ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 53367— 2009

ГАЗ ГОРЮЧИЙ ПРИРОДНЫЙ

Определение серосодержащих компонентов хроматографическим методом

Издание официальное

БЗ 5—2008/78

Москва
Стандартинформ
2010

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Открытым акционерным обществом «Газпром» и Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева» (ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 52 «Природный газ»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 20 июля 2009 г. № 256-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом 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

© Стандартинформ, 2010

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 Показатели точности . . . 2
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы . . . 2
4.1 Основные средства измерений и материалы . . . 2
4.2 Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы . . . 3
5 Метод измерений . . . 4
6 Требования безопасности и охраны окружающей среды . . . 4
7 Требования к квалификации операторов . . . 4
8 Условия проведения хроматографического анализа . . . 4
8.1 Общие условия выполнения хроматографических измерений . . . 4
8.2 Условия хроматографического разделения серосодержащих компонентов в горючем природном газе . . . 5
9 Подготовка к выполнению измерений . . . 5
9.1 Установка хроматографических колонок . . . 6
9.2 Кондиционирование и регенерация хроматографических колонок . . . 6
9.3 Монтаж и подготовка аппаратуры . . . 6
9.4 Настройка рабочего режима хроматографа . . . 6
9.5 Градуировка хроматографа . . . 6
10 Выполнение измерений . . . 9
11 Обработка и оформление результатов измерений . . . 11
12 Расчет массовой концентрации меркаптановой серы и общей серы . . . 11
12.1 Расчет массовой концентрации меркаптановой серы . . . 11
12.2 Расчет массовой концентрации общей серы . . . 12
13 Контроль точности . . . 12
Приложение А (обязательное) Требования к метрологическим характеристикам средств градуировки хроматографов, предназначенных для анализа серосодержащих компонентов природного газа . . . 14
Приложение Б (справочное) Типы детекторов, используемых при анализе серосодержащих соединений . . . 15
Приложение В (справочное) Примеры типичных хроматограмм . . . 17
Приложение Г (справочное) Пересчет значений молярной доли серосодержащих компонентов в значения массовой концентрации . . . 20
Библиография . . . 21

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГАЗ ГОРЮЧИЙ ПРИРОДНЫЙ

Определение серосодержащих компонентов хроматографическим методом

Combustible natural gas. Determination of sulfur-containing components using chromatographic method

Дата введения — 2010—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на газы горючие природные (ГГП), транспортируемые по магистральным газопроводам, предназначенные для промышленного и коммунально-бытового применения, и устанавливает хроматографический метод определения серосодержащих компонентов: сероводорода, меркаптанов C_1—C_4 и карбонилсульфида в диапазонах, указанных в таблице 1.

Настоящий стандарт применяют для определения указанных серосодержащих соединений в метане, горючем природном газе и имитаторах природного газа.

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 51350—99 (МЭК 61010-1—90) Безопасность электрических контрольно-измерительных приборов и лабораторного оборудования. Часть 1. Общие требования

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

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

ГОСТ 12.1.030—81 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Защитное заземление, зануление

ГОСТ 949—73 Баллоны стальные малого и среднего объема для газов на $P_p \le 19{,}6$ МПа (200 кгс/см^2). Технические условия

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

ГОСТ 13861—89 (ИСО 2503—83) Редукторы для газопламенной обработки. Общие технические условия

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

ГОСТ 26703—93 Хроматографы аналитические газовые. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 28498—90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

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

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 информа-

Издание официальное

ционному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. 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 Показатели точности

3.1 Диапазоны измерений и значения относительной расширенной неопределенности результатов измерений (коэффициент охвата равен 2) массовой концентрации серосодержащих компонентов в анализируемой пробе ГГП $U_0(C)$ указаны в таблице 1.

Таблица 1

Наименование компонента (химическая формула)	Диапазон измерений массовой концентрации C, мг/м^3	Относительная расширенная неопределенность (при коэффициенте охвата, равном 2) $U_0(C)$, %
Сероводород (H_2S)	1,0—50	30—0,2 · C
Метилмеркаптан (CH_3SH)		25—0,1 · C
Этилмеркаптан (C_2H_5SH)		
Пропилмеркаптан (C_3H_7SH)		
Изопропилмеркаптан (C_3H_7SH)		
Втор-бутилмеркаптан (C_4H_9SH)		
Трет-бутилмеркаптан (C_4H_9SH)		
Изобутилмеркаптан (C_4H_9SH)		
Бутилмеркаптан (C_4H_9SH)		
Карбонилсульфид (COS)		

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

4.1 Основные средства измерений и материалы

4.1.1 Газовые хроматографы

Допускается использование лабораторных и потоковых хроматографов.

Хроматографы должны быть оснащены:

а) блоком управления;

б) хроматографическими колонками, изготовленными из инертного по отношению к серосодержащим компонентам ГГП материала.

При выполнении измерений допускается использование любых хроматографических колонок (насадочных, микронасадочных, капиллярных и др.), обеспечивающих удовлетворительное разделение серосодержащих компонентов ГГП;

в) пламенно-фотометрическим детектором (ПФД), пульсирующим пламенно-фотометрическим детектором (ППФД), электрохимическим детектором (ЭХД), микрокатарометром или другими детекторами, обеспечивающими необходимую чувствительность к серосодержащим компонентам;

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

д) дозирующим устройством, обеспечивающим ввод пробы газа. Для потоковых хроматографов использование автоматического дозирующего устройства является обязательным, для лабораторных хроматографов — предпочтительным;

е) встроенным или внешним блоком обработки и хранения хроматографической информации.

4.1.2 Средства градуировки

Средствами градуировки являются государственные стандартные образцы (ГСО) состава сернистых соединений с метрологическими характеристиками, приведенными в таблице А.1 приложения А.

4.2 Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы

4.2.1 Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы для лабораторных хроматографов:

- пробоотборники переносные или стационарные пробоотборные системы в соответствии с приложением К ГОСТ 31370;
- вентиль тонкой регулировки расхода газа (натекатель), например Н-12 по [1];
- манометр образцовый класса 0,4, например типа МО-160-0,6 МПа по [2];
- термометр с диапазоном измерений от 0 °С до 55 °С и ценой деления 0,1 °С по ГОСТ 28498;
- барометр-анероид с диапазоном измерений от 79,5 до 106,5 кПа и ценой деления 0,1 кПа по [3];
- гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 30 % до 90 % и погрешностью по [4];
- баллон из углеродистой стали марки 150у вместимостью 40 дм^3 по ГОСТ 949;
- редуктор баллонный, например, типа БКО-25-2 или БКО-50-2 по ГОСТ 13861;
- расходомер (мыльно-пленочный с вместимостью бюретки 15—25 см^3, ротаметр или электронный регулятор расхода газа) с погрешностью 1 %;
- гелий газообразный марки А по [5];
- азот газообразный ос. ч. по ГОСТ 9293;
- водород газообразный высокой чистоты по [6];
- воздух сжатый класса 0 по ГОСТ 17433.

4.2.2 Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы для потоковых хроматографов:

- система непрерывного отбора проб;
- система подготовки проб, обеспечивающая очистку пробы газа от механических частиц, капельной жидкости;
- регулятор давления;
- обогреваемая линия подачи проб;
- байпасная линия подачи пробы;
- пробоотборники переносные в соответствии с ГОСТ 31370;
- редуктор для тонкой регулировки расхода газа;
- баллон из углеродистой стали марки 150у вместимостью 40 дм^3 по ГОСТ 949;
- редуктор баллонный типа БКО-25-2 или БКО-50-2 по ГОСТ 13861;
- расходомер (ротаметр или электронный регулятор расхода газа) с погрешностью 1 %;
- термометр с диапазоном измерений от 0 °С до 55 °С и ценой деления 0,1 °С по ГОСТ 28498;
- барометр-анероид с диапазоном измерений от 79,5 до 106,5 кПа и ценой деления 0,1 кПа по [3];
- гелий газообразный марки А по [5];
- азот газообразный ос. ч. по ГОСТ 9293;
- водород газообразный высокой чистоты по [6];
- воздух сжатый класса 0 по ГОСТ 17433.

4.2.3 Допускается использование других вспомогательных средств измерений и устройств аналогичного назначения, технические характеристики которых не уступают указанным, а также материалов, обеспечивающих нормативы точности при проведении измерений. Допускается использование генераторов водорода, воздуха и азота, обеспечивающих получение чистых газов с содержанием основного компонента в соответствии с указанными в 4.2.1 и 4.2.2 нормативными документами.

Примечание — Все газовые линии, а также все части основного и вспомогательного оборудования, контактирующие с серосодержащими соединениями, должны быть изготовлены из коррозионно-стойкого и инертного по отношению к компонентам природного газа материала.

5 Метод измерений

5.1 Измерения массовой концентрации серосодержащих компонентов в пробе ГГП выполняют газохроматографическим методом, основанным на разделении компонентов в газоадсорбционном или газожидкостном варианте хроматографии с индикацией компонентов детектором, специфичным к сере.

В приложении Б приведен перечень и характеристики применяемых в настоящее время детекторов для анализа серосодержащих соединений.

5.2 Для измерений массовой концентрации компонентов ГГП используют лабораторные или потоковые хроматографы.

Градуировку хроматографов проводят методом абсолютной градуировки с использованием государственных стандартных образцов состава (приложение А).

Примечание — Номенклатура серосодержащих компонентов в градуировочной смеси должна соответствовать номенклатуре серосодержащих компонентов, подлежащих контролю в анализируемой пробе ГГП.

5.3 Отбор проб

5.3.1 Отбор проб газа для анализа проводят в соответствии с приложением К ГОСТ 31370.

5.3.2 Отбор проб газа для периодических анализов осуществляют в баллоны методом точечного отбора проб.

Для защиты крана-дозатора от повреждений металлическими частицами, образующимися при трении металла о металл во время присоединения баллонов, рекомендуется на линии подачи газа в хроматограф устанавливать фильтры (например BEKMAN p/n 239968). Наличие капельной жидкости не допускается.

5.3.3 Отбор проб газа при непрерывном анализе потоковыми хроматографами осуществляют с помощью специально оборудованного узла отбора газа и линий подачи газа непосредственно из газопровода к месту установки хроматографа. Система подготовки проб газа должна иметь фильтр, обеспечивающий очистку пробы от механических частиц и капельной жидкости.

5.3.4 Анализ проб следует проводить не позднее чем через 24 ч после их отбора.

6 Требования безопасности и охраны окружающей среды

6.1 К работе с хроматографом приступают только после ознакомления с мерами безопасности, изложенными в соответствующих разделах руководства по эксплуатации применяемого хроматографа.

6.2 При работе с газами и газовыми смесями в баллонах под давлением должны соблюдаться правила [8].

6.3 По токсикологической характеристике согласно ГОСТ 12.1.007 серосодержащие компоненты, входящие в состав ГГП, относятся к веществам II—III классов опасности. Предельно допустимые концентрации в воздухе рабочей зоны по ГОСТ 12.1.005 и гигиеническим нормативам [9]:

- сероводорода — 10 мг/м^3 (в смеси сероводорода с углеводородными газами — 3 мг/м^3);
- метилмеркаптана — 0,8 мг/м^3;
- этилмеркаптана — 1,0 мг/м^3;
- карбонилсульфида — 10 мг/м^3.

6.4 Общие правила по взрыво- и пожарной безопасности, меры предупреждения и средства защиты работающих от воздействия природного газа, требования к их личной гигиене, оборудованию и помещениям регламентируются системой стандартов безопасности труда, утвержденных в установленном порядке.

6.5 При выполнении измерений на хроматографах должны соблюдаться требования по электробезопасности, изложенные в ГОСТ Р 51350 и ГОСТ 12.1.030.

7 Требования к квалификации операторов

7.1 К выполнению измерений и обработке результатов допускаются лаборанты не ниже 4-го разряда, прошедшие обучение, имеющие опыт работы в области газохроматографического анализа и изучившие руководство по эксплуатации применяемого хроматографа и настоящий стандарт.

8 Условия проведения хроматографического анализа

8.1 Общие условия выполнения хроматографических измерений

8.1.1 При выполнении хроматографических измерений должны выполняться условия в соответствии с ГОСТ 26703.

Содержание химических веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать санитарно–гигиенические нормативы по ГОСТ 12.1.005.

8.1.2 Диапазоны измерений применяемых вспомогательных средств измерений (термометра, гигрометра, барометра) должны соответствовать диапазонам изменений контролируемых параметров окружающей среды.

8.1.3 Вспомогательные средства измерений применяют в соответствии с требованиями руководства по эксплуатации и безопасности их применения.

8.1.4 Вспомогательные средства измерений (раздел 4) применяют при положительных результатах их поверки (калибровки), которые подтверждены действующими свидетельствами о поверке и/или клеймением.

8.1.5 Для каждого анализируемого компонента предел обнаружения должен составлять не более 0,3 мг/м^3.

8.1.6 При настройке хроматографа в соответствии с конкретной измерительной задачей с целью обеспечения надежного измерения массовой концентрации индивидуально определяемых серосодержащих компонентов устанавливают норматив на приемлемое разрешение для двух соседних пиков. Разрешение R_{AB} двух соседних пиков рассчитывают по формуле

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

где τ_A и τ_B — время удерживания компонентов А и В, соответственно, с;

λ_A и λ_B — значения ширины пиков А и В в основании, с.

Значение критерия для компонентов с близкими значениями времени удерживания устанавливают при проведении испытаний хроматографа и внедрении методики выполнения измерений и контролируют при проведении периодической поверки.

8.2 Условия хроматографического разделения серосодержащих компонентов в горючем природном газе

Указанный метод анализа может быть реализован с помощью различных вариантов условий хроматографического разделения компонентов газа (тип, размер и количество хроматографических колонок, температурный режим и т. д.) и конфигураций лабораторного или потокового хроматографа.

Условия хроматографического разделения включают в себя:

- характеристику хроматографической колонки с указанием типа и марки материала колонки и ее размеров, например: колонка, изготовленная из кварца, длина — 60 м, внутренний диаметр — 0,53 мм, толщина неподвижной фазы — 1,5 мкм, жидкая фаза DB-1;
- температурный режим термостата колонок (в случае использования режима программирования температуры термостата колонок): начальная температура термостата колонок, в градусах Цельсия; время поддержания начальной температуры термостата колонок; временные интервалы промежуточных изотерм термостата колонок; конечная температура термостата колонок; время поддержания конечной температуры термостата колонок; скорости подъема температуры термостата колонок, включая рекомендации по регенерации;
- рабочую температуру детектора, °С;
- рабочую температуру дозирующего устройства, °С;
- тип и требования к качеству газа-носителя;
- расход газа-носителя, см^3/мин;
- объем дозы, см^3;
- время анализа, мин.

В приложении В приведены примеры задания условий хроматографического анализа и соответствующие примеры хроматограмм.

9 Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

- установку хроматографических колонок (в случае, если монтаж хроматографических колонок не проведен предприятием-изготовителем);
- кондиционирование (или регенерацию) хроматографических колонок;
- настройку рабочего режима хроматографа;
- градуировку хроматографа.

9.1 Установка хроматографических колонок

Хроматографические колонки могут входить в комплект поставки и устанавливаться непосредственно в хроматограф на предприятии-изготовителе.

Замену хроматографической колонки проводит сервис-инженер или оператор в соответствии с указаниями, приведенными в руководстве по эксплуатации хроматографа.

9.2 Кондиционирование и регенерация хроматографических колонок

9.2.1 Кондиционирование колонок проводят при запуске прибора в эксплуатацию.

9.2.2 Регенерацию колонок проводят в процессе эксплуатации:

- при превышении значения уровня шумов нулевой линии, приведенного в методике поверки;
- при ухудшении разделительных характеристик хроматографических колонок, при котором разрешение пиков (R_{AB}) выходит за установленные пределы;
- при изменении времени удерживания компонентов более границ временных окон, определенных при первичной настройке хроматографа и установленных в программе сбора и обработки хроматографических данных.

9.2.3 Регенерацию хроматографических колонок лабораторных хроматографов проводят непосредственно в рабочем хроматографе.

Регенерацию хроматографических колонок потоковых хроматографов проводят в соответствии с инструкциями предприятия-изготовителя или заменяют на новые.

9.3 Монтаж и подготовка аппаратуры

Монтаж электрических и газовых линий и подготовку аппаратуры к измерениям осуществляют согласно соответствующим разделам эксплуатационных документов предприятия-изготовителя.

Все линии подачи градуировочного и анализируемого газа должны быть изготовлены из инертных по отношению к серосодержащим компонентам ГГП материалов; предпочтительным является трубка из нержавеющей стали или из материала с покрытием SilcoSteel, Sulfinert или др.

С целью предохранения поверхностей крана-дозатора от повреждений на линии подачи газов должен устанавливаться фильтр для улавливания механических примесей (металлических частиц, которые могут образовываться при трении металла о металл при подсоединении/отсоединении баллонов с анализируемым или градуировочным газом).

9.4 Настройка рабочего режима хроматографа

9.4.1 Настройку хроматографа проводят согласно эксплуатационной документации на хроматограф с учетом требований аналитической задачи и конкретного состава природного газа.

9.4.2 После ремонта хроматографа или замены хроматографических колонок настройка хроматографа осуществляется сервис-инженером поставщика или владельцем самостоятельно.

9.5 Градуировка хроматографа

Градуировку хроматографа проводят методом абсолютной градуировки, используя государственные стандартные образцы состава серосодержащих компонентов природного газа — газовые смеси в баллонах под давлением (см. приложение А) (далее — градуировочная смесь).

После подсоединения баллона с градуировочной смесью продувают кран-дозатор градуировочной смесью, при этом объем продуваемого газа должен быть равен не менее чем 20-кратному объему дозирующих петель крана и подводящих трубок. Продувку проводят с расходом градуировочной смеси, равным 80—100 $см^3$/мин. Измерение расхода градуировочной смеси проводят с помощью расходомера.

С целью удаления атмосферного воздуха из системы подачи градуировочной смеси в потоковый хроматограф рекомендуется при начальной установке баллона со смесью, а также после замены баллона на новый провести продувку системы в ручном режиме в течение 5 мин с расходом градуировочной смеси не менее 100 $см^3$/мин.

Градуировку лабораторного хроматографа проводят вручную или с использованием автоматического дозирующего устройства. Регистрируют хроматограммы градуировочной смеси не менее трех раз в начале каждой серии измерений.

Примечание — Под серией измерений понимают измерения массовой концентрации серосодержащих компонентов в одной пробе природного газа или в двух и более пробах с близкими значениями массовой концентрации серосодержащих компонентов, проводимые с использованием одной и той же градуировочной зависимости или одной и той же градуировочной газовой смеси.

Градуировку потокового хроматографа в штатном режиме проводят автоматически в соответствии с программным обеспечением метода анализа. Регистрируют хроматограммы градуировочной смеси не менее трех раз. Градуировку потокового хроматографа проводят не реже чем один раз в сутки.

9.5.1 Детекторы с линейной градуировочной характеристикой

При использовании детекторов, имеющих линейную градуировочную характеристику, например микрокатарометр или ЭХД, градуировку хроматографа проводят по одной точке.

Для определения градуировочного коэффициента используют градуировочную смесь с содержанием определяемых компонентов, соответствующим середине диапазона измерений.

При обработке хроматограмм градуировочной газовой смеси с использованием программного обеспечения автоматически проводят расчет градуировочных коэффициентов $K_j^{\text{град}}$ для каждого j-го компонента по формуле (2)

$$K_j^{\text{град}} = \frac{C_j^{\text{град}}}{A_j^{\text{град}}}, \qquad (2)$$

где $C_j^{\text{град}}$ — массовая концентрация j-го компонента в градуировочной газовой смеси, мг/м^3;

$A_j^{\text{град}}$ — значение сигнала детектора от j-го компонента в градуировочной газовой смеси, выраженное в единицах счета.

Значение относительного размаха градуировочных коэффициентов R_{Kj} рассчитывают по формуле (3)

$$R_{Kj} = \frac{(K_{j\max}^{\text{град}} - K_{j\min}^{\text{град}})}{K_{j\text{ср}}^{\text{град}}} \cdot 100, \qquad (3)$$

где $K_{j\max}^{\text{град}}$, $K_{j\min}^{\text{град}}$ и $K_{j\text{ср}}^{\text{град}}$ — максимальное, минимальное и среднеарифметическое значения градуировочных коэффициентов для j-го компонента.

Результат градуировки хроматографа принимается, если относительный размах R_{Kj} полученных значений $K_j^{\text{град}}$ не превышает пределов допускаемых значений R'_{Kj}, рассчитываемых для каждого j-го компонента по формуле

$$R'_{Kj} = 0{,}8 \cdot \sqrt{(U_{0j})^2 - 1{,}7 \cdot (U_{0j}^{\text{град}})^2}, \qquad (4)$$

где U_{0j} — относительная приписанная расширенная неопределенность результата измерений для значения массовой концентрации j-го компонента, равной его массовой концентрации в градуировочной газовой смеси, %;

$U_{0j}^{\text{град}}$ — относительная расширенная неопределенность значения массовой концентрации j-го компонента в градуировочной газовой смеси, %.

Проверку приемлемости градуировки лабораторного хроматографа проводит оператор.

Проверка приемлемости градуировки потокового хроматографа должна проводиться автоматически блоком управления хроматографом.

Если по результатам трех измерений не получен результат, удовлетворяющий требованиям норматива на размах, проводят дополнительное измерение и рассчитывают размах значений градуировочного коэффициента по результатам трех последовательно полученных значений.

В случае, если в серии из пяти измерений для лабораторного или потокового хроматографа не получено удовлетворяющее нормативам значение градуировочного коэффициента, измерения прекращают, выясняют причину нестабильности показаний хроматографа и предпринимают мероприятия по ее устранению.

За результат определения градуировочного коэффициента $\overline{K}_j^{\text{град}}$ принимают среднеарифметическое значение трех последовательно полученных значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости [формула (4)], по следующей формуле

$$\overline{K}_j^{\text{град}} = \frac{\sum_1^3 K_j^{\text{град}}}{3}. \qquad (5)$$

Примечание — При подтверждении стабильности рабочих характеристик хроматографа может быть принято согласованное решение об изменении периодичности градуировки хроматографа.

9.5.2 Детекторы с нелинейной градуировочной характеристикой

При использовании детекторов с нелинейной градуировочной характеристикой, например ПФД, ППФД, градуировку хроматографа проводят для рабочего диапазона (от 1 до 20 мг/м^3 или от 20 до 50 мг/м^3) по двум точкам, соответствующим 20 % (C_1) и 80 % (C_2) от верхнего предела диапазона измерений.

Выходной сигнал для этих детекторов и массовая концентрация каждого j-го серосодержащего компонента связаны уравнением

$$A = k \cdot C^n, \tag{6}$$

где k и n — коэффициенты, определяемые по формулам:

$$k = \frac{A_2}{C_2^n}; \tag{7}$$

$$n = \frac{\lg \frac{A_1}{A_2}}{\lg \frac{C_1}{C_2}}, \tag{8}$$

где A_1 и A_2 — значения сигнала детектора от j-го компонента в градуировочных газовых смесях C_1 и C_2, выраженные в единицах счета.

Поочередно на вход хроматографа подают газовые смеси с массовой концентрацией C_1 и C_2. Каждую смесь подают не менее трех раз ($i = 3$). Проводят проверку приемлемости полученных значений сигналов A_1 и A_2 по относительному размаху R_{A_1} и R_{A_2} по формуле

$$R_A = \frac{(A_{max} - A_{min})}{A_{ср}} \cdot 100, \tag{9}$$

где A_{max}, A_{min} и $A_{ср}$ — максимальное, минимальное и среднее значения выходных сигналов.

Полученные значения R_A, в процентах, не должны превышать пределов допускаемых значений R'_A, в процентах, рассчитываемых для каждого j-го серосодержащего компонента по формулам таблицы 2.

Таблица 2

В процентах

Выходной сигнал	R'_A
A_1	$R'_{A_1} = 0{,}80 \cdot \sqrt{(U_{0\,j})^2 - 1{,}7 \cdot (U_{0\,j}^{град})^2}$
A_2	$R'_{A_2} = 0{,}65 \cdot \sqrt{(U_{0\,j})^2 - 1{,}7 \cdot (U_{0\,j}^{град})^2}$

где U_{0j} — относительная приписанная расширенная неопределенность результата измерений для значения массовой концентрации j-го серосодержащего компонента, равной его массовой концентрации в градуировочной газовой смеси, %;

$U_{0j}^{град}$ — относительная расширенная неопределенность значения массовой концентрации j-го компонента в градуировочной смеси, %.

Проверку приемлемости градуировки лабораторного хроматографа проводит оператор.

Проверка приемлемости градуировки потокового хроматографа должна проводиться автоматически блоком управления хроматографом.

Если по результатам трех измерений не получен результат, удовлетворяющий требованиям норматива на размах, проводят дополнительное измерение и рассчитывают размах выходных сигналов по результатам трех последовательно полученных значений.

В случае, если в серии из пяти измерений для лабораторного или потокового хроматографа не получены удовлетворяющие нормативам значения выходных сигналов, измерения прекращают, выясняют причину нестабильности показаний хроматографа и предпринимают мероприятия по ее устранению.

За результат определения выходных сигналов A_1 и A_2 принимают среднеарифметическое значение трех последовательно полученных значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости (по формулам таблицы 2), по следующей формуле

$$\overline{A} = \frac{\sum_{i=1}^{3} A_i}{3}. \quad (10)$$

По значениям $\lg \overline{A}_1$ и $\lg \overline{A}_2$ рассчитывают значения коэффициентов k по формуле (7) и n по формуле (8).

9.5.3 В том случае, если массовая концентрация компонентов в градуировочной газовой смеси отличается от массовой концентрации в анализируемой пробе природного газа не более чем на 50 %, при использовании детектора ПФД или ППФД допускается использовать градуировочную зависимость вида $C = f(\overline{A}_2\sqrt{\overline{A}})$.

10 Выполнение измерений

10.1 После получения положительных результатов градуировки хроматографа приступают к выполнению измерений массовой концентрации серосодержащих компонентов анализируемого газа.

10.2 Дозирование пробы анализируемого природного газа в потоковый хроматограф осуществляется в автоматическом программируемом режиме.

После переключения линии подачи с градуировочной смеси на анализируемый ГГП проводят продувку (9.5).

10.3 Дозирование пробы анализируемого природного газа в лабораторный хроматограф осуществляют в ручном или автоматическом режиме.

К входу дозирующего устройства лабораторного хроматографа подключают пробоотборник с пробой газа.

Проводят продувку (9.5). После завершения продувки переключают дозирующее устройство для ввода пробы газа в хроматограф.

10.4 После завершения регистрации хроматограммы с использованием встроенного или внешнего блока обработки данных автоматически осуществляется расчет значений массовой концентрации серосодержащих компонентов в ГГП.

Результаты расчета значений массовой концентрации серосодержащих компонентов пробы природного газа архивируются и могут быть по требованию оператора извлечены для просмотра на мониторе компьютера или получены в виде распечатки.

10.5 Градуировка хроматографа и анализ должны проводиться при одинаковых условиях, указанных в 8.2.

10.6 При режиме непрерывного анализа газа потоковым хроматографом выполнение измерений массовой концентрации компонентов проводится согласно заданному алгоритму работы хроматографа.

10.7 При периодическом анализе состава газа по точечным пробам, отобранным в пробоотборник, проводят три измерения массовой концентрации компонентов в пробе.

10.8 Первичную обработку результатов хроматографических измерений массовой концентрации серосодержащих компонентов в пробе ГГП осуществляют с помощью встроенного или внешнего блока обработки данных.

10.9 Отчет блока обработки данных должен содержать информацию о массовой концентрации серосодержащих компонентов C_j (мг/м^3).

10.10 Массовую концентрацию серосодержащих компонентов C_j в пробе ГГП при линейной градуировочной зависимости использованного детектора (микрокатарометр или ЭХД) рассчитывают автоматически с использованием программного обеспечения после завершения анализа в соответствии с формулой

$$C_j = K_j^{\text{град}} \cdot A_j, \quad (11)$$

где $K_j^{\text{град}}$ — значение градуировочного коэффициента конкретного компонента, мг/(м^3 · ед. счета);

A_j — значение сигнала детектора для конкретного компонента в анализируемой пробе ГГП, выраженное в единицах счета.

10.11 Массовую концентрацию серосодержащих компонентов C_j в пробе ГГП при нелинейной градуировочной зависимости использованного детектора (ПФД или ППФД) рассчитывают для каждого определяемого компонента по формулам:

$$\lg C_j = \frac{\lg A_j - \lg k_j}{n_j}, \quad (12)$$

где k_j и n_j — коэффициенты, определяемые по формулам (7) и (8) для каждого j-го компонента

$$C_j = 10^{\lg C_j}. \quad (13)$$

10.12 Массовую концентрацию серосодержащих компонентов C_j в пробе ГГП при нелинейной градуировочной зависимости вида $C = f(\sqrt{A})$ рассчитывают для каждого определяемого компонента по формуле

$$C_j = C_j^{\text{град}} \cdot \frac{\sqrt{A_j}}{\sqrt{A_j^{\text{град}}}}, \quad (14)$$

где $C_j^{\text{град}}$ — массовая концентрация j-го компонента в градуировочной газовой смеси, мг/м^3;

$A_j^{\text{град}}$ — значение сигнала детектора от j-го компонента в градуировочной газовой смеси, выраженное в единицах счета.

10.13 Рассчитывают среднеарифметическое значение массовой концентрации трех полученных результатов измерений по формуле

$$C_{j\text{ср}} = \frac{\sum_{i=1}^{3} C_{ji}}{3}. \quad (15)$$

10.14 Проверяют приемлемость полученных результатов измерений. Проверку приемлемости трех последовательных измерений проводят по значению относительного размаха R_{Cj} по формуле

$$R_{Cj} = \frac{(C_{j\max} - C_{j\min})}{C_{j\text{ср}}} \cdot 100, \quad (16)$$

где $C_{j\,\max}$, $C_{j\,\min}$ и $C_{j\,\text{ср}}$ — максимальное, минимальное и среднеарифметическое значения массовой концентрации компонента, полученные при трех измерениях, мг/м^3.

Результаты считают приемлемыми, если R_{Cj} не превышает допускаемых значений, указанных в таблице 3.

Таблица 3 — Пределы допускаемого относительного размаха результатов измерений массовой концентрации серосодержащих компонентов ГГП в диапазонах измерений

Диапазон массовой концентрации, мг/м^3	1,0—20	20—50
R_{Cj}, %, при $n = 3$	14	10

При несоответствии полученных результатов измерений массовой концентрации требованиям приемлемости проводят еще одно измерение. Проверку приемлемости полученных результатов измерений проводят по результатам трех последовательно проведенных измерений.

В случае, если при проведении пяти измерений не получены удовлетворительные результаты, измерения прекращают. Пробу признают нестабильной и бракуют.

10.15 За результат измерений массовой концентрации j-го компонента принимают среднеарифметическое значение трех полученных результатов, удовлетворяющих требованиям приемлемости, рассчитываемое по формуле

$$\overline{C_j} = \frac{\sum_{i=1}^{3} C_{ji}}{3}. \quad (17)$$

11 Обработка и оформление результатов измерений

11.1 За результат измерения массовой концентрации серосодержащих компонентов принимают значения:

- при непрерывном контроле (потоковые хроматографы) — полученное в данный момент единичное значение или среднеарифметическое значение, рассчитанное из всех полученных единичных значений за определенный промежуток времени;
- при периодическом контроле (лабораторные хроматографы) — среднеарифметическое значение трех последовательно полученных результатов, удовлетворяющих требованиям 10.14.

11.2 Результат измерения массовой концентрации j-го компонента в анализируемой пробе газа записывают в виде

$$[\overline{C}_j \pm U(\overline{C}_j)] \text{ мг/м}^3, \quad (18)$$

где $U(\overline{C}_j)$ — расширенная неопределенность при коэффициенте охвата, равном 2, результата измерения массовой концентрации серосодержащего компонента ГГП, выраженная в мг/м^3 (соответствует границе абсолютной погрешности при $P = 0,95$).

Значение абсолютной расширенной неопределенности результата измерения массовой концентрации $U(\overline{C}_j)$ серосодержащего компонента пробы газа вычисляют по формуле

$$U(\overline{C}_j) = \frac{U_0(\overline{C}_j) \cdot \overline{C}_j}{100}, \quad (19)$$

где $U_0(\overline{C}_j)$ — значение относительной расширенной неопределенности результата измерения массовой концентрации, которое вычисляют по таблице 1 для конкретного значения концентрации, %.

Примечание — В том случае, если результат измерений содержания сернистых соединений в ГГП получен в единицах молярной доли, то пересчет полученных значений молярной доли компонентов в значения массовой концентрации осуществляют в соответствии с приложением Г.

11.3 Результат определения массовой концентрации компонента округляют в соответствии с числовым разрядом значащей цифры расширенной неопределенности.

Округление проводят следующим образом.

Сначала проводят округление вычисленного значения абсолютной расширенной неопределенности $U(C_j)$, при этом сохраняют:

- две цифры, если первая значащая цифра равна 1 или 2;
- одну цифру, если первая значащая цифра равна 3 и более.

Затем проводят округление результата. Результат определения должен оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение его абсолютной неопределенности $U(C_j)$.

11.4 Полученные результаты оформляют в виде протокола, форма которого принята на предприятии.

12 Расчет массовой концентрации меркаптановой серы и общей серы

12.1 Расчет массовой концентрации меркаптановой серы

Полученные результаты измерения массовой концентрации меркаптанов могут быть использованы для расчета суммарного содержания меркаптановой серы. Массовую концентрацию серы для каждого меркаптана определяют по формуле

$$C_{Sj} = \frac{C_{(RSH)j} \cdot 32,07}{M_{(RSH)j}}, \quad (20)$$

где C_{Sj} — массовая концентрация меркаптановой серы в j-м меркаптане, мг/м^3;

$C_{(RSH)j}$ — массовая концентрация j-го меркаптана в ГГП, мг/м^3;

32,07 — атомная масса серы, г/моль;

$M_{(RSH)j}$ — молярная масса j-го меркаптана, указанная в таблице 4, г/моль.

Таблица 4 — Значения молярной массы компонентов

Наименование компонента	Формула компонента	Молярная масса, г/моль
Сероводород	H_2S	34,08
Карбонилсульфид	COS	60,07
Метилмеркаптан	CH_3SH	48,11
Этилмеркаптан	C_2H_5SH	62,14
Изопропилмеркаптан	изо-C_3H_7SH	76,16
Пропилмеркаптан	C_3H_7SH	76,16
Втор-бутилмеркаптан	(C_4H_9SH)	90,19
Трет-бутилмеркаптан	трет-C_4H_9SH	90,19
Изобутилмеркаптан	изо-C_4H_9SH	90,19
Бутилмеркаптан	C_4H_9SH	90,19

Суммарную массовую концентрацию меркаптановой серы $C_{\Sigma S_j}$ в ГГП рассчитывают по формуле

$$C_{\Sigma S_j} = \sum_j C_{S_j}, \quad (21)$$

где C_{S_j} — рассчитанные значения массовой концентрации меркаптановой серы в определяемых меркаптанах из числа указанных в таблице 4.

12.2 Расчет массовой концентрации общей серы

Полученные результаты измерения массовой концентрации сероводорода и карбонилсульфида могут быть использованы для расчета массовой концентрации общей серы. Массовую концентрацию серы в сероводороде и карбонилсульфиде вычисляют по формулам:

$$C_{S_{H_2S}} = \frac{C_{(H_2S)} \cdot 32{,}07}{M_{(H_2S)}}; \quad (22)$$

$$C_{S_{COS}} = \frac{C_{(COS)} \cdot 32{,}07}{M_{(COS)}}. \quad (23)$$

Массовую концентрацию общей серы вычисляют по формуле

$$C_{\Sigma S} = \sum_j C_{S_j} + C_{S_{H_2S}} + C_{S_{COS}}. \quad (24)$$

13 Контроль точности

Контроль точности включает ежедневный контроль, периодический контроль и контроль правильности.

13.1 Ежедневный контроль точности по данному стандарту включает в себя:

- проверку приемлемости результатов градуировки по 9.5.1 и 9.5.2;
- проверку приемлемости результата измерений массовой концентрации компонента в пробе газа при периодическом контроле по 10.14.

13.1.1 Контроль стабильности результатов определения градуировочных коэффициентов выполняют с использованием контрольных карт одним из способов, изложенных в ГОСТ Р ИСО 5725-6.

13.1.2 Контроль сходимости результатов измерений для детекторов с нелинейной градуировочной характеристикой проводят для выходных сигналов (высот или площадей пиков), получаемых при подаче газовых смесей C_1 и C_2, соответствующих 20 % и 80 % диапазона измерений, аналогично 13.1.1, используя в качестве контрольных показателей высоты или площади пиков.

Свидетельством неудовлетворительного состояния хроматографа являются:

- постоянное возрастание или убывание A_1 или A_2;
- отличие текущих значений A_1 или A_2 более чем на $2R_A$ по сравнению с определенным при первичной градуировке хроматографа.

13.2 Контроль точности результатов измерений по настоящему стандарту проводят в следующих случаях:

- после ремонта хроматографа;
- после замены хроматографической колонки;
- после изменения параметров настройки хроматографа;
- после изменения параметров обработки хроматографической информации;
- возникновения сомнений в правильности работы размаха градуировочных коэффициентов (линейная зависимость) или площадей пиков (нелинейная зависимость) в условиях повторяемости.

13.2.1 При линейной градуировочной характеристике контроль проводят для лабораторных и потоковых хроматографов по градуировочной газовой смеси. Градуировочную смесь вводят в хроматограф не менее 6 раз. Рассчитывают среднеарифметическое значение $K_j^{\text{град}}$ и относительный размах полученных значений.

Относительный размах вычисляют по формуле (3).

Вычисленные значения должны удовлетворять неравенству

$$R_K^{\text{контр}} \le 0{,}6R_K', \tag{25}$$

где R_K' — нормативы, которые рассчитывают по формулам таблицы 2.

13.2.2 При нелинейной градуировочной характеристике контроль проводят для лабораторных и потоковых хроматографов по двум градуировочным газовым смесям. Каждую градуировочную газовую смесь вводят в хроматограф не менее 6 раз. Рассчитывают среднеарифметическое значение A (A_1 и A_2) и относительный размах полученных значений.

Относительный размах вычисляют по формуле (9).

Вычисленные значения должны удовлетворять неравенству

$$R_A^{\text{контр}} \le 0{,}6R_A'. \tag{26}$$

13.3 Контроль правильности результата измерений массовой концентрации серосодержащих компонентов

Проводят анализ контрольного образца по настоящему стандарту, сравнивают измеренные значения массовой концентрации серосодержащих компонентов с паспортными значениями.

Рассчитывают отклонение измеренного значения от паспортного значения массовой концентрации. Полученные расхождения не должны превышать значений неопределенности результата измерения массовой концентрации компонента, рассчитываемых по формуле (19).

Приложение А
(обязательное)

Требования к метрологическим характеристикам средств градуировки хроматографов, предназначенных для анализа серосодержащих компонентов природного газа

Метрологические характеристики государственных стандартных образцов состава приведены в таблице А.1.

Таблица А.1

Наименование определяемого компонента	Химическая формула	Номинальное значение массовой концентрации определяемого компонента, мг/м^3	Относительная расширенная неопределенность (при коэффициенте охвата, равном 2) $U_0(C)$, %
Сероводород	H_2S	5—20	10
		20—50	7
Метилмеркаптан	CH_3SH	5—20	10
		20—50	7
Этилмеркаптан	C_2H_5SH	5—20	10
		20—50	7
Изопропилмеркаптан	изо-C_3H_7SH	5—20	10
		20—50	7
Пропилмеркаптан	C_3H_7SH	5—20	10
		20—50	7
Втор-бутилмеркаптан	втор-C_4H_9SH	5—20	10
		20—50	7
Трет-бутилмеркаптан	трет-C_4H_9SH	5—20	10
		20—50	7
Изобутилмеркаптан	изо-C_4H_9SH	5—20	10
		20—50	7
Бутилмеркаптан	C_4H_9SH	5—20	10
		20—50	7
Карбонилсульфид	COS	5—20	10
		20—50	7
Примечание — В качестве матрицы могут использоваться азот, гелий или метан.			

Приложение Б
(справочное)

Типы детекторов, используемых при анализе серосодержащих соединений

Б.1 Атомно-эмиссионный детектор (АЭД)

Выходящие из газового хроматографа вещества входят в кювету, где индуцируется плазма и поддерживается с помощью различных форм энергии (обычно с помощью микроволновой индукции). Фотоны, испускаемые возбужденными атомами, идентифицируются по длинам волн и могут быть количественно определены. Этот детектор имеет разную чувствительность к разным атомам.

Б.2 Электрохимический детектор (ЭХД)

Выходящие из газового хроматографа серосодержащие вещества вступают в реакцию на поверхности электролита. Эта реакция создает поток электронов (редокс-реакция). Индуцируемый ток измеряется электродами. Этот детектор является мультиспецифичным для различных соединений в зависимости от выбранного электролита.

Б.3 Электронозахватный детектор (ЭЗД)

Электронозахватный детектор содержит радиоактивный источник, применяемый для создания потока электронов. Этот поток измеряется с помощью электродов. Когда выходящие из газового хроматографа вещества проходят через детектор, некоторое количество электронов может реагировать с ними, что таким образом изменяет измеряемый ток (режим напряжения постоянного тока). Специфичность зависит от различий сродства соединений к электрону. В таком случае отклик сильно зависит от соединения.

Б.4 Пламенно-фотометрический детектор (ПФД)

Выходящие из газового хроматографа вещества сгорают в пламени горелки со специфичными соотношениями H_2/воздух. При таком сгорании содержащие серу углеводороды будут создавать флуоресцирующие частицы (которые можно сравнить с возбужденной молекулой). При релаксации этих частиц испускаются специфичные фотоны. Они отделяются с помощью оптического фильтра и измеряются с помощью фотоумножителя. Существует много вариантов (однопламенная, двухпламенная, линеаризованный отклик, пульсирующий режим). Этот детектор специфичен. Имеется много известных помех (тушение) от углеводородов, отклик не линеен.

Б.5 Пульсирующий пламенно-фотометрический детектор (ППФД)

Подобно ПФД в этом детекторе используется пламя, но он может обеспечить лучшую чувствительность и селективность по сере. Два разных сжигаемых газовых потока входят снизу камеры сгорания через узкие газовые линии (в отличие от ПФД, который имеет только одну линию). Функция второго входящего потока газа состоит в том, что он помогает заполнить внешний объем камеры сгорания, в то время как определяемое вещество и первичный поток горящего газа входят в эту камеру. Этот второй поток также помогает оптимизировать яркость эмиссии определяемого вещества в процессе сгорания. На верху ППФД имеется запальная нить, которая постоянно находится в состоянии красного каления. Когда газы, входящие в камеру сгорания, включающие определяемые вещества, выходящие из газохроматографической колонки, достигают горючей смеси, они поджигаются запалом и пламя распространяется обратно вниз в камеру сгорания.

Принцип измерения массовой концентрации серосодержащих соединений основан на количественном определении частиц серы в возбужденном состоянии (S_2^*), образующихся при сгорании соединений серы в обогащенном водородом пламени (уравнения Б.1—Б.2). Свет, испускаемый этими частицами, детектируется фотоэлектронным умножителем (уравнение Б.3).

$$RS + O_2 \rightarrow nCO_2 + SO_2; \quad (Б.1)$$

$$2SO_2 + 4H_2 \rightarrow 4H_2O + S_2^*; \quad (Б.2)$$

$$S_2^* \rightarrow S_2 + h\nu. \quad (Б.3)$$

Б.6 Детектор электролитической проводимости Холла (ДЭЛП или ДЭЛПХ)

Вещества, выходящие их газового хроматографа, смешиваются с реакционным газом в реакционной трубке. Образующиеся продукты затем смешиваются с деионизированным растворителем, в котором измеряется проводимость. Это мультиспецифичный детектор (галогены, сера, азотсодержащие соединения) в зависимости от выбранного абсорбирующего растворителя.

Б.7 Масс-селективный детектор (МСД)

Вещества, выходящие из хроматографа, бомбардируются электронами, которые вызывают разрыв связей и ионизацию молекулы. Затем ионы ускоряются и направляются в магнитное поле. Радиус их пути является функцией

их массы. Множество теорий описывают ионизацию молекул. Соотношения ионов, образуемых разными молекулами, различаются. Детектирование специфично по массе.

Б.8 Фотоионизационный детектор (ФИД)

Вещества, выходящие из хроматографа, возбуждаются фотонами и ионизуются. Образовавшиеся заряженные частицы измеряются между двумя электродами. Этот детектор мультиспецифичен для различных соединений в зависимости от выбранной для возбуждения лампы и потенциалов ионизации соединений.

Б.9 Хемилюминесцентный детектор серы (ХДС)

Вещества, выходящие из газового хроматографа, смешиваются с реакционными соединениями и образуют возбужденные частицы, которые релаксируют с эмиссией фотонов. Обычные хемилюминесцентные детекторы серы используют озон под уменьшенным давлением. Этот детектор специфичен.

Б.10 Детектор теплопроводности (ДТП)

Вещества, выходящие из газового хроматографа, проходят через ячейку с нагретой нитью. Другая ячейка, промываемая сравнительным газом, имеет вторую нить. Эти две нити являются частью моста Уитстона. Если выходящий из колонки газ содержит продукты с отличающейся от сравнительного газа теплопроводностью, то в мосте индуцируется ток. Этот сигнал измеряется. Детектор не специфичен.

Приложение В
(справочное)

Примеры типичных хроматограмм

В.1 Пример задания условий для измерения массовой концентрации серосодержащих компонентов с использованием насадочных (микронасадочных) колонок:

- хроматографическая колонка 1:
  - материал — нержавеющая сталь с покрытием SilcoSteel;
  - внутренний диаметр — 0,001 м;
  - длина — 0,6 м;
- адсорбент:
  - носитель (фракция): — Carbowax W HP(80/100меш);
  - неподвижная фаза (содержание) — OV 17 (20 %);
- хроматографическая колонка 2:
  - материал — нержавеющая сталь с покрытием SilcoSteel;
  - внутренний диаметр — 0,001 м;
  - длина — 6 м;
- адсорбент:
  - носитель (фракция): — Carbowax W HP(80/100меш);
  - неподвижная фаза (содержание) — OV 17 (20 %);
- хроматографическая колонка 3:
  - материал — нержавеющая сталь с покрытием SilcoSteel;
  - внутренний диаметр — 0,001 м;
  - длина — 2,0 м;
- адсорбент: — Haysep Q;
- хроматографическая колонка 4:
  - материал — нержавеющая сталь с покрытием SilcoSteel;
  - внутренний диаметр — 0,001 м;
  - длина — 0,3 м;
- адсорбент:
  - носитель (фракция): — Glass Beads,(100/120);
- температурный режим термостата колонок — изотермический;
- рабочая температура термостата колонок — 82 °С;
- рабочая температура детектора — 300 °С;
- тип газа-носителя — азот ($\geq$ 99,99 % без примесей кислорода и воды);
- расход газа-носителя — 30 $см^3$/мин;
- тип детектора — ПФД;
- объем пробы — 0,02 $см^3$;
- время анализа — 10 мин.

Типичная хроматограмма, полученная с использованием микронасадочных колонок при конкретных условиях проведения анализа, приведена на рисунке В.1.

Время выхода компонентов: 83,8 с — пропилмеркаптан и высшие; 213,6 с — метилмеркаптан; 291,4 с — этилмеркаптан; 453,6 с — сероводород; 531,3 с — карбонилсульфид

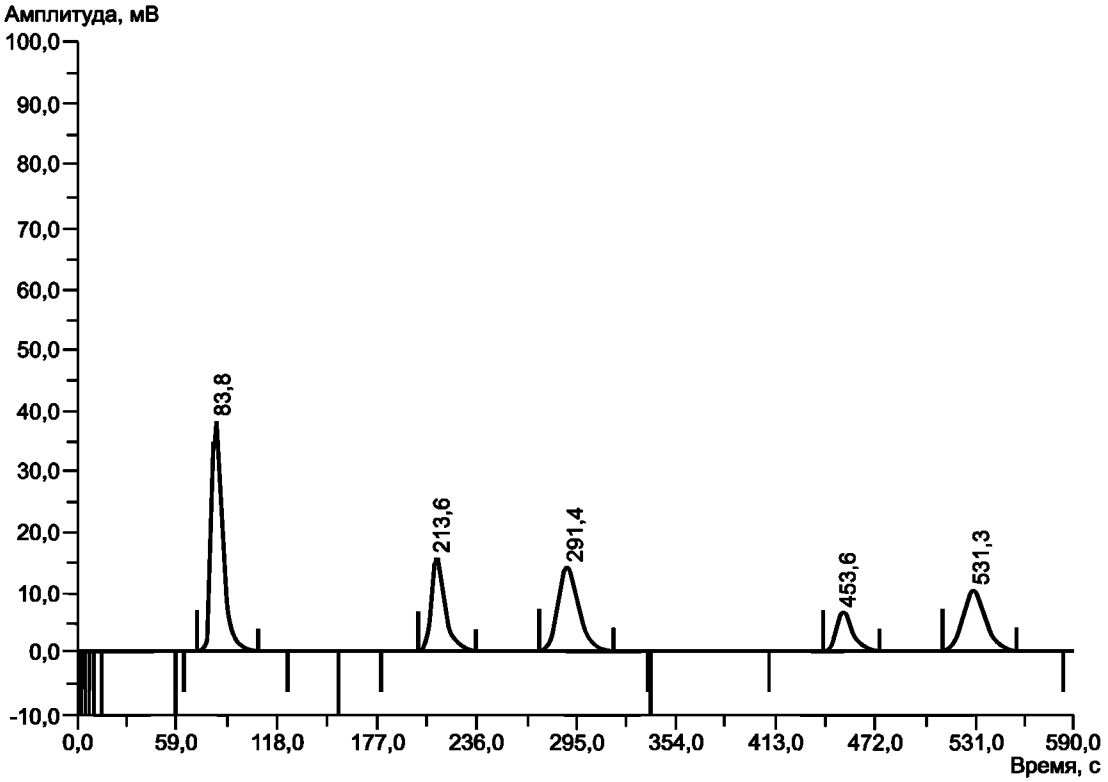


Рисунок В.1 — Типичная хроматограмма, полученная с использованием микронасадочных колонок при приведенных условиях анализа

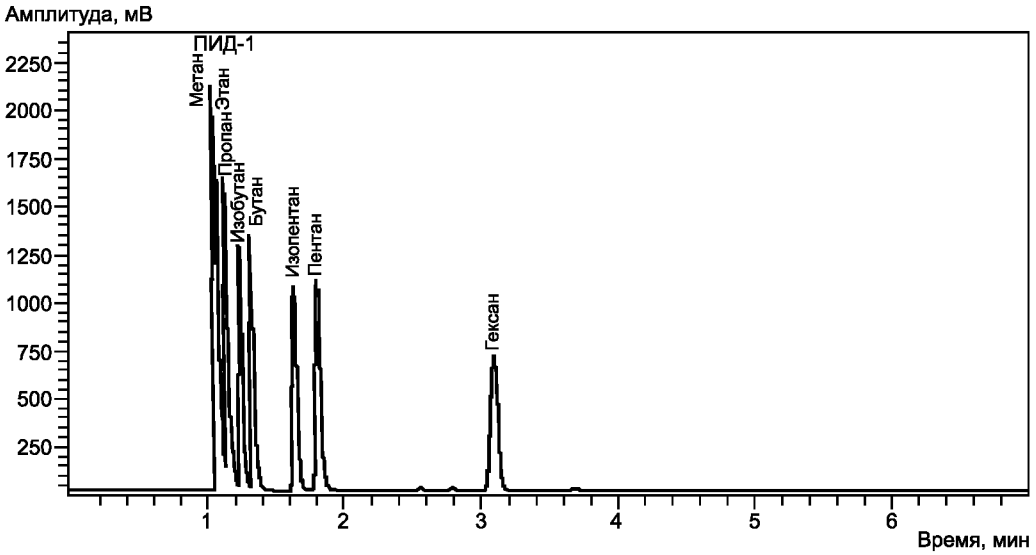
В.2 Пример задания условий для измерения массовой концентрации серосодержащих компонентов с использованием капиллярной колонки

Газовый хроматограф «Кристалл-5000.2»

- хроматографическая колонка:
  - материал — кварц;
  - внутренний диаметр — 0,53 мм;
  - длина — 60 м;
- неподвижная жидкая фаза:
  - тип — DB-1;
  - толщина слоя фазы — 1,5 мкм;
- температурный режим термостата колонок — изотермический;
- рабочая температура термостата колонок — 35 °С;
- рабочая температура детектора — 160 °С;
- тип газа-носителя — гелий (≥ 99,99 %);
- скорость газа-носителя — 100 см/мин;
- расход водорода — 140 $см^3$/мин;
- расход воздуха — 50 $см^3$/мин;
- тип детектора — ПИД и ПФД;
- объем пробы — 1 $см^3$;
- деление потока на входе в колонку — 1:2;
- время анализа — 7 мин.

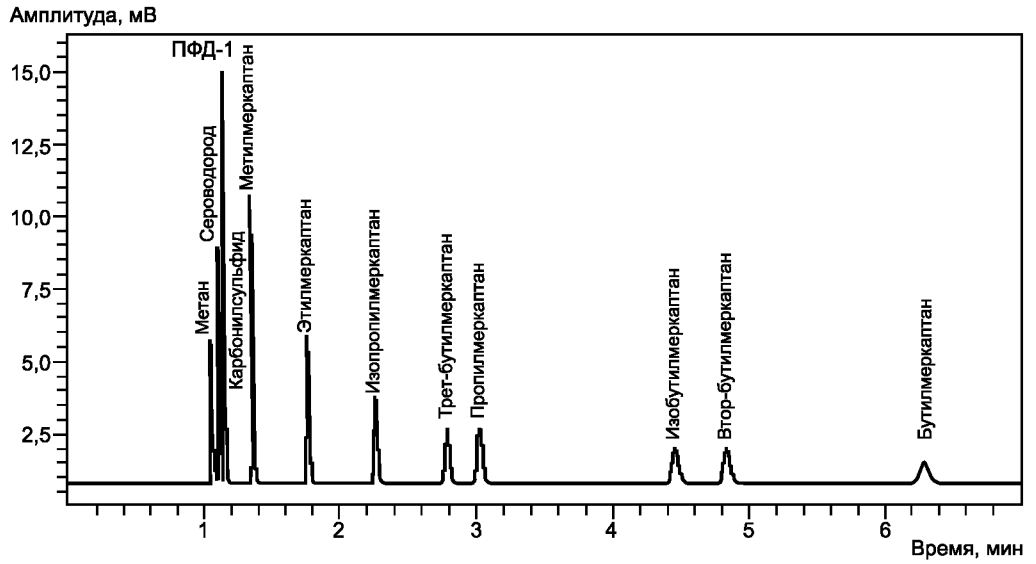
Примечание — При анализе кабронилсульфида в природном газе может происходить гашение сигнала пропаном. Поэтому для определения COS следует проводить дополнительный анализ с использованием колонки GS-GASPRO.

Типичные хроматограммы, полученные с использованием капиллярной колонки при конкретных условиях проведения анализа, приведены на рисунке В.2.



1 — Хроматограмма компонентов природного газа

Время выхода компонентов: 1,05 мин — метан; 1,08 мин — этан; 1,14 мин — пропан; 1,24 мин — изобутан; 1,33 мин — бутан; 1,65 мин — изопентан; 1,82 мин — пентан; 3,10 мин — гексан.



2 — Хроматограмма серосодержащих компонентов

Время выхода компонентов: 1,11 мин — сероводород; 1,15 мин — карбонилсульфид; 1,37 мин — метилмеркаптан; 1,78 мин — этилмеркаптан; 2,27 мин — изопропилмеркаптан; 2,79 мин — трет-бутилмеркаптан; 3,02 мин — пропилмеркаптан; 4,46 мин — изобутилмеркаптан; 4,84 мин — втор-бутилмеркаптан; 6,30 — бутилмеркаптан

Рисунок В.2 — Типичные хроматограммы серосодержащих компонентов в природном газе, полученные с использованием капиллярной колонки при приведенных условиях анализа

Приложение Г
(справочное)

Пересчет значений молярной доли серосодержащих компонентов в значения массовой концентрации

Значение массовой концентрации серосодержащего компонента (мг/м^3) может быть вычислено умножением значения молярной доли компонента (млн$^{-1}$) на коэффициент пересчета. Значения коэффициентов пересчета *K* при разных стандартных температурах 0 °С и 20 °С приведены в таблице Г.1.

Таблица Г.1

Наименование компонента	Формула компонента	*K* при 0 °С	*K* при 20 °С
Сероводород	H_2S	1,52	1,42
Метилмеркаптан	CH_3SH	2,15	2,00
Этилмеркаптан	C_2H_5SH	2,77	2,58
Изопропилмеркаптан	изо-C_3H_7SH	3,40	3,17
Пропилмеркаптан	C_3H_7SH	3,40	3,17
Втор-бутилмеркаптан	втор-C_4H_9SH	4,02	3,75
Трет-бутилмеркаптан	трет-C_4H_9SH	4,02	3,75
Изобутилмеркаптан	изо-C_4H_9SH	4,02	3,75
Бутилмеркаптан	C_4H_9SH	4,02	3,75
Карбонилсульфид	COS	2,68	2,50

Библиография

[1] ТУ 3742-004-533-73-468—2006 Натекатель Н-12. Технические условия

[2] ТУ 25-05-1664—74 Манометры образцовые типа МО-160. Технические условия

[3] ТУ 25-11-1316—76 Барометр-анероид М-98. Технические условия

[4] ТУ 25-11-1645—84 Гигрометр психрометрический типа ВИТ-2. Технические условия

[5] ТУ 0271-135-31323949—2005 Гелий газообразный (сжатый). Технические условия

[6] ТУ 301-07-27—91 Водород газообразный высокой чистоты. Технические условия

[7] ТУ 6094711—81 Кальций хлористый гранулированный обезвоженный. Технические условия

[8] Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением, утвержденные постановлением Госгортехнадзора № 91 от 01.06.2003 г.

[9] ГН 2.2.5.1313—03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы

УДК 662.767:658.562:006.354 ОКС 75.060 Б19

Ключевые слова: газ горючий природный, компонентный состав, хроматографический метод анализа, оценка неопределенности

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.С. Кабашова*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 20.10.2009. Подписано в печать 02.12.2009. Формат 60 × 84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 3,26. Уч.-изд. л. 2,30. Тираж 230 экз. Зак. 831.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru