить по 8.1.1.4 или 8.1.1.5.

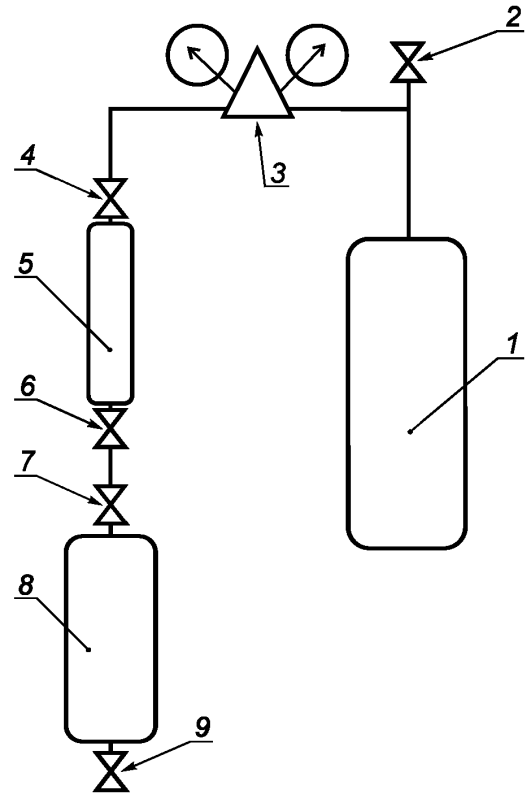
8.1.1.4 Верхний штуцер пробоотборника *5* с водой (рисунок 2) присоединяют к вентилю баллона *1* с гелием через редуктор *3* с двумя манометрами, контролирующими давление в баллоне и рабочее (на выходе редуктора) давление газа. Нижний штуцер пробоотборника *5* подсоединяют к пробоотборнику *8* с пробой ШФЛУ или СУГ.



1 — маховик; *2* — измерительная линейка; *3* — гидроцилиндр; *4* — манометр; *5* — пробоотборник; *6* — входной вентиль пробоотборника; *7* — выходной вентиль робоотборника; *8* — вентиль гидравлического пресса

Рисунок 1 — Схема подачи воды в пробоотборник с помощью гидравлического пресса

Открывают вентиль баллона *1* с гелием, устанавливают давление на выходном манометре редуктора *3*, превышающее давление в пробоотборнике *8* с пробой СУГ или ШФЛУ на 0,3—0,5 МПа (обычно для проб СУГ достаточно давления 1,5 МПа, для проб ШФЛУ — 1,0 МПа). Последовательно открывают верхний *4* и нижний *6* вентили пробоотборника *5*. Открывают верхний запорный вентиль *7* пробоотборника *8* с пробой. При этом давление на выходном манометре должно оставаться постоянным. За счет разницы давлений вода из пробоотборника *5* перемещается в пробоотборник *8* с пробой ШФЛУ или СУГ в течение 30—60 с. После этого закрывают вентиль *2* баллона с гелием, верхний запорный вентиль *7* пробоотборника *8*, закрывают запорные вентили *4* и *6* пробоотборника *5*. Затем отсоединяют пробоотборник *8*, содержащий пробу СУГ или ШФЛУ с водой, от пробоотборника *5*; пробоотборник *5* отсоединяют от баллона с гелием.



1 — баллон с гелием; *2* — вентиль на баллоне с гелием; *3* — редуктор; *4, 6* — верхний и нижний вентили пробоотборника с водой; *5* — пробоотборник с водой; *7, 9* — верхний и нижний вентили пробоотборника с пробой; *8* — пробоотборник с пробой СУГ или ШФЛУ

Рисунок 2 — Схема установки для экстракции метанола по 7.2.1

8.1.1.5 Допускается вводить воду в пробоотборник с пробой из гидравлического пресса по следующей процедуре. Гидроцилиндр *3* пресса (рисунок 1) заполняют дистиллированной водой по 8.1.1.2 (способ 2). Пробоотборник устанавливают горизонтально, один из его вентилей (далее — входной вентиль) подсоединяют к гидравлическому прессу по схеме, приведенной на рисунке 2. При закрытых вентилях (входном *6* и выходном *7*) пробоотборника *5* вращением маховика *1* ручного пресса против хода часовой стрелки устанавливают давление на выходном манометре *4*, превышающее давление в пробоотборнике *5* с пробой СУГ или ШФЛУ на 0,3—0,5 МПа. Затем открывают входной вентиль *6* пробоотборника *5* и подают в него 20—50 $см^3$ воды перемещением штока ручного пресса вращением маховика *1* по ходу ча-

совой стрелки. Объем воды контролируют по измерительной линейке *2* (рисунок 2). Закрывают входной вентиль *6* пробоотборника *5*, снижают давление в гидроцилиндре пресса до 0,1 МПа и отсоединяют пробоотборник *5*. Этот способ не является предпочтительным.

8.1.1.6 Взвешивают пробоотборник с пробой и водой с точностью до 0,01 г. Встряхивают пробоотборник вручную или шейкером в течение 10—15 мин, затем закрепляют в вертикальном положении и дают отстояться содержимому в течение 1—2 мин. Осторожно приоткрывают сначала верхний вентиль пробоотборника *8*, затем нижний вентиль и сливают приблизительно 15—40 $см^3$ водного экстракта в пластиковую емкость. Затем экстракт переносят в стеклянный флакон по 7.2.8 и плотно закрывают навинчивающейся крышкой.

8.1.1.7 Определяют массу воды, использованную для экстракции метанола из пробы ШФЛУ или СУГ, $m_в$, г, по разности масс пробоотборника с пробой и водой и пробоотборника с пробой.

8.1.2 Экстракция метанола водой из стабильного газового конденсата

8.1.2.1 В делительную воронку вместимостью 250 или 500 $см^3$ пипеткой вносят 100—250 $см^3$ конденсата, затем пипеткой добавляют дистиллированную воду в объемном соотношении 1:10 (10—25 $см^3$ соответственно). Делительную воронку герметично закрывают пробкой и встряхивают в течение 10 мин, придерживая пробку одной рукой, кран на спускной трубке — другой. Пробку периодически приоткрывают. Затем делительную воронку укрепляют в штативе, приоткрывают пробку и оставляют на 2—5 мин для разделения слоев.

8.1.2.2 Затем переносят часть водного экстракта в стеклянный флакон по 7.2.8 и плотно закрывают навинчивающейся крышкой.

8.2 Определение содержания метанола

8.2.1 Анализ водного экстракта, полученного по 8.1, проводят с использованием газового хроматографа, оборудованного насадочными колонками (см. рисунок 3), и пламенно-ионизационным детектором (ПИД).

8.2.2 Подготовка и установка хроматографических колонок

8.2.2.1 Для проведения анализа предпочтительно использовать хроматографические колонки, заполненные адсорбентом в заводских условиях.

8.2.2.2 Можно использовать хроматографические колонки, подготовленные по следующей процедуре.

Адсорбент по 7.1.3 отсеивают, отбирают фракцию 0,25—0,50 мм (0,15—0,18 мм), переносят ее на воронку типа ВФ или ВФО, промывают ацетоном и этиловым спиртом. Объем каждого растворителя в 3—5 раз превышает объем адсорбента. Для удаления остатков ацетона и спирта воронку на 5 мин подсоединяют к водоструйному насосу. Затем адсорбент насыпают тонким слоем на фильтровальную бумагу и помещают в вытяжной шкаф до удаления запаха растворителя.

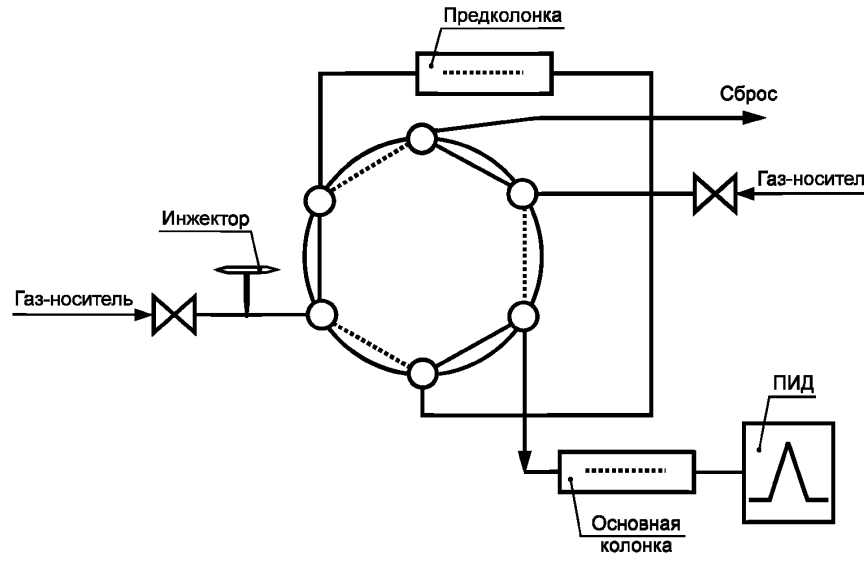
Хроматографическую колонку по 7.1.2 промывают последовательно водой, ацетоном, гексаном, затем 2—3 мин продувают потоком чистого сухого воздуха или инертного газа.

Для заполнения колонки адсорбентом один конец закрывают тампоном из стекловолокна (получают из стеклоткани) и подсоединяют к вакуумному насосу. С помощью маленькой воронки в колонку небольшими порциями вносят адсорбент и уплотняют легким постукиванием или вибрацией. После заполнения колонки адсорбентом постепенно повышают давление до атмосферного и закрывают другой конец колонки тампоном из стекловолокна.

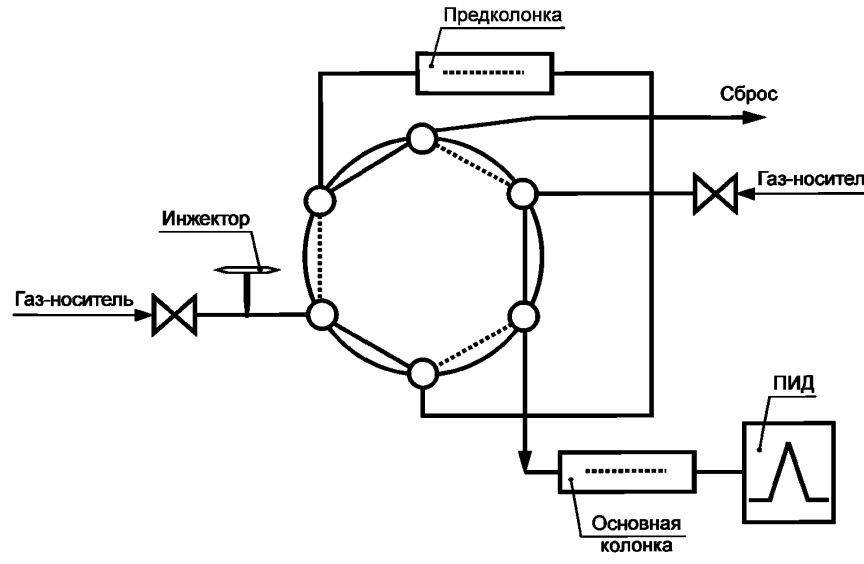
Примечание — Можно использовать другой способ заполнения колонки адсорбентом, обеспечивающий ее однородную набивку.

8.2.2.3 Заполненную колонку устанавливают в термостат хроматографа и, не присоединяя ее к детектору, кондиционируют в потоке газа-носителя с расходом 30 $см^3$/мин, повышая температуру термостата со скоростью 5—10 °С/мин до 220 °С—230 °С. При этой температуре колонку выдерживают 8—10 ч, затем охлаждают до температуры окружающей среды и соединяют с детектором. Проверяют герметичность газовой линии и регистрируют нулевую линию в рабочем режиме (см. таблицу 1).

8.2.2.4 При получении стабильной нулевой линии определяют разрешающую способность колонки по 5.4. Колонка готова к работе, если разрешение пиков метанола и углеводорода, наиболее близко расположенного к нему на хроматограмме, не менее 1,0.



а)



б)

Рисунок — Схема прямой (а) и обратной (б) продувки предколонки газового хроматографа

Вывод хроматографа на рабочий режим осуществляют в соответствии с техническим описанием и инструкцией по эксплуатации.

8.2.3 Регенерация хроматографических колонок

8.2.3.1 Регенерацию колонок проводят:

- при превышении значения уровня шумов нулевой линии, приведенного в методике поверки;
- при значении разрешающей способности менее 1,0 для пиков метанола и углеводорода, наиболее близко расположенного к нему на хроматограмме.

8.2.3.2 Регенерацию хроматографических колонок проводят, не снимая с хроматографа. Для этого отсоединяют основную колонку от детектора и кондиционируют ее в потоке газа-носителя по 8.2.2.3.

Таблица 1 — Условия градуировки хроматографа и проведения анализа

Параметр	Значение
Длина колонки, м	2
Длина предколонки, м	0,3
Внутренний диаметр колонки, мм	2—3
Газ-носитель	Гелий
Объемный расход газа-носителя, $см^3$/мин	30
Соотношение объемных расходов газа-носителя и водорода	1:1
Соотношение объемных расходов водорода и воздуха	1:10
Начальная температура термостата колонок, °С (время выдерживания, мин)	140 (5)
Скорость нагрева термостата колонок, °С/мин	15—25
Конечная температура термостата колонок, °С	200—210
Температура испарителя, °С	200
Температура детектора, °С	250
Время обратной продувки предколонки, мин	4—6
Объем пробы, $мм^3$	2
Примечание — Условия градуировки и проведения анализа могут изменяться в зависимости от адсорбента и модели хроматографа. Для обеспечения требуемого хроматографического разделения пиков метанола и примесей углеводородов может потребоваться дополнительная оптимизация данных условий.	

8.2.4 Градуировка хроматографа

8.2.4.1 Градуировку хроматографа и определение массовой доли метанола в пробах КГС, ШФЛУ и СУГ проводят в режиме программирования температуры термостата колонки при условиях, приведенных в таблице 1.

8.2.4.2 Приготовление градуировочных растворов

Для приготовления градуировочных растворов используют стандартный раствор метанола в воде по 7.1.4 (концентрация 1000 мкг/$см^3$) или рабочий раствор метанола с концентрацией приблизительно 500 мкг/$см^3$.

Рабочий раствор метанола готовят следующим образом. В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 10 $см^3$ дистиллированной воды и взвешивают с точностью до 0,0001 г. Затем в колбу с помощью микрошприца вносят примерно 50 мг метанола (приблизительно 63 $мм^3$) по 7.2.26 и взвешивают с точностью до 0,0001 г. Объем полученного раствора доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Вычисляют концентрацию метанола в рабочем растворе.

Готовят пять градуировочных растворов. В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают соответствующий объем рабочего раствора метанола или ГСО по таблице 2, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Рабочий раствор и градуировочные растворы хранят в холодильнике не более 7 сут.

Таблица 2 — Градуировочные растворы метанола

Параметр	1	2	3	4	5
Объем ГСО с концентрацией 1000 мкг/$см^3$, $см^3$	0,5	2,5	10,0	15,0	20,0
Объем рабочего раствора метанола с концентрацией 500 мкг/$см^3$, $см^3$	1,0	5,0	20,0	30,0	40,0
Концентрация метанола, мг/$дм^3$	5,0	25,0	100,0	150,0	200,0

8.2.4.3 Определение градуировочных коэффициентов

Микрошприцем вводят в испаритель прибора три раза по 2 мм^3 каждого градуировочного раствора и хроматографируют в условиях, приведенных в таблице 1.

Градуировочный коэффициент для i-го раствора метанола K_i, мг/(дм^3 единицы счета), вычисляют по формуле

$$K_i = \frac{C_{i_{\text{град}}}}{S}, \quad (2)$$

где $C_{i_{\text{град}}}$ — массовая концентрация метанола в i-м растворе, мг/дм^3;

S — площадь пика метанола, единицы счета.

Градуировочный коэффициент для каждого i-го раствора $K_{\text{ср}i}$, вычисляют как среднеарифметическое значение результатов трех определений и записывают с точностью до 0,0001.

Вычисляют относительный размах R_K полученных значений градуировочных коэффициентов метанола по формуле

$$R_K = \frac{(K_{\text{ср max}} - K_{\text{ср min}})}{K_{\text{ср}}} \cdot 100, \quad (3)$$

где $K_{\text{ср max}}$ и $K_{\text{ср min}}$ — максимальное и минимальное значения градуировочных коэффициентов метанола.

Среднеарифметическое значение градуировочного коэффициента метанола $K_{\text{ср}}$ вычисляют по формуле

$$K_{\text{ср}} = \frac{\sum_{i=1}^{n} K_{\text{ср}i}}{n}, \quad (4)$$

где n — число градуировочных растворов.

Значение градуировочного коэффициента считают приемлемым, если величина относительного размаха R_K не превышает 9 %. Если R_K превышает 9 %, измерения прекращают, выясняют причины нестабильности показаний хроматографа и принимают меры по их устранению.

Значение градуировочного коэффициента $K_{\text{ср}}$ проверяют еженедельно по результатам анализа одного из градуировочных растворов. Полученную при этом хроматограмму обсчитывают с использованием текущего значения градуировочного коэффициента. Полученное значение массовой концентрации градуировочного раствора не должно отличаться от значения, приведенного в таблице 2, более чем на 5 % отн. Полную процедуру вычисления градуировочного коэффициента проводят по мере необходимости, но не реже одного раза в месяц. Выполнение данной процедуры обязательно при замене хроматографической колонки, детектора и изменении режима работы хроматографа.

8.2.5 Проведение хроматографического анализа

8.2.5.1 Для определения содержания метанола микрошприцем вводят в испаритель прибора 2 мм^3 водного экстракта проб ШФЛУ или СУГ (8.2.1) или водного экстракта проб КГС (8.2.2) и хроматографируют по 8.3.3 (см. таблицу 1). Анализ проводят, применяя обратную продувку предколонки потоком газа-носителя после регистрации пика метанола (см. рисунок 1). Каждый экстракт анализируют не менее двух раз.

Типовые хроматограммы водных экстрактов метанола из проб СУГ (ШФЛУ) и КГС представлены на рисунках 4 и 5 соответственно.

8.2.5.2 По полученным хроматограммам определяют площадь пика метанола и вычисляют его массовую концентрацию в водном экстракте $Y_{\text{ВЭ}}$, мг/дм^3, по формуле

$$Y_{\text{ВЭ}} = K_{\text{ср}} \cdot S, \quad (5)$$

где $K_{\text{ср}}$ — градуировочный коэффициент метанола, мг/(дм^3 единицы счета), по 8.3.3;

S — площадь пика метанола, единицы счета.

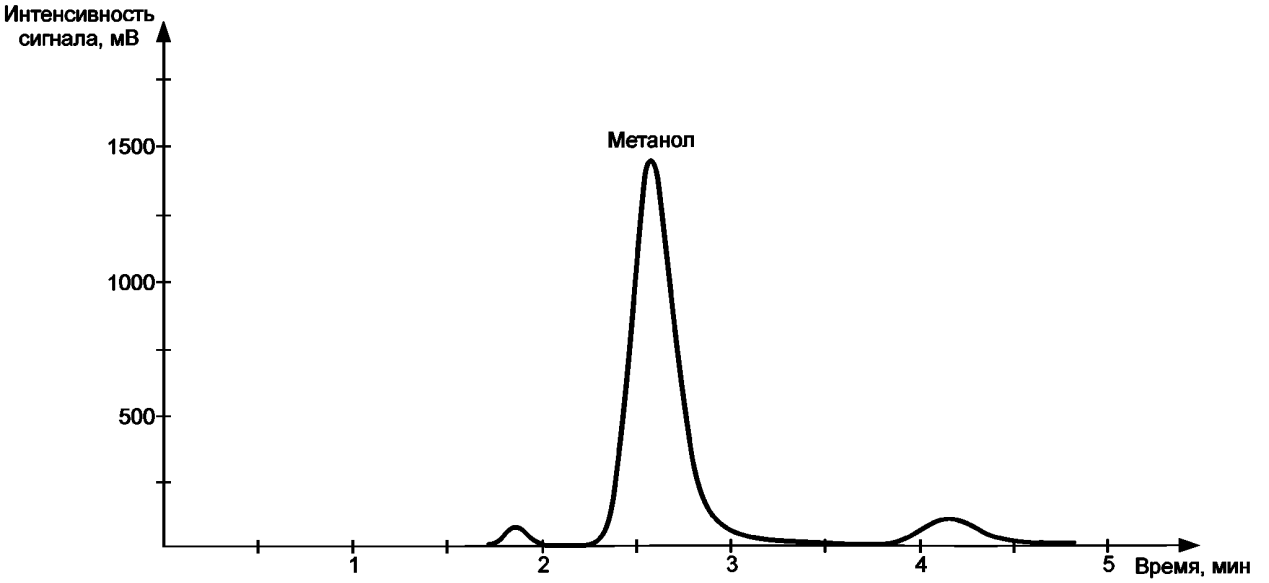


Рисунок 4 — Типовая хроматограмма водного экстракта метанола из пробы СУГ (ШФЛУ)

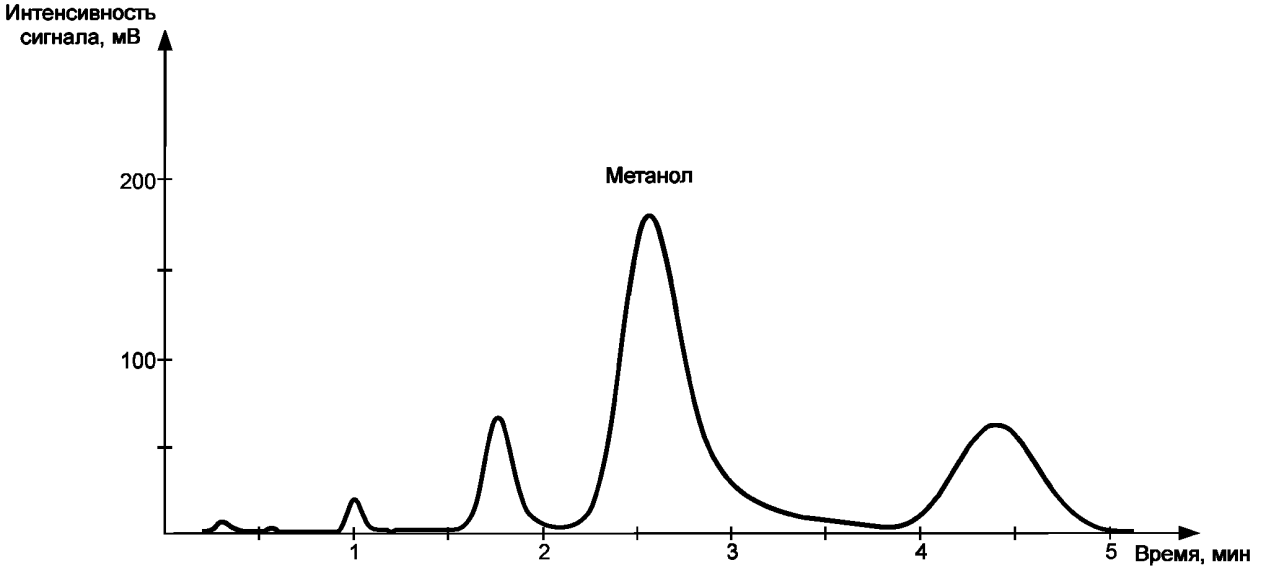


Рисунок 5 — Типовая хроматограмма водного экстракта метанола из пробы КГС

8.2.5.3 Если полученное значение концентрации метанола в водном экстракте превышает значение концентрации метанола в градуировочном растворе 5 (см. таблицу 2) более чем в два раза, повторяют анализ экстракта после его разбавления водой в 5—50 раз.

9 Обработка результатов

9.1 Вычисление содержания метанола в СУГ (ШФЛУ)

9.1.1 Массовую концентрацию метанола в пробе СУГ (ШФЛУ) Y, мг/г, вычисляют по формуле

$$Y = \frac{Y_{ВЭ} \cdot V_{В}}{m_{пр} \cdot 1000}, \quad (6)$$

где $Y_{ВЭ}$ — массовая концентрация метанола в водном экстракте пробы СУГ (ШФЛУ), мг/дм^3, по 8.2.5.2;

$V_В$ — объем воды, добавленный в пробоотборник с пробой СУГ (ШФЛУ) для экстракции метанола, см^3;

$m_{пр}$ — масса пробы СУГ (ШФЛУ) в пробоотборнике, г;

1000 — коэффициент пересчета сантиметров кубических в дециметры кубические.

9.1.2 Массовую долю метанола в пробе СУГ (ШФЛУ) X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{Y \cdot 100}{1000}, \quad (7)$$

где Y — массовая концентрация метанола в пробе СУГ (ШФЛУ), мг/г, по формуле (6);

1000 — коэффициент пересчета миллиграммов в граммы.

9.2 Вычисление содержания метанола в КГС и других нефтепродуктах

9.2.1 Массовую концентрацию метанола в КГС или других нефтепродуктах, мг/дм^3, вычисляют по формуле

$$Y_{КГС} = \frac{Y_{ВЭ} \cdot V_В}{V_{КГС}}, \quad (8)$$

где $Y_{ВЭ}$ — массовая концентрация метанола в водном экстракте пробы КГС или других нефтепродуктов, мг/дм^3, по 8.3.4;

$V_В$ — объем воды, использованный для экстракции метанола из анализируемой пробы, см^3;

$V_{КГС}$ — объем пробы КГС или других нефтепродуктов, см^3.

9.2.2 Массовую долю метанола в пробе КГС $X_{КГС}$, %, вычисляют по формуле

$$X_{КГС} = \frac{Y_{КГС} \cdot 100}{1000 \cdot \rho_{КГС}}, \quad (9)$$

где $Y_{КГС}$ — массовая концентрация метанола в КГС или других нефтепродуктах, мг/дм^3, по формуле (8);

$\rho_{КГС}$ — плотность КГС или других нефтепродуктов при 20 °С, г/дм^3 по ГОСТ 3900 или стандартам [7], [8];

1000 — коэффициент пересчета миллиграммов в граммы.

9.2.3 При наличии в анализируемой пробе ароматических углеводородов с числом атомов углерода от 6 до 10 необходимо вносить поправку на содержание метанола. Значение поправки зависит от массовой концентрации ароматических углеводородов в пробе и числа содержащихся в них атомов углерода и может варьироваться от нуля до 30 % отн.

Примечания

1 Необходимость внесения поправки обусловлена негативным влиянием ароматических углеводородов на экстракцию метанола водой. Максимальное негативное влияние оказывает бензол. Влияние ароматических углеводородов с числом атомов углерода больше 10 незначительно и его можно не учитывать.

2 Содержание ароматических углеводородов в СУГ и ШФЛУ настолько мало, что им можно пренебречь.

3 Для вычисления поправки в анализируемых пробах необходимо установить содержание индивидуальных ароматических углеводородов с числом атомов углерода от 6 до 10 (или групп ароматических углеводородов с равным числом атомов углерода), например, по ГОСТ Р 52714.

9.2.3.1 Среднее число атомов углерода в ароматических соединениях, содержащихся в пробе, вычисляют по формуле

$$N = \frac{6Б + 7Т + 8К + 9С}{Z}, \quad (10)$$

где Б — содержание бензола, % масс.;

Т — содержание толуола, % масс.;

$К$ — общее содержание ароматических соединений $С_8$ (ксилолов и этилбензола, % масс.);

С — общее содержание ароматических соединений $С_9$, % масс.;

Z — общее содержание ароматических соединений $С_6$—$С_{10}$ в пробе, % масс.

9.2.3.2 Поправочный коэффициент $K_э$ вычисляют по формуле

$$K_э = \frac{P + ZK_Z}{100}, \quad (11)$$

где P — общее содержание неароматических соединений в пробе (100 – Z), % масс.;
Z — общее содержание ароматических соединений C_6—C_{10} в пробе, % масс.;
K_Z — коэффициент, учитывающий влияние ароматических соединений на экстракцию метанола, определяют по рисунку 6.

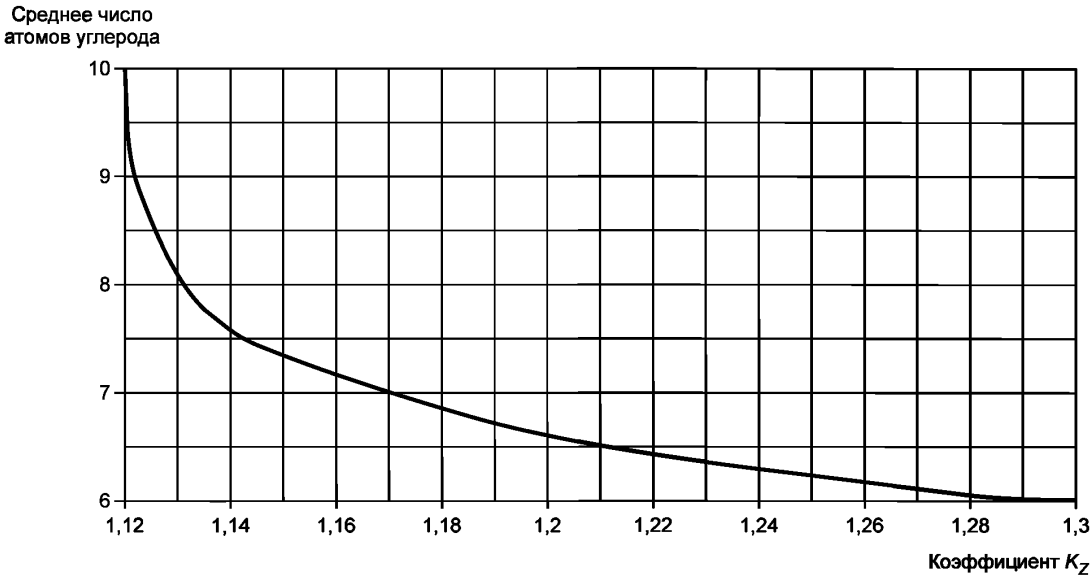


Рисунок 6 — Зависимость коэффициента K_Z от среднего числа атомов углерода в ароматических соединениях, присутствующих в пробе

9.2.3.3 Массовую долю метанола в пробе $X'_{КГС}$, %, скорректированную на содержание ароматических соединений, вычисляют по формуле

$$X'_{КГС} = X_{КГС} \cdot K_э, \quad (12)$$

где $X_{КГС}$ — массовая доля метанола в пробе, %, вычисленная по формуле (9);
$K_э$ — поправочный коэффициент, вычисленный по формуле (11).

10 Метрологические характеристики

10.1 За результат измерения массовой доли метанола в пробе КГС, ШФЛУ, СУГ или других нефтепродуктов X принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, если выполняется условие

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le r, \quad (13)$$

где X_1, X_2 — результаты параллельных определений массовой доли метанола в пробе КГС, ШФЛУ, СУГ или других нефтепродуктов, %;
r — значение предела повторяемости, %, по таблице 3.

При проведении анализа в соответствии с настоящим методом значения метрологических характеристик результатов измерений не должны превышать значений, приведенных в таблице 3.

Таблица 3 — Метрологические характеристики результатов определения массовой доли метанола, %, в пробе КГС, ШФЛУ, СУГ или других нефтепродуктов

Диапазон измерений массовой доли метанола в пробе КГС, ШФЛУ или СУГ, %	Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm\delta$, %, при $P = 0,95$	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Предел повторяемости r, % отн., $P = 0,95$, $n = 2$
От 0,00010 до 0,0010 включ.	$35—6670 \cdot X$	$6—2220 \cdot X$	$14—4440 \cdot X$	$18—6670 \cdot X$
Св. 0,0010 до 0,05 включ.	$28—160 \cdot X$	$4—40 \cdot X$	$10—80 \cdot X$	$11—110 \cdot X$
Св. 0,05 до 1,5 включ.	$20—2,8 \cdot X$	$2—0,2 \cdot X$	$6—0,6 \cdot X$	$5,5—0,6 \cdot X$
Примечание — X — среднеарифметическое значение результатов параллельных определений.				

10.2 Если условие по формуле (13) не выполняется, проводят еще одно определение по 8.2.5. За результат измерений принимают среднеарифметическое значение результатов трех параллельных определений, если выполняется условие

$$\frac{3 \cdot |X_{max} - X_{min}| \cdot 100}{(X_1 + X_2 + X_3)} \le CR_{0,95}, \quad (14)$$

где X_{max}, X_{min} — максимальное и минимальное значения результатов трех параллельных определений массовой доли метанола в пробе КГС, ШФЛУ, СУГ или других нефтепродуктов, %;

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

$$CR_{0,95} = f(n) \cdot \sigma_r, \quad (15)$$

здесь $f(n)$ — коэффициент критического диапазона $f(n) = 3,3$ для $n = 3$ по ГОСТ Р ИСО 5725-6;

σ_r — показатель повторяемости определения массовой доли метанола в пробе КГС, ШФЛУ, СУГ или других нефтепродуктов — по таблице 3.

Если условие по формуле (14) не выполняется, выясняют причины превышения критического диапазона $CR_{0,95}$, устраняют их и повторяют измерения по 8.2.

10.3 Результат анализа представляют в виде $X \pm 0,01\ \delta\ X$ (массовая доля метанола, %, при $P = 0,95$), где X — среднеарифметическое значение результатов n определений, признанных приемлемыми; $\pm\delta$ — границы относительной погрешности, %, по таблице 3.

10.4 Если массовая доля метанола менее нижней границы диапазона измерений, записывают: «массовая доля метанола менее ___ %» (указывают нижнюю границу диапазона измерений метанола в пробе КГС, ШФЛУ, СУГ или других нефтепродуктов).

11 Контроль качества результатов измерений

11.1 Контроль качества результатов измерений — по ГОСТ Р ИСО 5725-6 с использованием контроля стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения промежуточной прецизионности и показателя правильности. Стабильность результатов измерений проверяют с использованием контрольных карт Шухарта по ГОСТ Р 50779.42 или другим способом в соответствии с рекомендациями [9].

11.2 Стабильность результатов измерений периодически контролируют. Рекомендуется устанавливать контролируемый период таким образом, чтобы количество результатов контрольных измерений находилось в интервале от 20 до 30.

11.3 При получении неудовлетворительных результатов контрольных измерений, например при превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины отклонений, в том числе заменяют используемые реактивы и проверяют качество работы оператора.

12 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

12.1 Приемлемость результатов измерений в условиях воспроизводимости проверяют при оценке совместимости результатов, полученных при проведении сличительных испытаний.

12.2 Для проверки приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости используют специально отобранные пробы.

12.3 Приемлемость результатов анализа, полученных в двух лабораториях, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{0,95}$ по формуле

$$X_{ср1} - X_{ср2} \le CD_{0,95}, \quad (16)$$

где $X_{ср1}$, $X_{ср2}$ — среднеарифметические значения массовой доли метанола, %, в пробе КГС, ШФЛУ, СУГ или других нефтепродуктов, полученные в первой и второй лабораториях;

$CD_{0,95}$ — значение критической разности для массовой доли метанола, %, вычисляемое по формуле

$$CD_{0,95} = 2,77 \cdot 0,01 \cdot X_{ср1,2} \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}, \quad (17)$$

где σ_r, σ_R — показатели повторяемости и воспроизводимости, %, приведенные в таблице 3;

n_1, n_2 — число единичных результатов (параллельных определений) в первой и второй лабораториях;

$X_{ср1,2}$ — среднеарифметическое значение массовой доли метанола в КГС, ШФЛУ, СУГ или других нефтепродуктах, %, вычисляемое по формуле

$$X_{ср1,2} = \frac{X_{ср1} + X_{ср2}}{2}. \quad (18)$$

13 Требования безопасности

13.1 Углеводороды, входящие в состав КГС, ШФЛУ и СУГ, по токсикологической характеристике относят к веществам класса опасности 4, а метанол — к токсичным веществам класса опасности 3 в соответствии с ГОСТ 12.1.007.

13.1.1 Пары КГС, ШФЛУ и СУГ оказывают вредное воздействие на центральную нервную систему, вызывают раздражение кожного покрова, слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей.

13.1.2 СУГ, попадая на тело человека, вызывают обморожение, напоминающее ожог.

13.1.3 Метанол обладает политропным действием с преимущественным воздействием на нервную систему, печень и почки. Обладает выраженным кумулятивным эффектом. Представляет опасность, вплоть до смертельного исхода, при проглатывании. Правила работы с метанолом приведены в санитарных правилах [10].

13.2 ПДК углеводородов алифатических предельных C_2—C_{10} (в пересчете на углерод) — 900/300 мг/м^3 (максимальная разовая/среднесменная). ПДК метанола в воздухе рабочей зоны — 5 мг/м^3 по ГОСТ 12.1.005 и гигиеническим нормативам [11].

Библиография

[1] ИСО 6975:1997	Газ природный. Расширенный анализ. Метод газовой хроматографии
ISO 6975:1997	(Natural gas — Extended analysis — Gas-chromatographic method)
[2] ОСТ 64-2-71—80	Банки и флаконы из стекломассы с винтовой горловиной. Типы и размеры
[3] ТУ 0271-135-31323949—2005	Гелий газообразный (сжатый). Технические условия
[4] ТУ 301-07-27—91	Водород газообразный высокой чистоты. Технические условия
[5] ТУ 6-02-1244—83	Петролейный эфир
[6] ТУ 6-09-3375—78	Гексан «чистый»
[7] АСТМ Д 4052—96	Стандартный метод определения плотности и относительной плотности жидкостей цифровым плотномером
ASTM D 4052—96	(Standard test method for density and relative density of liquids by digital density meter)
[8] АСТМ Д 5002—99	Стандартный метод определения плотности и относительной плотности сырой нефти цифровым анализатором плотности
ASTM D 5002—99	(Standard test method for density and relative density of crude oils by digital density analyzer)
[9] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76—2004	Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа
[10] Общие санитарные правила при работе с метанолом от 18.07.1986 № 4132—86	
[11] Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1313—03	Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны

УДК 661.715:543.544.33 ОКС 75.160.20 75.160.30 Б19

Ключевые слова: стабильный газовый конденсат, широкая фракция легких углеводородов, сжиженные углеводородные газы, определение метанола, метод газовой хроматографии

Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *В.И. Варенцова*
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Сдано в набор 07.10.2014. Подписано в печать 27.10.2014. Формат 60x84 1/8. Гарнитура Ариал. Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 1,85. Тираж 31 экз. Зак. 4391.

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

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

gost.e-ecolog.ru