ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р – 201
(Проект, окончательная редакция)

ДИСТИЛЛЯТЫ

ГАЗОВЫЙ КОНДЕНСАТ

Определение серосодержащих соединений методом газовой хроматографии

Настоящий проект стандарта не подлежит применению до его принятия

Москва

Стандартинформ

201

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 201 г. № ……..

4 Настоящий стандарт разработан с учетом основных положений стандарта АСТМ Д 5623-94 (2014) «Определение сернистых соединений в светлых нефтепродуктах методом газовой хроматографии и селективного детектирования серы» (ASTM D 5623-94 (2014) «Standard test method for sulfur compounds in light petroleum liquids by gas chromatography and sulfur selective detection», NEQ)

5 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 национального органа Российской Федерации по стандартизации в сети Интернет (gost.ru)

© Стандартинформ, 201

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения национального органа Российской Федерации по стандартизации

Содержание

1 Область применения…….....…..... 1
2 Нормативные ссылки……..……..... 1
3 Термины и определения……..…..... 3
4 Метод измерений…….……..... 3
5 Условия выполнения измерений ……..……..... 3
6 Отбор проб…….……..... 4
7 Метод А. Определение серосодержащих соединений в газовом конденсате с пламенно-фотометрическим детектором……..... 4
7.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы..…….. 4
7.2 Подготовка к выполнению измерений..……...……... 6
7.3 Градуировка хроматографа……..…….....……..... 8
7.4 Проведение измерений…….....……...……..….. 12
7.5 Обработка результатов ……...…….....…….....……..….. 13
7.6 Метрологические характеристики……...…….....……..….. 15
7.7 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории……...…….....…….....……..…. 16
8 Метод Б. Определение серосодержащих соединений в дистиллятах с хемилюминесцентным детектором…….....……..…….....……. 17
8.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы..…… 17
8.2 Подготовка к выполнению измерений..…….. ….....…….…… 18
8.3 Проведение измерений…….....….....……..…. 21
8.4 Обработка результатов ……...…….....….....……... 22
8.5 Метрологические характеристики…….....……..... 25
8.6 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории…….....……..... 26
Приложение А (справочное) Химические формулы, молярные массы и температуры кипения ряда серосодержащих соединений…….....…… 28
Библиография…….....…….....…….. 29

.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ДИСТИЛЛЯТЫ
ГАЗОВЫЙ КОНДЕНСАТ

Определение серосодержащих соединений методом газовой хроматографии

Sulfur compounds in gas condensate and distillates by gas chromatography

Дата введения – – –

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает газохроматографические методы определения массовой доли индивидуальных легко- и среднелетучих серосодержащих соединений (ССС). Метод А предназначен для определения массовой доли легко- и среднелетучих ССС в стабильном газовом конденсате (СГК) с использованием пламенно-фотометрического детектора (ПФД). Метод Б предназначен для определения массовой доли легко- и среднелетучих ССС в дистиллятах с температурой кипения не выше 230 °С с использованием хемилюминесцентного детектора (ХЛД). Для определения сероводорода, серооксида углерода, метил- и этилмеркаптанов в дистиллятах применим также метод А.

Диапазон определения массовой доли индивидуальных ССС – от 0,00010 % до 0,5 % (метод А) и от 0,00010 % до 0,10 % (метод Б).

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

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 4095–75 Изооктан технический. Технические условия

ГОСТ 4328–77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

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

ГОСТ 5789–78 Реактивы. Толуол. Технические условия

ГОСТ 6709–72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 25336–82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

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

ГОСТ 29169–91 (ИСО 648–77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

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

ГОСТ 31873–2012 Нефть и нефтепродукты. Методы ручного отбора проб

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

ГОСТ Р ИСО 7886-1–2011 Шприцы инъекционные однократного применения стерильные. Часть 1. Шприцы для ручного использования

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

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

П р и м е ч а н и е – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования - на официальном сайте национального органа Российской Федерации по стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячно издаваемого 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 **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]

3.2 **дистиллят (газового конденсата):** Жидкая углеводородная смесь, получаемая в результате конденсации паров при перегонке газового конденсата при атмосферном или пониженном давлении.

[ГОСТ Р 53521–2009, статья 34]

4 Метод измерений

Массовую долю индивидуальных легко- и среднелетучих серосодержащих соединений в СГК и дистиллятах определяют методом газовой хроматографии в режиме программирования температуры термостата колонок. После разделения определяемых компонентов на капиллярной колонке их регистрируют с помощью сероселективного детектора. При использовании ПФД (метод А) для расчета концентрации используют внешнюю градуировку с использованием газовых стандартных образцов либо жидких градуировочных растворов. При использовании ХЛД (метод Б) расчет концентрации ССС проводят методом внутреннего стандарта.

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 $\left(220 \pm^{22}_{33}\right)$ 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 индивидуально определяемых компонентов проверяют разрешение пиков изопропилмеркаптана и *н*-пропилмеркаптана по формуле, приведенной в стандарте [1]

$$R_{\text{AB}} = 2 \cdot \frac{\tau_{\text{A}} - \tau_{\text{B}}}{\lambda_{\text{A}} + \lambda_{\text{B}}}, \qquad (1)$$

где τ_{A} – значение времени удерживания *н*-пропилмеркаптана, с;

τ_{B} – значение времени удерживания изопропилмеркаптана, с;

λ_{A} – ширина основания пика *н*-пропилмеркаптана, с;

λ_{B} – ширина основания пика изопропилмеркаптана, с.

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

6 Отбор проб

Отбор проб СГК и дистиллятов по ГОСТ 2517, ГОСТ 31873.

7 Метод А. Определение серосодержащих соединений в газовом конденсате с пламенно-фотометрическим детектором

7.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

7.1.1 Основные средства измерений и материалы

7.1.1.1 Газовый хроматограф, оснащенный:

- блоком управления хроматографом;

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

- испарителем;

- термостатом, обеспечивающим программируемое регулирование скорости подъема температуры и поддержание заданной температуры с погрешностью не более 0,1 ^{0}С во всем интервале рабочих температур;

- программным обеспечением для сбора, обработки и хранения хроматографической информации;

Примечание – Допускается использовать другие детекторы (например, ХЛД или атомно-эмиссионный детектор), характеристики которых не хуже указанных для ПФД.

- капиллярными хроматографическими колонками GS-GasPro из кварцевого стекла длиной 0,5 и 30 м (предколонкой и основной колонкой), внутренним диаметром 0,32 мм.

7.1.1.2 ГСО состава газовой смеси – серосодержащие соединения, регистрационный номер 9554-2010 (регистрационный номер 06.01.1314 по каталогу эталонных материалов, утвержденному ФГУП «ВНИИМ» [2]); стандартные образцы должны быть приготовлены в пробоотборниках или баллонах из алюминиевых сплавов или с внутренним покрытием, предотвращающим потери ССС.

7.1.1.3 Весы лабораторные – по ГОСТ Р 53228 высокого класса точности, с наибольшим пределом взвешивания 0,2 кг.

7.1.1.4 Газонепроницаемый шприц фирмы Hamilton, Agilent или аналогичный из стекла и политетрафторэтилена вместимостью 250 мм^3 с ценой деления 5 мм^3, 500 и 1000 мм^3 с ценой деления 10 мм^3.

7.1.1.5 Микрошприц фирмы Hamilton, SGE или аналогичный вместимостью 1 или 10 мм^3 с ценой деления 0,01 мм^3.

7.1.1.6 Шприц медицинский – по ГОСТ Р ИСО 7886.

7.1.1.7 Пипетки вместимостью 1, 2, 5, 10 см^3 – по ГОСТ 29227 и ГОСТ 29169.

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

7.1.2 Вспомогательные устройства и реактивы

7.1.2.1 Вентиль тонкой регулировки расхода газа (натекатель), например, Н-12.

7.1.2.2 Посуда лабораторная стеклянная – по ГОСТ 25336.

7.1.2.3 Гелий очищенный газообразный марки А с содержанием гелия не менее 99,99 %.

7.1.2.4 Водород марки А – по ГОСТ 3022.

7.1.2.5 2-Метил-1-пропилмеркаптан с массовой долей основного вещества 95 %.

7.1.2.6 Тетрагидротиофен с массовой долей основного вещества 98 %.

7.1.2.7 2-Этилтиофен с массовой долей основного вещества 98 %.

7.1.2.8 Диэтилсульфид с массовой долей основного вещества 98 %.

7.1.2.9 Диметилдисульфид с массовой долей основного вещества 97 %.

7.1.2.10 Диэтилдисульфид с массовой долей основного вещества 99 %.

7.1.2.11 Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, х. ч. или ч. д. а.

7.1.2.12 Кадмий хлористый 2,5-водный по ГОСТ 4330 или кадмий уксуснокислый 2-водный.

7.1.2.13 Гексан квалификации х. ч.

7.1.2.14 Изооктан технический – по ГОСТ 4095.

7.1.2.15 Толуол квалификации ч. д. а. – по ГОСТ 5789.

7.1.2.16 Ацетон квалификации ч. д. а. или ч. – по ГОСТ 2603.

7.1.2.17 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

7.1.2.18 Трубка фторопластовая (тефлоновая) внутренним диаметром от 2 до 4 мм.

П р и м е ч а н и е – Допускается использовать другие вспомогательные средства измерений, устройства и материалы, технические характеристики которых не уступают указанным, если их применение не ухудшает метрологические характеристики метода. Допускается использование генераторов водорода и азота для получения чистых газов, соответствующих требованиям 7.1.2.

7.2 Подготовка к выполнению измерений

7.2.1 При подготовке к выполнению измерений проводят:

- установку хроматографической колонки (если ее монтаж не проведен организацией-изготовителем);
- кондиционирование (регенерацию) хроматографической колонки.

7.2.2 Установка капиллярной хроматографической колонки

Основную капиллярную хроматографическую колонку GS-GasPro (тип PLOT) соединяют последовательно с предколонкой, устанавливают в термостат хроматографа и, не присоединяя к детектору, кондиционируют её в потоке газа-носителя (гелия) с расходом от 5 до 10 см^3/мин, повышая температуру со скоростью (5−10) °С/мин до 250 °С, при которой колонку выдерживают в течение 6 – 8 ч.

После кондиционирования колонку охлаждают до температуры окружающей среды, подсоединяют к ПФД, проверяют герметичность газовой линии и записывают нулевую линию в рабочем режиме (см. таблицу 1). При стабильной нулевой линии определяют разрешающую способность колонки в соответствии с 5.4. При значении разрешающей способности $R_{АБ}$ для пиков изопропилмеркаптана и *н*-пропилмеркаптана (например, по хроматограмме стандартного образца по 7.1.1.3) не менее 1,0 колонка готова к работе.

Т а б л и ц а 1 – Условия градуировки хроматографа и проведения анализа

Параметр	Значение
Капиллярная колонка (типа PLOT)	GS-GasPro
Материал колонки	Кварцевое стекло
Длина колонки, м	30
Длина предколонки, м	0,5
Внутренний диаметр колонки, мм	0,32
Детектор	ПФД
Время обратной продувки предколонки, мин	6–8
Газ-носитель	Гелий
Начальная температура термостата, °С (время выдерживания, мин)	60 (2)
Скорость нагрева термостата, °С/мин	15–20
Конечная температура термостата, °С (время выдерживания, мин)	240 (10)
Температура испарителя, °С	250–275
Температура детектора, °С	250
Расход газа-носителя, $см^3$/мин	2–5
Расход водорода, $см^3$/мин	120
Расход воздуха, $см^3$/мин	50
Деление потока	1:10 (1:20)
Объем пробы стандартного образца (в газообразном состоянии), $см^3$	0,025-0,7
Объем пробы/ градуировочного раствора, $мм^3$	0,5–1,0

7.2.3 Хроматографическая колонка может быть установлена в хроматограф в организации-изготовителе. Замену хроматографической колонки должен проводить

сервис-инженер или специалист лаборатории в соответствии с указаниями руководства по эксплуатации хроматографа.

7.2.4 Регенерация хроматографической колонки

Регенерацию колонки проводят:

- при запуске прибора в эксплуатацию;

- при превышении значения уровня шумов нулевой линии, приведенного в методике поверки или в руководстве по эксплуатации хроматографа;

- при разрешающей способности хроматографической колонки менее 1,0 по 7.2.2.

Хроматографическую колонку регенерируют по 7.2.2, не снимая с хроматографа.

7.2.5 Подключение хроматографа к электрической сети, проверку на герметичность и вывод на режим выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации хроматографа.

7.3 Градуировка хроматографа

7.3.1 Зависимость между площадью пика *S* и массой серосодержащего соединения *m* для ПФД является нелинейной (площадь пика пропорциональна массе компонента в степени, близкой или равной двум)

$$S = k \cdot m^{j}, \qquad (2)$$

где *k* – константа (предэкспоненциальный множитель);

j – показатель степени.

Для линеаризации степенной зависимости применяют логарифмирование уравнения (2)

$$\lg S = \lg k + n \cdot \lg m. \qquad (3)$$

7.3.2 Градуировку хроматографа проводят в режиме программирования температуры термостата при условиях, приведенных в таблице 1. Градуировочный график строится в координатах «логарифм площади пика компонента - логарифм массы ССС». Градуировочный график должен содержать не менее пяти экспериментально полученных точек для различных масс серосодержащих соединений. Варьирование массы ССС достигается путем использования различных стандартных образцов или путем введения в хроматограф различных объемов стандартного образца.

Для охвата всего диапазона массовых концентраций определяемых ССС (см. 7.6.1) оптимальным является построение градуировочной зависимости линейно-кусочного типа. Каждый линейный участок градуировочной зависимости строится по пяти точкам и охватывает 1,5 – 2,0 порядка массы определяемого ССС. Экстраполяция линейного участка полученной зависимости не должна превышать 10 % в области больших или меньших концентраций.

Для расчета концентрации серосодержащего соединения, которое отсутствует в стандартном образце, следует использовать градуировочную зависимость для ближайшего к нему по составу (соотношение углерод/сера) либо по положению на хроматограмме ССС.

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

7.3.3.1 Градуировка с использованием газовых стандартных образцов

Отбор газового стандартного образца проводят из его потока. Для этого к баллону со стандартным образцом подсоединяют вентиль тонкой регулировки, после которого последовательно устанавливают тройник с резиновой мембраной и сосуд с щелочным раствором хлористого кадмия (для химического связывания легких ССС); все газовые подводки выполняют из фторопластовой трубки.

Перед началом градуировки открывают вентиль баллона со стандартным образцом и, приоткрыв вентиль тонкой регулировки, продувают систему отбора. При этом расход газа контролируют визуально на выходе фторопластовой трубки, погруженной в поглотительный раствор. После продувки в течение 30–60 с устанавливают постоянный расход газа (из трубки должно выходить по два-три пузырька в секунду).

Далее газонепроницаемым шприцем отбирают через мембрану тройника разный объем стандартного образца (от 0,025 до 0,7 см^3) и вводят в хроматограф, повторяя каждый ввод не менее трёх раз. При этом необходимо, чтобы детектор не был перегружен большими массами серосодержащих соединений, о чем может свидетельствовать появление на хроматограмме пиков с плоскими вершинами или инверсия пиков ССС. В этом случае нужно уменьшить объем вводимой пробы. Значение относительного среднеквадратического отклонения повторяемости для площадей пиков ССС при построении градуировочной зависимости не должно превышать показатель повторяемости (см. 7.6, таблица 3).

Массу введенного ССС $m_{ст}$, нг, вычисляют по формуле

$$m_{ст} = Y_{ст} \cdot V_{ст} \cdot 10^6, \quad (4)$$

где $Y_{ст}$ – массовая концентрация определяемого серосодержащего соединения в стандартном образце, мг/м^3;

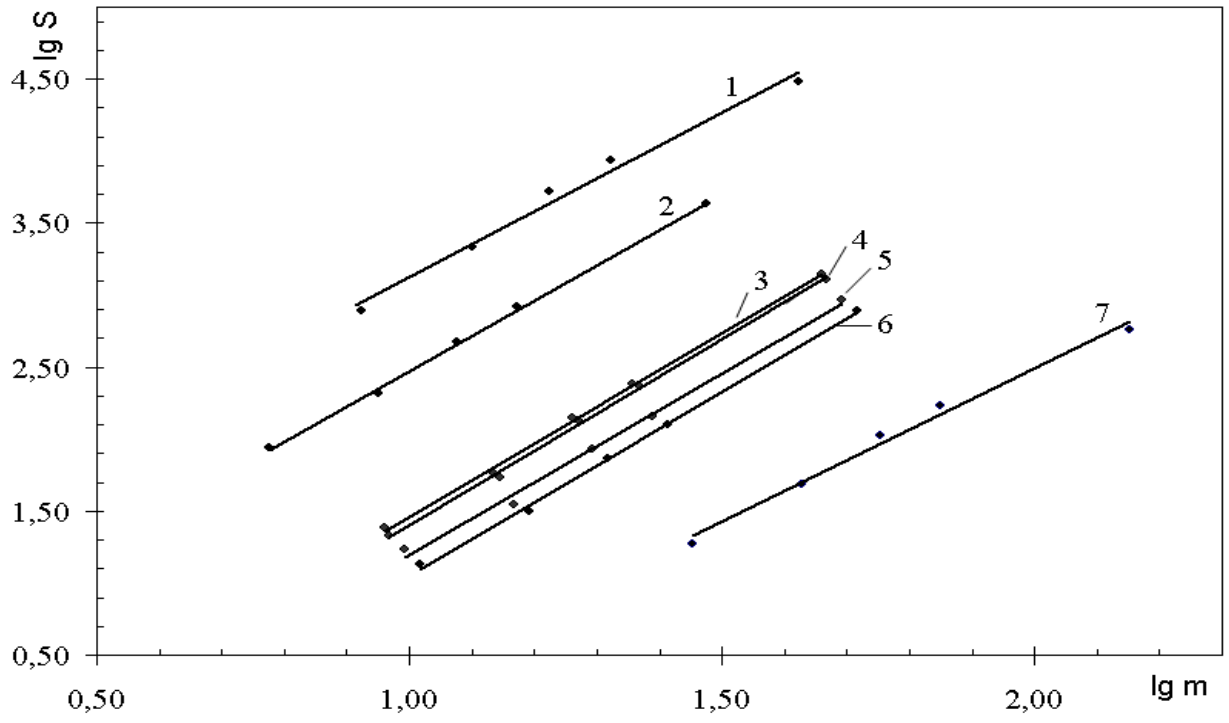
$V_{ст}$ – введенный в хроматограф объем стандартного образца, м^3;

10^6 – коэффициент пересчета миллиграммов в нанограммы.

После хроматографирования стандартного образца либо стандартных образцов проводят построение градуировочной зависимости (при использовании современного аналитического оборудования эта операция выполняется в полуавтоматическом режиме). Обычно для этого необходимо задать массу определяемого ССС во вводимом в хроматограф объеме стандартного образца для каждой точки градуировочной зависимости, а также форму последней (линейная или линейно-кусочная билогарифмическая зависимость).

Градуировочные зависимости проверяют еженедельно путем анализа одного из стандартных образцов, использованных для построения этих зависимостей. Для этого проводят хроматографирование произвольного объема стандартного образца (массы введенных в хроматограф ССС должны находиться в пределах, установленных градуировочной зависимостью). Далее обрабатывают полученную хроматограмму по имеющимся градуировочным зависимостям (при обработке результатов изменяют назначение хроматограммы с «градуировки» на «количественный анализ») и полученные значения масс введенных в хроматограф ССС пересчитывают в их массовые концентрации с использованием уравнения (4). Полученные значения массовой концентрации компонентов в стандартном образце $m_{ст}$, %, не должны отличаться от паспортных данных на значение норматива контроля $K = 0{,}5 \cdot \delta$, где $\pm\ \delta$ – границы относительной погрешности, % (см. таблицу 3). Градуировочная зависимость считается приемлемой, если рассчитанное для нее программным обеспечением значение коэффициента корреляции не менее 0,97.

Полностью градуировочные зависимости проверяют в случае необходимости (например, при замене хроматографической колонки, детектора, изменении режима работы, изменении чувствительности определения больше, чем на 15 %), но не реже одного раза в месяц. Типовые градуировочные зависимости приведены на рисунке 1.



1 – серооксид углерода; 2 – сероводород; 3 – сероуглерод; 4 – метилмеркаптан; 5 – этилмеркаптан; 6 – изопропилмеркаптан; 7 – *н*-пропилмеркаптан

Рисунок 1 – Градуировочные зависимости для определения серосодержащих соединений, полученные с использованием газовых стандартных образцов и пламенно-фотометрического детектора

7.3.3.2 Градуировка с использованием градуировочных растворов

Для приготовления градуировочных растворов используют исходный раствор, содержащий отдельные ССС с номинальной массовой концентрацией 1000 мкг/см^3.

Для приготовления исходного раствора в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 50 см^3 смеси толуола с изооктаном (объемное соотношение 1:10) и взвешивают. Затем в колбу с помощью шприца или микропипетки вносят приблизительно по 100 мг жидких ССС (от 100 до 120 мм^3) по 7.1.2.5 – 7.1.2.10 и взвешивают. Результаты всех взвешиваний записывают в граммах с точностью до четвертого десятичного знака. Объем полученного раствора доводят до метки смесью толуола с изооктаном и тщательно перемешивают. Вычисляют точную концентрацию жидких ССС в исходном растворе.

Готовят пять градуировочных растворов. В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают соответствующий объем исходного раствора ССС по таблице 2, доводят объем раствора до метки смесью толуола с изооктаном и тщательно перемешивают. Вычисляют точную концентрацию жидких ССС в градуировочных

растворах как отношение массы ССС, содержащейся во взятом объеме исходного раствора, к объему мерной колбы.

Исходный раствор хранят в холодильнике не более 60 сут; градуировочные растворы – не более 7 сут.

Т а б л и ц а 2 − Градуировочные растворы на основе жидких ССС

Параметр	1	2	3	4	5
Объем рабочего раствора ССС с номинальной массовой концентрацией 1000 мкг/см^3, см^3	0,5	2,5	5	15	25
Номинальная массовая концентрация ССС, Y_i, мкг/см^3	10	50	100	300	500

Для построения градуировочных графиков микрошприцем вводят в испаритель прибора три раза по 1,0 мм^3 каждого градуировочного раствора и хроматографируют в условиях, приведенных в таблице 1.

Массу введенного ССС m_i, нг, вычисляют по формуле

$$m_i = Y_i \cdot V_{cm} \ , \qquad (5)$$

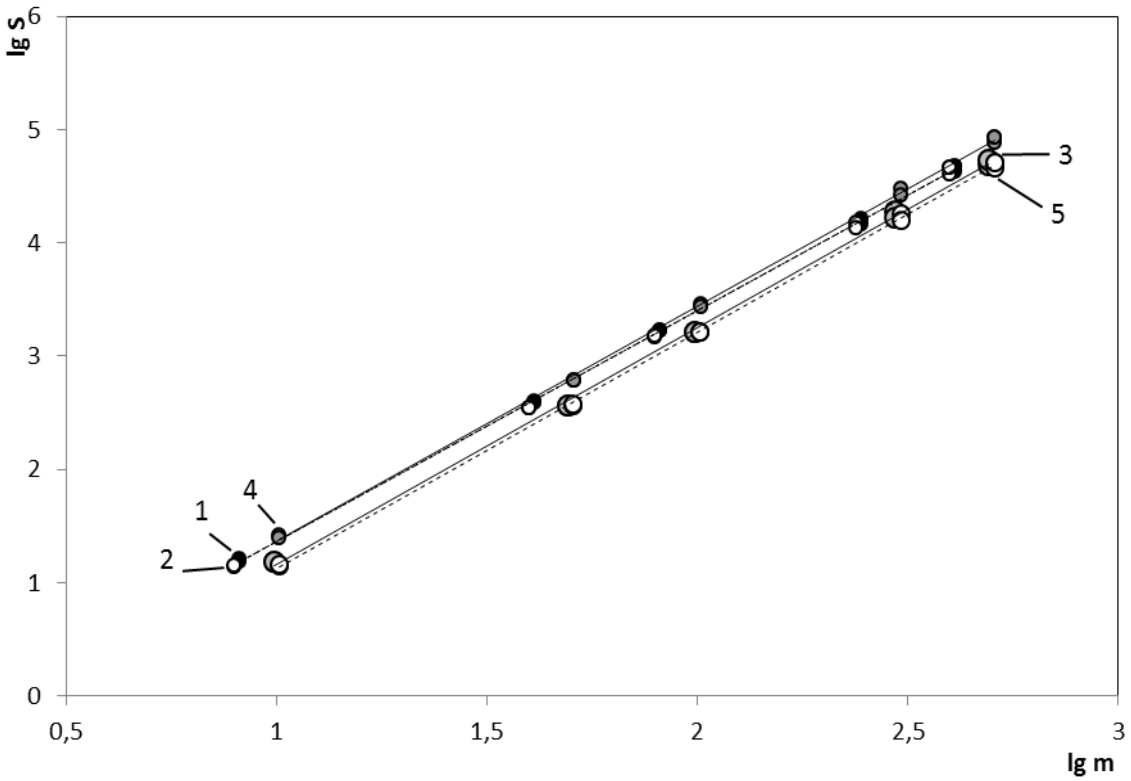
где Y_i – массовая концентрация определяемого серосодержащего соединения в градуировочном растворе, мкг/ см^3;

V_{cm} – введенный в хроматограф объем градуировочного раствора, мм^3.

Построение и проверку градуировочных зависимостей проводят в соответствии с 7.3.3.1. Типовые градуировочные зависимости приведены на рисунке 2.

7.4 Проведение измерений

Определение массовой доли ССС в пробах СГК проводят в режиме программирования температуры термостата при условиях, приведенных в таблице 1, с применением обратной продувки предколонки потоком газа-носителя. Для проведения анализа микрошприцем (вместимостью 0,5 или 1,0 мм^3) вводят в испаритель прибора от 0,2 до 1,0 мм^3 пробы и хроматографируют по 7.2.2 (см. таблицу 1). При необходимости метод может быть использован для определения более высоких значений массовой доли ССС в пробах СГК. Для этого пробу разбавляют бессернистым растворителем (например, изооктаном или гексаном) в 2–3 раза.



1 – 2-метил-1-пропилмеркаптан; 2 – диэтилсульфид; 3 – 2-этилтиофен; 4 – тетрагидротиофен; 5 – диэтилдисульфид.

Рисунок 2 – Градуировочные зависимости для определения серосодержащих соединений, полученные с использованием градуировочных растворов и пламенно-фотометрического детектора

Типовая хроматограмма серосодержащих соединений в СГК приведена на рисунке 3.

7.5 Обработка результатов измерений

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

7.5.2 Массовую долю определяемого индивидуального серосодержащего соединения в СГК, X_{iCCC}, %, вычисляют по формуле

$$X_{iCCC} = \frac{10^{\lg mi} \cdot 100}{10^9 \cdot V \cdot \rho} \quad , \qquad (6),$$

где $\lg m_i$ – величина, найденная по градуировочной зависимости (логарифм массы серосодержащего соединения *i* в объеме пробы СГК, введенной в хроматограф);

V – объем введенной пробы СГК, см^3;

ρ –плотность СГК, г/см^3;

10^9 – коэффициент пересчета граммов в нанограммы.

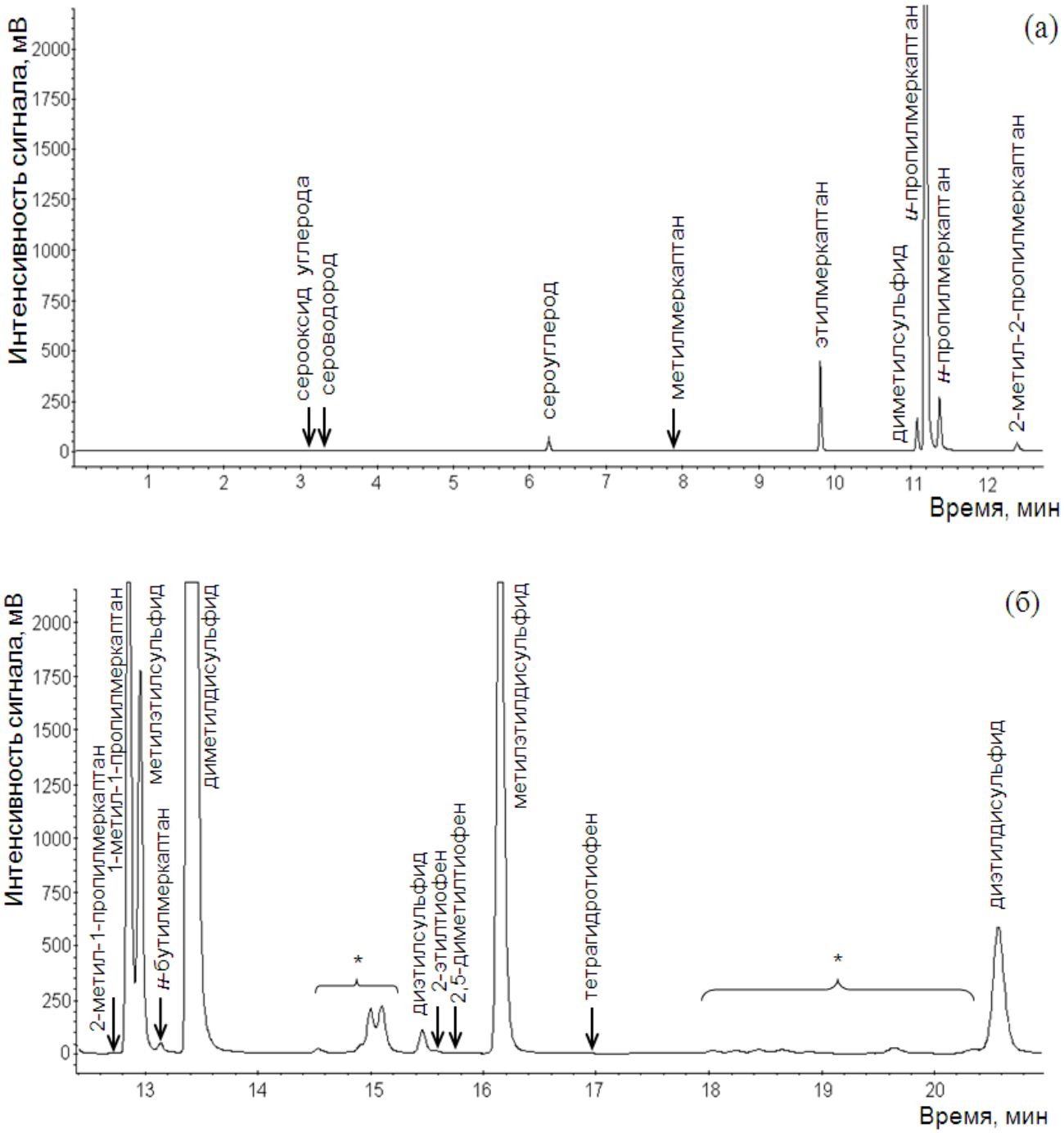


Рисунок 3 – Типовая хроматограмма серосодержащих соединений в стабильном газовом конденсате (разбита на две части (а) и (б); неидентифицированные компоненты обозначены звездочкой)

7.5.3 Плотность СГК при 20 °С ρ , г/см^3, определяют по ГОСТ 3900 или в соответствии со стандартами Американского общества по испытанию материалов [3], [4].

7.6 Метрологические характеристики

7.6.1 При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значение погрешности (и её составляющих) результатов измерений не должно превышать значений, приведенных в таблице 3, для соответствующих диапазонов измерений.

Т а б л и ц а 3 – Метрологические характеристики результатов определения массовой доли индивидуальных ССС, %, в стабильном газовом конденсате

Диапазон измерений массовой доли серосодержащих соединений в стабильном газовом конденсате X,%	Показатель точности (границы относительной погрешности), ± δ, %, при P=0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Предел повторяемости, r, %, P = 0,95, n=2
От 0,00010 до 0,010 включ.	53 – 1818·*X*	11 – 505·*X*	25 – 1010·*X*	30,5 – 1399·*X*
Св. 0,010 до 0,5 включ.	35 – 22·*X*	6 – 6·*X*	15 – 16·*X*	17 – 17·*X*

7.6.2 За результат измерений массовой доли серосодержащих соединений в пробе СГК принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если выполняется условие

$$\frac{2\cdot\left|X_{iCCC_1}-X_{iCCC_2}\right|\cdot 100}{\left(X_{iCCC_1}+X_{iCCC_2}\right)}\le r_i, \qquad (7)$$

где X_{iCCC_1}, X_{iCCC_2} – результаты параллельных определений массовой доли определяемого серосодержащего соединения *i* в пробе СГК, %;

r_i – значение предела повторяемости для данного диапазона концентраций ССС, %, приведенное в таблице 3.

7.6.3 Если условие (7) не выполняется, то проводят еще одно измерение в соответствии с процедурой, изложенной в 7.4. За результат измерений принимают среднее арифметическое значение трех параллельных результатов определений, если выполняется условие

$$\frac{3\cdot\left|X_{iCCC_{\max}}-X_{iCCC_{\min}}\right|\cdot 100}{(X_{iCCC_1}+X_{iCCC_2}+X_{iCCC_3})}\le CR_{0,95}, \qquad (8)$$

где $X_{iCCC_{\max}}$, $X_{iCCC_{\min}}$ – максимальное и минимальное значения из полученных трех результатов параллельных определений массовой доли определяемого серосодержащего соединения *i* в пробе СГК, %;

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

$$CR_{0,95}=f(n)\cdot\sigma_r. \qquad (9)$$

Для *n*=3: $CR_{0,95}=3{,}3\cdot\sigma_r$, где σ_r – показатель повторяемости определения для данного диапазона концентраций ССС, %, приведенный в таблице 3.

7.6.4 Если условие (8) не выполняется, то выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с процедурой, приведенной в 7.4.

Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде $\overline{X}_{iccc}\pm 0{,}01\cdot\delta_i\cdot\overline{X}_{iccc}$ (массовая доля серосодержащего соединения *i* в СГК, %, при *P* = 0,95), где $\overline{X}_{iccc}$ – среднее арифметическое значение результатов *n* определений, признанных приемлемыми в настоящем подпункте, %; $\pm\delta_i$ – границы относительной погрешности, % (см. таблицу 3).

7.6.5 В случае, если содержание массовой доли серосодержащего компонента *i* ниже нижней границы диапазона измерений, производят следующую запись в лабораторном журнале: «массовая доля компонента _____менее _____ %» (здесь указывается граница диапазона измерений серосодержащего компонента *i* в СГК).

7.7 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

7.7.1 Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения повторяемости (см. ГОСТ Р ИСО 5725-6 – 2002 (пункт 6.2.2)), контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения промежуточной прецизионности (см. ГОСТ Р ИСО 5725-6 – 2002 (пункт 6.2.3)) и показателя правильности

(см. ГОСТ Р ИСО 5725-6 – 2002 (пункт 6.2.4)). Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта в соответствии с ГОСТ Р 50779.42 или другим способом в соответствии с рекомендациями по стандартизации [5].

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

7.7.3 При неудовлетворительных результатах контроля, например, при превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проверяют качество работы оператора.

8 Метод Б. Определение серосодержащих соединений в дистиллятах с хемилюминесцентным детектором

8.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

8.1.1 Основные средства измерений и материалы

8.1.1.1 Газовый хроматограф, оснащенный:

а) блоком управления хроматографом;

б) хемилюминесцентным или любым другим детектором (например, атомно-эмиссионным), удовлетворяющим следующим техническим требованиям:

1) диапазон линейности градуировочного графика не менее 10^4;

2) минимально определяемая масса серы не более 5 пг/с;

3) эквимолярный отклик на серу;

4) отсутствие помех или гашения сигнала от углеводородов при условиях проведения анализа, в частности, для прописанных в методике объемов вводимых в хроматограф проб;

в) испарителем;

г) термостатом, обеспечивающим программируемое регулирование скорости подъема температуры и поддержание заданной температуры с погрешностью не более 0,1 °С во всем интервале рабочих температур. Стабильность работы термостата колонки должна обеспечивать сходимость времени удерживания не более 0,05 мин (3 с) для всех определяемых компонентов пробы;

д) системой охлаждения термостата колонок до температуры 10 °С;

е) программным обеспечением для сбора, обработки и хранения хроматографической информации;

ж) капиллярными хроматографическими колонками с метилсиликоновой неподвижной фазой (например, Optima-5, DB-1), длиной от 25 до 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм (толщина плёнки неподвижной фазы от 4 до 5 мкм).

П р и м е ч а н и е − Можно использовать любую колонку, обеспечивающую достаточное разрешение пиков определяемых компонентов, а также незначительный унос неподвижной жидкой фазы из колонки при высокой температуре, чтобы предотвратить снижение чувствительности детектора.

8.1.2 Вспомогательные устройства и реактивы − по 7.1.2, а также:

- 3-Метилтиофен с массовой долей основного вещества 98 %;
- диметилсульфид с массовой долей основного вещества 99 %;
- изопропилмеркаптан с массовой долей основного вещества 98 %;
- бензотиофен с массовой долей основного вещества 99 %;
- дифенилсульфид с массовой долей основного вещества 98 %;
- 3-хлортиофен с массовой долей основного вещества 98 %;
- 2-бромтиофен с массовой долей основного вещества 98 %.

8.2 Подготовка к выполнению измерений

8.2.1 Установка капиллярной хроматографической колонки (если ее монтаж не проведен организацией-изготовителем)

Капиллярную хроматографическую колонку с метилсиликоновой неподвижной фазой (типа WCOT) устанавливают в термостат хроматографа и, не присоединяя к детектору, кондиционируют её в потоке газа-носителя (гелия) с расходом от 5 до 10 см^3/мин, повышая температуру со скоростью (5−10) °С/мин до 340 °С − 350 °С. При этой температуре колонку выдерживают в течение 30 мин. После охлаждения капиллярную колонку подключают к детектору и записывают нулевую линию в рабочем режиме (см. таблицу 4). При наличии стабильной нулевой линии определяют разрешающую способность колонки в соответствии с 5.4. При значении разрешающей способности $R_{АБ}$ для пиков 2-метилтиофена и 3-метилтиофена (например, по хроматограмме стандартного образца по 7.1.1.3) не менее 1,0 колонка готова к работе.

8.2.2 Установка хроматографической колонки – по 7.2.2.

8.2.3 Хроматографическую колонку регенерируют – по 8.2.1.

Т а б л и ц а 4 – Условия проведения газохроматографического анализа

Параметр	Значение
Капиллярная колонка (типа WCOT)	Optima-5, DB-1
Материал колонки	Кварцевое стекло
Длина колонки, м	25–30
Внутренний диаметр колонки, мм	0,32
Толщина слоя неподвижной фазы, мкм	4–5
Детектор	ХЛД
Начальная температура термостата колонок, °С (время выдерживания, мин)	10 (3) - 35 (3)
Скорость нагрева термостата колонок, °С/мин	10
Конечная температура термостата колонок, °С (время выдерживания, мин)	250 (10)
Температура испарителя, °С	275
Температура горелки детектора, °С	800
Давление на контроллере двойной плазмы, мм. рт. ст	300–400
Давление газа-носителя (гелия), кПа	70–86
Расход водорода, $см^3$/мин	40–50
Расход воздуха, $см^3$/мин	60–65
Деление потока	1:10
Объем вводимой пробы, $мм^3$	0,1–2,0

8.2.4 Для проверки эффективности газохроматографической системы методом гравиметрии готовят исходный раствор ССС, охватывающих диапазон летучести определяемых соединений в анализируемых пробах. Исходный раствор с концентрацией индивидуальных ССС (например, диметилсульфида, изопропилмеркаптана, диметилдисульфида, 3-метилтиофена и бензотиофена) приблизительно 1000 мкг/$см^3$ готовят в смеси 10 % толуола с изооктаном по процедуре 7.3.3.2. Рабочий раствор для проверки эффективности системы готовят путем разбавления исходного раствора в соотношении 1:10 той же смесью.

П р и м е ч а н и я

1 При приготовлении растворов, содержащих компоненты с сильно различающейся летучестью, сначала в раствор вносят соединение с самым низким давлением паров, а в конце – соединение с самым высоким давлением паров (см. приложение А).

2 При приготовлении градуировочных растворов рекомендуется проводить операции с наиболее летучими соединениями, охлажденными до температуры 4 °С.

8.2.5 Подключение хроматографа к электрической сети, проверку на герметичность и вывод на режим выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации хроматографа.

8.2.6 После прогрева детектора в течение достаточного времени (от 5 до 10 мин) сигнал контролируют в течение нескольких минут для проверки соответствия величины шума и дрейфа сигнала характеристикам, указанным в паспорте прибора.

8.2.7 Применяемая газохроматографическая система должна обеспечивать получение эквимолярного отклика для всех серосодержащих соединений; пики на хроматограмме должны быть симметричны. Для проверки эффективности работы системы в хроматограф вводят от 0,1 до 2,0 мм^3 рабочего раствора по 8.2.4. Относительные факторы отклика для каждого ССС, R_{ri}, вычисляют по формуле

$$R_{ri} = \frac{Y_i^S \cdot S_r}{Y_r^S \cdot S_i}, \qquad (10)$$

где Y_i^S – массовая концентрация *i*-го ССС в пересчете на серу, вычисленная по формуле (11), мкг/см^3;

S_i – значение площади пика *i*-го ССС, единицы счета;

Y_r^S – концентрация ССС, коэффициент чувствительности которого принят за единицу, мкг/см^3;

S_r – значение площади пика ССС, коэффициент чувствительности которого принят за единицу, единицы счета.

В качестве соединения, относительно которого вычисляют коэффициенты чувствительности, может быть принят любой из компонентов исходного раствора ССС по 8.2.4.

Массовую концентрацию серосодержащего соединения в пересчете на серу, Y_i^S, мкг/см^3, вычисляют по формуле

$$Y_i^S = \frac{Y_i \cdot 32{,}07 \cdot z}{M_i}, \qquad (11)$$

где Y_i – массовая концентрация серосодержащего соединения в растворе, приготовленном по 8.2.4, мкг/см^3;

M_i – молярная масса *i*-го ССС, г/моль (см. приложение А);

32,07 – атомная масса серы, г/моль;

z – число атомов серы в молекуле ССС.

Относительный фактор отклика R_{ri} для каждого серосодержащего соединения не должен отличаться от единицы более чем на ± 10 %.

Превышение этого значения или существенная асимметрия пиков указывает на недостаточное хроматографическое разделение определяемых ССС или на проблемы с детектором. После выяснения причин превышения критического диапазона и их устранения повторяют выполнение измерений в соответствии с 8.2.

8.2.8 Проверку эффективности газохроматографической системы проводят при ее запуске, а также при изменении условий газохроматографического анализа (например, при замене хроматографической колонки, детектора, изменении режима работы, изменении чувствительности определения больше, чем на 10 %), но не реже одного раза в месяц.

8.3 Проведение измерений

8.3.1 Массовую долю индивидуальных ССС в дистиллятах определяют методом внутреннего стандарта при условиях, приведенных в таблице 4. В качестве внутреннего стандарта можно использовать дифенилсульфид, 3-хлортиофен или 2-бромтиофен. В качестве внутреннего стандарта может быть также использовано любое другое ССС при условии, что оно отсутствует в пробе и его пик хорошо отделен от пиков других ССС пробы.

8.3.2 Исходный раствор внутреннего стандарта готовят с содержанием примерно 1,0 г ССС (в пересчете на серу) на 1000 г растворителя. В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 50 см^3 смеси толуола с изооктаном (объемное соотношение 1:10) и взвешивают. Затем в колбу с помощью шприца или микропипетки вносят от 200 до 300 мм^3 внутреннего стандарта и взвешивают. Результаты всех взвешиваний записывают в граммах с точностью до четвертого десятичного знака. Объем полученного раствора доводят до метки смесью толуола с изооктаном и тщательно перемешивают.

8.3.3 Массовую концентрацию внутреннего стандарта в пересчете на серу $Y_{ст}$, мкг/см^3, в исходном растворе вычисляют по формуле

$$Y_{ст} = \frac{m_{ст} \cdot 10^6 \cdot 32{,}07}{V \cdot M_i} \quad , \qquad (12)$$

где $m_{ст}$ – масса внутреннего стандарта, г;

32,07 – атомная масса серы, г/моль;

V – объем смеси толуола с изооктаном, см^3;

M_i – молярная масса внутреннего стандарта, г/моль;

10^6 – коэффициент пересчета граммов в микрограммы.

8.3.4 Стеклянный сосуд с крышкой, содержащей прокладку из силиконовой резины, взвешивают. Вносят в стеклянный сосуд пипеткой примерно 10 см^3 пробы, быстро его закрывают и снова взвешивают. Результаты всех взвешиваний записывают в граммах с точностью до четвертого десятичного знака, массу анализируемой пробы определяют по разности.

Далее в этот же сосуд через прокладку из силиконовой резины вносят шприцем от 100 до 500 мм^3 раствора внутреннего стандарта по 8.3.2. Массу введенного в пробу внутреннего стандарта $m_{ст}$, мкг, вычисляют по формуле

$$m_{ст} = Y_{ст} \cdot V_{ст} \ , \qquad (13)$$

где $Y_{ст}$ – массовая концентрация внутреннего стандарта в пересчете на серу, мкг/см^3, вычисленная по формуле (12);

$V_{ст}$ – объем раствора внутреннего стандарта в смеси толуола с изооктаном, см^3.

8.3.5 Содержимое сосуда энергично перемешивают в течение 1 мин. Вводят в испаритель хроматографа от 0,2 до 1,0 мм^3 смеси анализируемого продукта с внутренним стандартом и хроматографируют при условиях по 8.2.1 (см. таблицу 4). Времена удерживания для наиболее распространенных ССС приведены в таблице 5. Типовая хроматограмма приведена на рисунке 4.

Примечания

1 Для большинства проб оптимальная концентрация внутреннего стандарта в пересчете на серу составляет от 1 до 50 млн$^{-1}$ (мг/кг).

2 При проведении измерений следует избегать перегрузки детектора (при этом форма пиков ССС на хроматограмме искажается, например, появляются пики с плоской вершиной).

3 При необходимости метод может быть использован для определения значений массовой доли ССС в пробах дистиллятов, превышающих 0,10 % масс. Для этого до внесения внутреннего стандарта пробу разбавляют бессернистым растворителем (например, изооктаном или гексаном) в 5–10 раз.

Т а б л и ц а 5 – Типичные времена удерживания для наиболее распространенных ССС (условия проведения газохроматографического анализа приведены в таблице 4; начальная температура колонки 35 °С)

Наименование компонента	Типичные времена удерживания, мин
Сероводород	1,27
Сероокcид углерода	1,44
Метилмеркаптан	2,63
Этилмеркаптан	4,53
Диметилсульфид	4,99
Сероуглерод	5,61
и-Пропилмеркаптан	6,06
2-метил-2-пропилмеркаптан (*трет*-Бутилмеркаптан)	7,11
н-пропилмеркаптан	7,62
Метилэтилсульфид	7,76
1-метил-1-пропилмеркаптан (*втор*-Бутилмеркаптан)	9,3
Тиофен	9,5
2-метил-1-пропилмеркаптан (*и*-Бутилмеркаптан)	9,68
Диэтилсульфид	10,25
н-Бутилмеркаптан	10,63
Диметилдисульфид	11,59
2-метилтиофен	12,35
3-метилтиофен	12,54
Тетрагидротиофен	13,33
Метилэтилдисульфид	13,96
С2-тиофены	14,36–15,65
Диэтилдисульфид	16,03
Бензотиофен	22,06
С1-бензотиофены	23,73–24,13
С2-бензотиофены	25,42–26,20
Дифенилсульфид	25,66

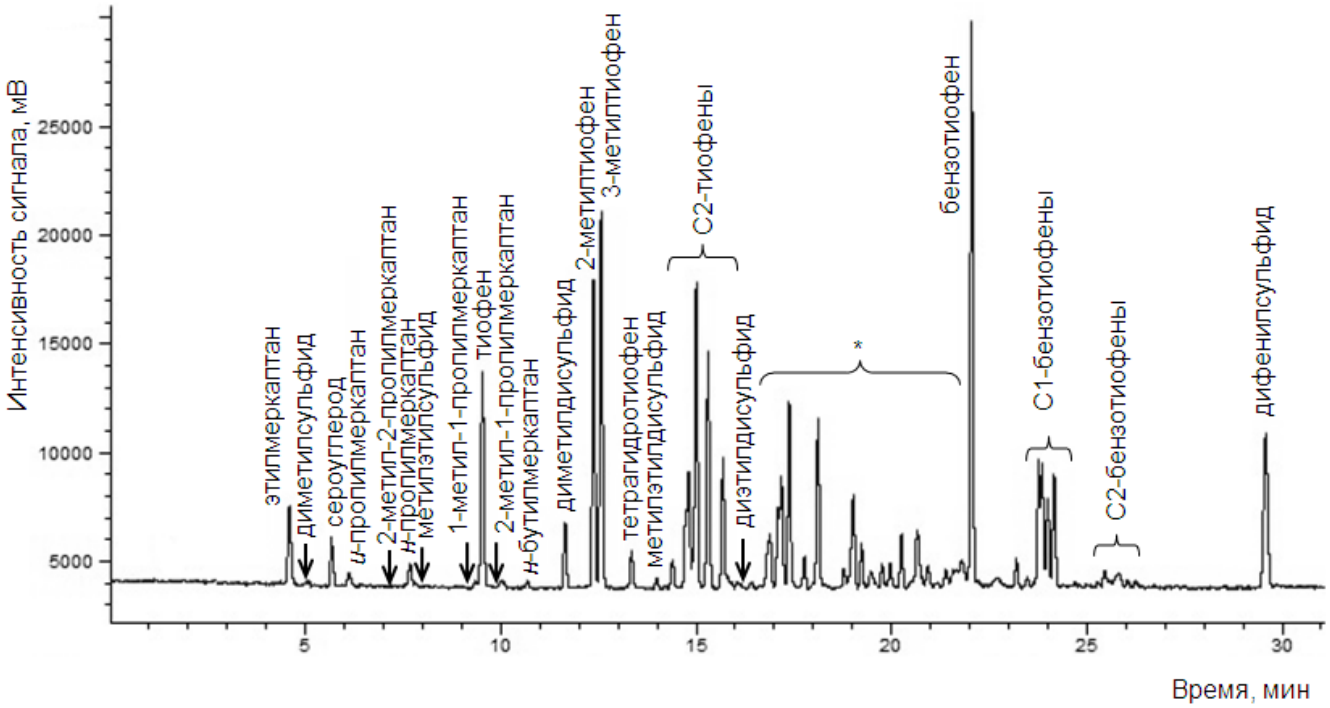


Рисунок 4 – Типовая хроматограмма пробы дистиллята с использованием капиллярной колонки Optima-5 (неидентифицированные компоненты обозначены звездочкой)

8.4 Обработка результатов

8.4.1 После идентификации пиков ССС по их временам удерживания определяют площадь каждого пика в единицах счета.

8.4.2 Массовую долю индивидуальных ССС (в пересчете на серу) в пробе X_{iS}, %, вычисляют по формуле

$$X_{iS} = \frac{S_i \cdot m_{cm} \cdot 100}{10^6 \cdot m_{np} \cdot S_{cm}}, \quad (14)$$

где S_i – значение площади сигнала i-го ССС, выраженное в единицах счета;

m_{cm} – масса введенного в пробу внутреннего стандарта в пересчете на серу, мкг, вычисленная по формуле (13);

$m_{пр}$ – масса навески анализируемой пробы, г;

S_{cm} – значение площади пика внутреннего стандарта, выраженное в единицах счета;

10^6 – коэффициент пересчета граммов в микрограммы.

8.4.3 Массовую долю индивидуальных ССС в дистиллятах, $X_{iССС}$, %, вычисляют по формуле

$$X_{iCCC} = \frac{X_{iS} \cdot M_i}{z \cdot 32{,}07}, \qquad (15)$$

где X_{iS} – массовая доля индивидуальных ССС (в пересчете на серу), %;

M_i – молярная масса ССС, г/моль;

32,07 – атомная масса серы, г/моль;

z – число атомов серы в молекуле i-го ССС.

8.5 Метрологические характеристики

8.5.1 При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значение погрешности (и её составляющих) результатов измерений не должно превышать значений, приведенных в таблице 6, для соответствующих диапазонов измерений.

Таблица 6 – Метрологические характеристики результатов определения массовой доли индивидуальных серосодержащих соединений в дистиллятах

Диапазон измерений массовой доли серосодержащих соединений в дистиллятах X, %	Показатель точности (границы относительной погрешности), ± δ, %, при P = 0,95	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости, r, %, P = 0,95, n=2
От 0,00010 до 0,0010 включ.	35	6	15	17
Св. 0,0010 до 0,10 включ.	31	5	12	14

8.5.2 За результат измерений массовой доли серосодержащих соединений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если выполняется условие

$$\frac{2 \cdot \left| X_{iCCC_1} - X_{iCCC_2} \right| \cdot 100}{\left(X_{iCCC_1} + X_{iCCC_2} \right)} \le r, \qquad (16)$$

где X_{iCCC_1}, X_{iCCC_2} – результаты параллельных определений массовой доли i-го ССС в пробе дистиллята, %;

r – значение предела повторяемости для данного диапазона концентраций ССС, %, приведенное в таблице 6.

8.5.3 Если условие (16) не выполняется, то проводят еще одно измерение в соответствии с процедурой, изложенной в 8.3. За результат измерений принимают среднее арифметическое значение трех параллельных результатов определений, если выполняется условие

$$\frac{3\cdot\left|X_{iCCC_{\max}} - X_{iCCC_{\min}}\right|\cdot 100}{(X_{iCCC_1} + X_{iCCC_2} + X_{iCCC_3})} \le CR_{0,95}, \qquad (17)$$

где $X_{iCCC_{\max}}$, $X_{iCCC_{\min}}$ − максимальное и минимальное значения из полученных трех результатов параллельных определений массовой доли *i*-го ССС в пробе дистиллята, %;

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

$$CR_{0,95} = f(n)\cdot\sigma_r. \qquad (18)$$

Для *n*=3: $CR_{0,95} = 3{,}3\cdot\sigma_r$, где σ_r − показатель повторяемости определения для данного диапазона концентраций ССС, %, приведенный в таблице 6.

8.5.4 Если условие (17) не выполняется, то выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с процедурой, изложенной в 8.3.

Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде $\overline{X}_{iccc} \pm 0{,}01\cdot\delta_i\cdot\overline{X}_{iccc}$ (массовая доля *i*-го ССС в пробе дистиллята, %, при *P* = 0,95), где $\overline{X}_{iccc}$ − среднее арифметическое значение результатов *n* определений, признанных приемлемыми в настоящем подпункте, %; $\pm\delta_i$ − границы относительной погрешности, % (см. таблицу 6).

8.5.5 В случае, если содержание массовой доли *i*-го ССС ниже нижней или выше верхней границы диапазона измерений, производят следующую запись в лабораторном журнале: «массовая доля компонента менее (более) _____ %» (здесь указывается граница диапазона измерений *i*-го ССС в пробе дистиллята.

8.6 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

8.6.1 Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя контроль

стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения повторяемости (см. ГОСТ Р ИСО 5725-6 – 2002 (пункт 6.2.2)), контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения промежуточной прецизионности (см. ГОСТ Р ИСО 5725-6 – 2002 (пункт 6.2.3)) и показателя правильности (см. ГОСТ Р ИСО 5725-6 – 2002 (пункт 6.2.4)). Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта в соответствии с ГОСТ Р 50779.42 или другим способом в соответствии с рекомендациями по стандартизации [5].

8.6.2 Периодичность контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в руководстве по качеству лаборатории. Рекомендуется устанавливать контролируемый период таким образом, чтобы количество результатов контрольных измерений находилось в интервале 20–30.

8.6.3 При неудовлетворительных результатах контроля, например, при превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проверяют качество работы оператора.

Приложение А
(справочное)
Химические формулы, молярные массы и температуры кипения ряда серосодержащих соединений

Таблица А.1

Наименование компонента	Химическая формула	Молярная масса, г/моль	Температура кипения, °С
Сероводород	H_2S	34,08	-60,3
Сероокcид углерода	COS	60,08	-50,2
Метилмеркаптан	CH_3SH	48,11	6
Этилмеркаптан	C_2H_5SH	62,13	35
Диметилсульфид	$(CH_3)_2S$	62,13	38
Сероуглерод	CS_2	76,14	46
и-Пропилмеркаптан	*и*-C_3H_7SH	76,16	57–60
2-Метил-2-пропилмеркаптан (*трет*-Бутилмеркаптан)	$(CH_3)_3CSH$	90,19	62–65
Метилэтилсульфид	$CH_3SC_2H_5$	76,16	66–67
н-Пропилмеркаптан	*н*-C_3H_7SH	76,16	67–68
Тиофен	C_4H_4S	84,14	84
1-метил-1-пропилмеркаптан (*втор*-Бутилмеркаптан)	C_4H_9SH	90,19	84,6–85,2
2-метил-1-пропилмеркаптан (*и*-Бутилмеркаптан)	C_4H_9SH	90,19	87–89
Диэтилсульфид	$(C_2H_5)_2S$	90,19	90–92
н-Бутилмеркаптан	C_4H_9SH	90,19	98
Диметилдисульфид	$(CH_3)_2S_2$	94,20	109
2-метилтиофен	C_5H_6S	98,17	113
3-метилтиофен	C_5H_6S	98,17	114 (738 мм рт. ст.)
Тетрагидротиофен	C_4H_8S	88,17	119
2-этилтиофен	C_6H_8S	112,19	132–134
2,5-диметилтиофен	C_6H_8S	112,19	134 (740 мм рт. ст.)
Диэтилдисульфид	$(C_2H_5)_2S_2$	122,25	151–153
Бензотиофен	C_8H_6S	134,20	221–222

Библиография

[1]	Стандарт Международной организации по стандартизации ИСО 6975:1997 (ISO 6975:1997)	Газ природный. Расширенный анализ. Метод газовой хроматографии (Natural gas – Extended analysis – Gas-chromatographic method)
[2]	МИ 2590–2011	Государственная система обеспечения единства измерений. Эталонные материалы. Каталог 2011 (ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»)
[3]	АСТМ Д 4052:2011	Стандартный метод определения плотности и относительной плотности жидкостей цифровым плотномером (Standard test method for density and relative density of liquids by digital density meter)
[4]	АСТМ Д 5002:2013	Стандартный метод определения плотности и относительной плотности сырой нефти цифровым анализатором плотности (Standard test method for density and relative density of crude oils by digital density analyzer)
[5]	Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76–2004	Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

УДК 661.715:543.544.3 ОКС 75.160.30 Б19

Ключевые слова: дистилляты, газовый конденсат, серосодержащие соединения, газовая хроматография, сероселективный детектор

Руководитель организации – разработчика

Заместитель начальника Департамента маркетинга, переработки газа и жидких углеводородов - начальник Управления по развитию газоперерабатывающих и газохимических производств ОАО «Газпром», канд. техн. наук _____ И.П. Афанасьев

Генеральный директор ООО «Газпром ВНИИГАЗ», канд. техн. наук _____ П.Г. Цыбульский

Руководитель разработки

Начальник химико-аналитической лаборатории, д-р хим. наук _____ А.Б. Волынский

Исполнители

Ведущий научный сотрудник, д-р. техн. наук _____ С.А. Арыстанбекова

Научный сотрудник, канд. техн. наук _____ М.С. Лапина

Младший научный сотрудник _____ Е.А. Мазепа