
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ
СТАНДАРТ
РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р

201

(Проект,
вторая
редакция)

ДИСТИЛЛЯТЫ, ГАЗОВЫЙ КОНДЕНСАТ

Определение серосодержащих соединений методом газовой
хроматографии

Настоящий проект стандарта не подлежит применению до его принятия

Москва
Стандартинформ
201

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 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 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)

© Стандартиформ, 201

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 Термины и определения.....	3
4 Метод измерений.....	3
5 Условия выполнения измерений	4
6 Отбор проб.....	4
7 Метод А. Определение серосодержащих соединений в газовом конденсате с пламенно-фотометрическим детектором.....	5
7.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы.....	5
7.2 Подготовка к выполнению измерений.....	6
7.3 Градуировка хроматографа.....	8
7.4 Проведение измерений.....	13
7.5 Обработка результатов	15
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	24
8.5 Метрологические характеристики.....	25
8.6 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории.....	27
Библиография.....	28

.

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 СССР в газовом конденсате (далее - в стабильном газовом конденсате (СГК)) с использованием пламенно-фотометрического детектора (ПФД). Метод Б предназначен для определения массовой доли легко- и среднелетучих СССР в дистиллятах (нефтепродуктах) с температурой кипения не выше 230 °С с использованием хемилюминесцентного детектора (ХЛД). Для определения сероводорода, серооксида углерода, метил- и этилмеркаптанов в дистиллятах и нефтепродуктах применим также Метод А.

Диапазон определения массовой доли индивидуальных СССР – от 0,0001 % до 0,50 % (метод А) и от 0,0001 % до 0,020 % (метод Б).

Настоящий стандарт не позволяет идентифицировать все определяемые индивидуальные СССР. Он не предназначен для определения суммарного содержания серы в анализируемых образцах.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

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

ГОСТ 2517-2012 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб

ГОСТ 3022-80 Водород технический. Технические условия

ГОСТ 3900-85 Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности

ГОСТ 4095-75 Изоктан 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 17433-80 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности

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 OIML R 111-1-2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Гири классов E1, E2, F1, F2, M1, M1-2, M2, M2-3 и M3. Часть 1. Метрологические и технические 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 Статистические методы. Контрольные карты Шухарта

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

ГОСТ Р 53521-2009 Переработка природного газа. Термины и определения

П р и м е ч а н и е – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов 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 документ, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого документа с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого документа с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный документ 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

4.1 Массовую долю индивидуальных легко- и среднелетучих серосодержащих соединений в СГК, дистиллятах (нефтепродуктах) 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 $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$;
- относительной влажности окружающей среды от 30 % до 80 %;
- атмосферном давлении – от 80,0 до 106,7 кПа (от 630 мм рт. ст. до 800 мм рт. ст.);
- напряжении переменного тока $(220 \pm_{33}^{22})$ 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 *и*-пропилмеркаптана и *н*-пропилмеркаптана по формуле, приведенной в стандарте [1]

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

где τ_A – время удерживания *н*-пропилмеркаптана, мин;

τ_B – время удерживания *и*-пропилмеркаптана, мин;

λ_A – ширина основания пика *н*-пропилмеркаптана, мин;

λ_B – ширина основания пика *и*-пропилмеркаптана, мин.

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

6 Отбор проб

Отбор проб СГК (дистиллятов, нефтепродуктов) 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:

- а) блоком управления хроматографом;
- б) пламенно-фотометрическим детектором, предел детектирования ПФД по сере не более $1 \cdot 10^{-12}$ г/с;
- в) испарителем;
- г) термостатом, обеспечивающим программируемое регулирование скорости подъема температуры и поддержание заданной температуры с погрешностью не более $0,1^{\circ}\text{C}$ во всем интервале рабочих температур;
- д) программным обеспечением для сбора, обработки и хранения хроматографической информации.

П р и м е ч а н и е – Допускается использовать другие детекторы (например, ХЛД или атомно-эмиссионный детектор), характеристики которых не хуже указанных для ПФД.

7.1.1.2 Капиллярные хроматографические колонки GS-GasPro из кварцевого стекла длиной 0,5 и 30 м (предколонка и основная колонка), внутренним диаметром 0,32 мм.

7.1.1.3 ГСО состава газовой смеси – серосодержащие соединения, регистрационный номер 9554-2010 (регистрационный номер 06.01.1314 по каталогу эталонных материалов МИ 2590-2011 [2], утвержденному ФГУП «ВНИИМ»); стандартные образцы должны быть приготовлены в пробоотборниках или баллонах из алюминиевых сплавов или с внутренним покрытием, предотвращающим потери ССС.

7.1.2 Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы

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

7.1.2.2 Гири по ГОСТ OIML R 111-1.

7.1.2.3 Газонепроницаемый шприц фирмы Hamilton вместимостью 250, 500 и 1000 мм³ из стекла и политетрафторэтилена.

7.1.2.4 Микрошприц типа МШ-1, МШ-10 или фирмы Hamilton вместимостью 1 и 10 мм³.

- 7.1.2.5 Шприц медицинский по ГОСТ ИСО 7886-1.
- 7.1.2.6 Пипетки вместимостью 1, 2, 5, 10 см³ по ГОСТ 29227 и ГОСТ 29169.
- 7.1.2.7 Колбы мерные вместимостью 50, 100 см³ по ГОСТ 1770.
- 7.1.2.8 Вентиль тонкой регулировки расхода газа (натекатель), например, Н-12 по [3].
- 7.1.2.9 Посуда лабораторная стеклянная по ГОСТ 25336.
- 7.1.2.10 Гелий очищенный газообразный марки А с содержанием гелия не менее 99,99 % по [4].
- 7.1.2.11 Водород марки А по ГОСТ 3022 или [5].
- 7.1.2.12 Воздух сжатый класса 0 по ГОСТ 17433.
- 7.1.2.13 2-Метил-1-пропилмеркаптан с массовой долей основного вещества 95 %.
- 7.1.2.14 Тетрагидротиофен с массовой долей основного вещества 98 %.
- 7.1.2.15 2-Этилтиофен с массовой долей основного вещества 98 %.
- 7.1.2.16 Диэтилсульфид с массовой долей основного вещества 98 %.
- 7.1.2.17 Диметилдисульфид с массовой долей основного вещества 97 %.
- 7.1.2.18 Диэтилдисульфид с массовой долей основного вещества 99 %.
- 7.1.2.19 Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, х. ч. или ч. д. а.
- 7.1.2.20 Кадмий хлористый 2,5-водный по ГОСТ 4330-76 или кадмий уксуснокислый 2-водный по [6].
- 7.1.2.21 Гексан квалификации х. ч. по [7].
- 7.1.2.22 Изоктан технический по ГОСТ 4095.
- 7.1.2.23 Толуол квалификации ч. д. а. по ГОСТ 5789.
- 7.1.2.24 Ацетон квалификации ч. д. а. или ч. по ГОСТ 2603.
- 7.1.2.25 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.
- 7.1.2.26 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 см³/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_{AB} для пиков *и*-пропилмеркаптана и *н*-пропилмеркаптана (например, по хроматограмме стандартного образца по 7.1.1.3) не менее 1,0 колонка готова к работе.

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.

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

Параметр	Значение
Капиллярная колонка	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

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)

$$S = k \cdot m^n, \quad (2)$$

где k – константа (предэкспоненциальный множитель);

n – показатель степени.

Для линеаризации степенной зависимости применяют логарифмирование уравнения (2)

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

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 см³) 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 для площадей пиков ССС при построении градуировочной зависимости не должно превышать 8 %.

Массу введенного ССС m_{cm} , нг, вычисляют по формуле

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

где X_{cm} – массовая концентрация определяемого серосодержащего соединения в стандартном образце, мг/м³;

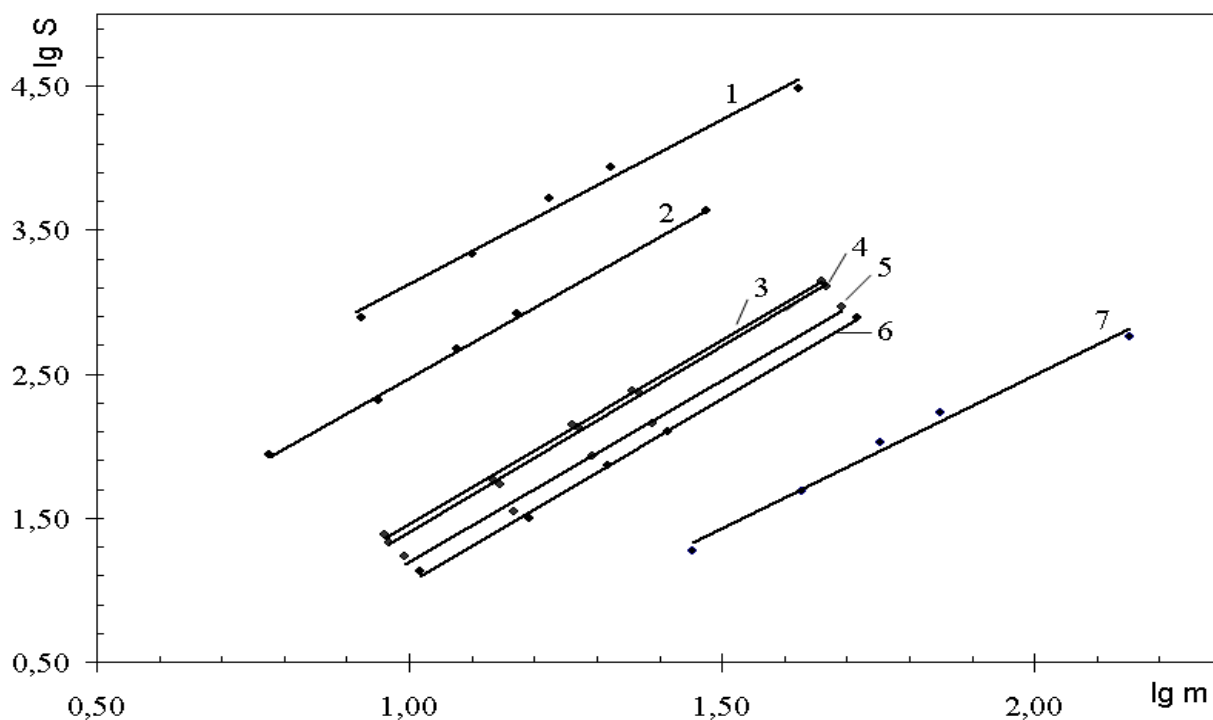
V_{cm} – введенный в хроматограф объем стандартного образца, м³;

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 зависимости (4). Полученные значения массовых концентраций компонентов в стандартном образце не должны отличаться от паспортных данных более чем на 16 %.

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 – *и*-пропилмеркаптан; 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 концентрацией 1000 мкг/см³.

Для приготовления исходного раствора в мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 50 см³ 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 мм³) по 7.1.2.13 - 7.1.2.18 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 см³ 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.

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 концентрацией 1000 мкг/см ³ , см ³	0,5	2,5	5	15	25
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 мм³ каждого градуировочного раствора и хроматографируют в условиях, приведенных в таблице 1.

Массу введенного ССС m_i , нг, вычисляют по формуле

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

где Y_i – массовая концентрация определяемого серосодержащего соединения в градуировочном растворе, мкг/ см³;

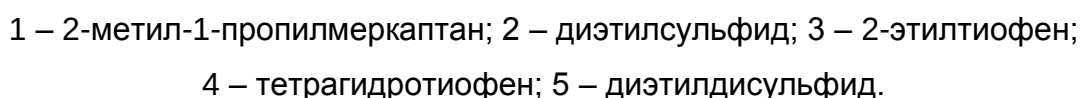
V_{cm} – введенный в хроматограф объем градуировочного раствора, мм³.

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

7.4 Проведение измерений

7.4.1 Определение индивидуальных серосодержащих соединений в СГК

Определение массовой доли ССС в пробах СГК проводят в режиме программирования температуры термостата при условиях, приведенных в таблице 1, с применением обратной продувки предколоники потоком газа-носителя. Для проведения анализа микрошприцем (вместимостью 0,5 или 1,0 мм³) вводят в испаритель прибора от 0,2 до 1,0 мм³ 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.

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.

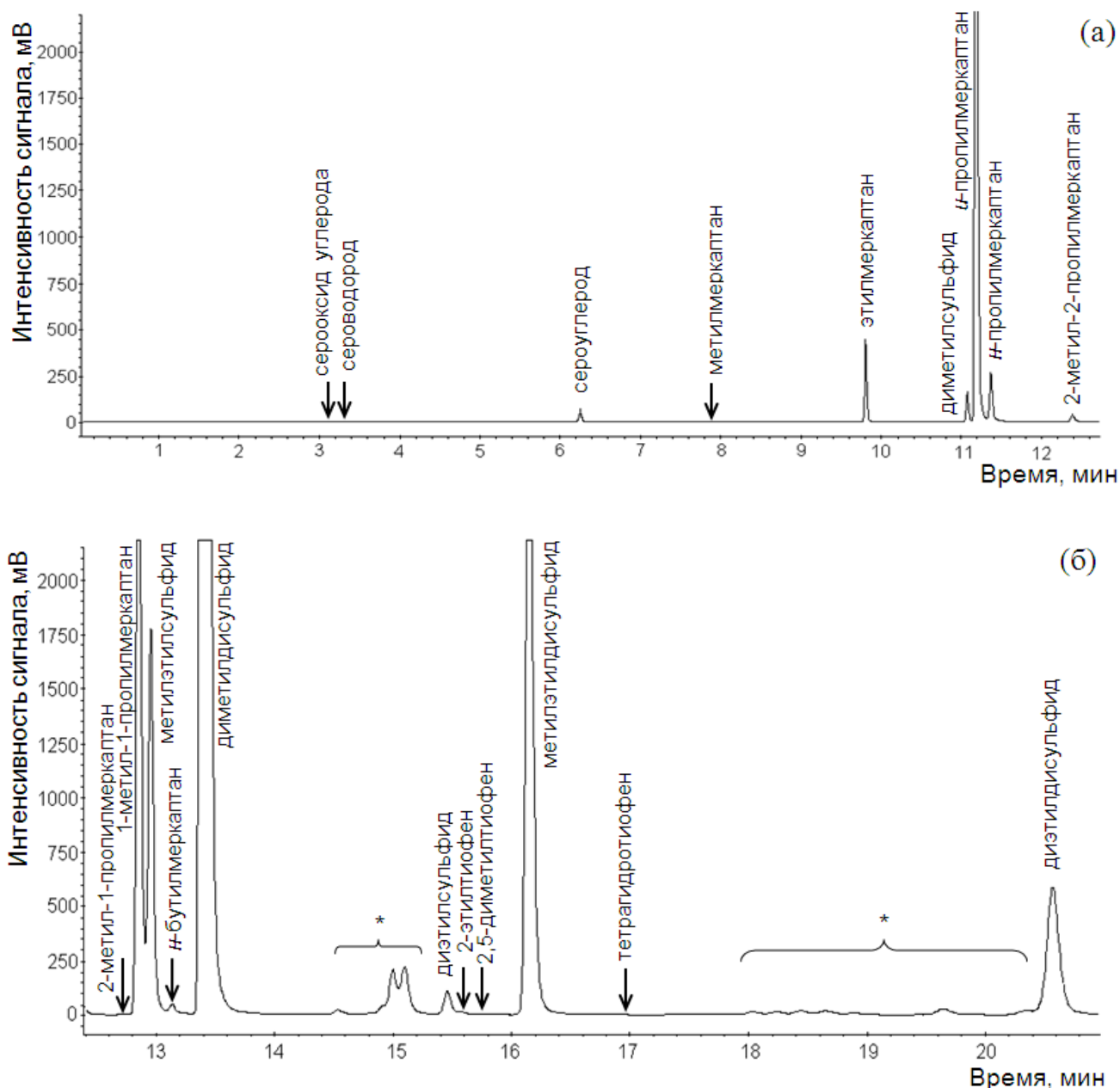


Рисунок 3 – Типовая хроматограмма серосодержащих соединений в стабильном газовом конденсате (разбита на две части (а) и (б); неидентифицированные компоненты обозначены звездочкой)

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

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

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, см³;

ρ - плотность СГК, г/см³;

10^9 - коэффициент пересчета граммов в наногаммы.

7.5.3 Плотность СГК при 20 °С ρ , г/см³, определяют по ГОСТ 3900 или в соответствии со стандартами Американского общества по испытанию материалов АСТМ Д 4052–09 [8], АСТМ Д 5002–99 [9].

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 СГК, %	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm \delta$, %, при $P=0,95$	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , %	Предел повторяемости, r , % отн., $P = 0,95$, $n=2$
От 0,00010 до 0,010 включ.	$40 - 1020 \cdot X$	$12 - 612 \cdot X$	$20 - 510 \cdot X$	$33 - 1695 \cdot X$
Св. 0,010 до 0,10 включ.	$31 - 111 \cdot X$	$6,3 - 33 \cdot X$	$15,5 - 55,5 \cdot X$	$17 - 91 \cdot X$
Св. 0,10 до 0,50 включ.	20	3	10	8

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

$$\frac{2 \cdot |X_{iCC_1} - X_{iCC_2}| \cdot 100}{(X_{iCC_1} + X_{iCC_2})} \leq r_i, \quad (7)$$

где X_{iCC_1} , X_{iCC_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

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

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

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

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 $\bar{X}_{iCCC} \pm 0,01 \cdot \delta_i \cdot \bar{X}_{iCCC}$ (массовая доля серосодержащего соединения i в СГК, %, при $P = 0,95$), где $\bar{X}_{iCCC}$ - 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 или выше верхней границы диапазона измерений, производят следующую запись в лабораторном журнале: «массовая доля компонента менее (более) _____ %» (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 промежуточной прецизионности (см. 6.2.3) и показателя правильности (см. 6.2.4). Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта в соответствии с ГОСТ Р 50779.42 или другим способом в соответствии с [10].

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 как минимум 10^4 ;
- 2) минимально определяемая масса серы не более 5 пг/с;
- 3) эквимольный 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 быть достаточно высокой для достижения сходимости времени удерживания 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.

8.1.1.2 Капиллярные хроматографические колонки 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 средства измерений, устройства и материалы - по 7.1.2, а также:

8.1.2.1 3-Метилтиофен с массовой долей основного вещества 98%.

8.1.2.2 Диметилсульфид с массовой долей основного вещества 99%.

8.1.2.3 *n*-Пропилмеркаптан с массовой долей основного вещества 98%.

8.1.2.4 Бензотиофен с массовой долей основного вещества 99%.

8.1.2.5 Дифенилсульфид с массовой долей основного вещества 98%.

8.1.2.6 3-Хлортиофен с массовой долей основного вещества 98%.

8.1.2.7 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 см³/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_{AB} 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.

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

Параметр	Значение
Капиллярная колонка	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

8.2.2 Установка хроматографической колонки по 7.2.2.

8.2.3 Хроматографическую колонку регенерируют по 8.2.1.

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, *n*-пропилмеркаптана, диметилдисульфида, 3-метилтиофена и бензотиофена) приблизительно 1000 мкг/см³ готовят в смеси 10 % толуола с изеооктаном по процедуре 7.3.3.2. Рабочий раствор для проверки эффективности системы готовят путем разбавления исходного раствора в соотношении 1:10 той же смесью. Изопропилмеркаптан при длительном хранении не очень стабилен, однако степень

асимметрии его пика также является индикатором приемлемости газохроматографической системы.

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.

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 эквивалентного 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 мм³ рабочего раствора по 8.2.4. Относительные факторы отклика для каждого ССС, R_{ri} , вычисляют по формуле

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

где Y_i^S - массовая концентрация i -го ССС в пересчете на серу, вычисленная по формуле (11), мкг/см³;

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

Y_r^S - концентрация ССС, коэффициент чувствительности которого принят за единицу, мкг/см³;

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/см³, вычисляют по формуле

$$Y_i^s = \frac{Y_i \cdot 32,06 \cdot n_s}{M_i}, \quad (11)$$

где Y_i – массовая концентрация серосодержащего соединения в растворе, приготовленном по 8.2.4, мкг/см³;

M_i – молярная масса i -го ССС, г/моль;

n_s – число атомов серы в молекуле ССС.

Относительный фактор отклика R_{fi} для каждого серосодержащего соединения не должен отличаться от единицы более чем на $\pm 10 \%$.

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 см³ помещают 50 см³ смеси толуола с изооктаном (объемное соотношение 1:10) и взвешивают. Затем в колбу с помощью шприца или микропипетки вносят от 200 до 300 мм³ 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_{cm} , мкг/см³, в исходном растворе вычисляют по формуле

$$Y_{cm} = \frac{m_{cm} \cdot 10^6 \cdot 32,06}{V \cdot M_i}, \quad (12)$$

где m_{cm} - масса внутреннего стандарта, г;

32,06 – атомная масса серы, г;

V - объем смеси толуола с изооктаном, см³;

M_i – молярная масса внутреннего стандарта, г.

10^6 - коэффициент пересчета граммов в микрограммы;

8.3.4 Стекланный сосуд с крышкой, содержащей прокладку из силиконовой резины, взвешивают. Вносят в стекланный сосуд пипеткой примерно 10 см³ пробы, быстро его закрывают и снова взвешивают. Результаты всех взвешиваний записывают в граммах с точностью до четвертого десятичного знака; массу навески анализируемой пробы определяют по разности.

Далее в этот же сосуд через прокладку из силиконовой резины вносят шприцем от 100 до 500 мм³ раствора внутреннего стандарта по 8.3.2. Массу введенного в пробу внутреннего стандарта m_{cm} , мкг, вычисляют по формуле

$$m_{cm} = Y_{cm} \cdot V_{cm}, \quad (13)$$

где Y_{cm} – массовая концентрация внутреннего стандарта в пересчете на серу, мкг/см³, вычисленная по формуле (11);

V_{cm} – объем раствора внутреннего стандарта в смеси толуола с изооктаном, см³.

8.3.5 Содержимое сосуда энергично перемешивают в течение 1 мин. Вводят в испаритель хроматографа 0,2-1,0 мм³ смеси анализируемого продукта с внутренним стандартом и хроматографируют при условиях по 8.2.1 (см. таблицу 4). Типовые времена удерживания для наиболее распространенных ССС приведены в таблице 5. Типовая хроматограмма приведена на рисунке 4.

П р и м е ч а н и я

1 Для большинства проб оптимальная концентрация внутреннего стандарта составляет от 1 до 50 мг/кг (в пересчете на серу).

2 Вводимые в хроматограф количества ССС пробы и внутреннего стандарта не должны вызывать перегрузку детектора (при этом на хроматограмме форма пиков искажается, например, появляются пики с плоской вершиной).

Таблица 5 - Типичные времена удерживания для наиболее распространенных ССС (условия проведения газохроматографического анализа приведены в таблице 4; начальная температура колонки 35 °С)

Наименование компонента	Время удерживания, мин
Сероводород	1,27
Серооксид углерода	1,44
Метилмеркаптан	2,63
Этилмеркаптан	4,53
Диметилсульфид	4,99
Сероуглерод	5,61
<i>и</i> -Пропилмеркаптан	6,06
2-Метил-2-пропилмеркаптан	7,11
<i>н</i> -Пропилмеркаптан	7,62
Метилэтилсульфид	7,76
1-Метил-1-пропилмеркаптан	9,3
Тиофен	9,5
2-Метил-1-пропилмеркаптан	9,68
Диэтилсульфид	10,25
<i>н</i> -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

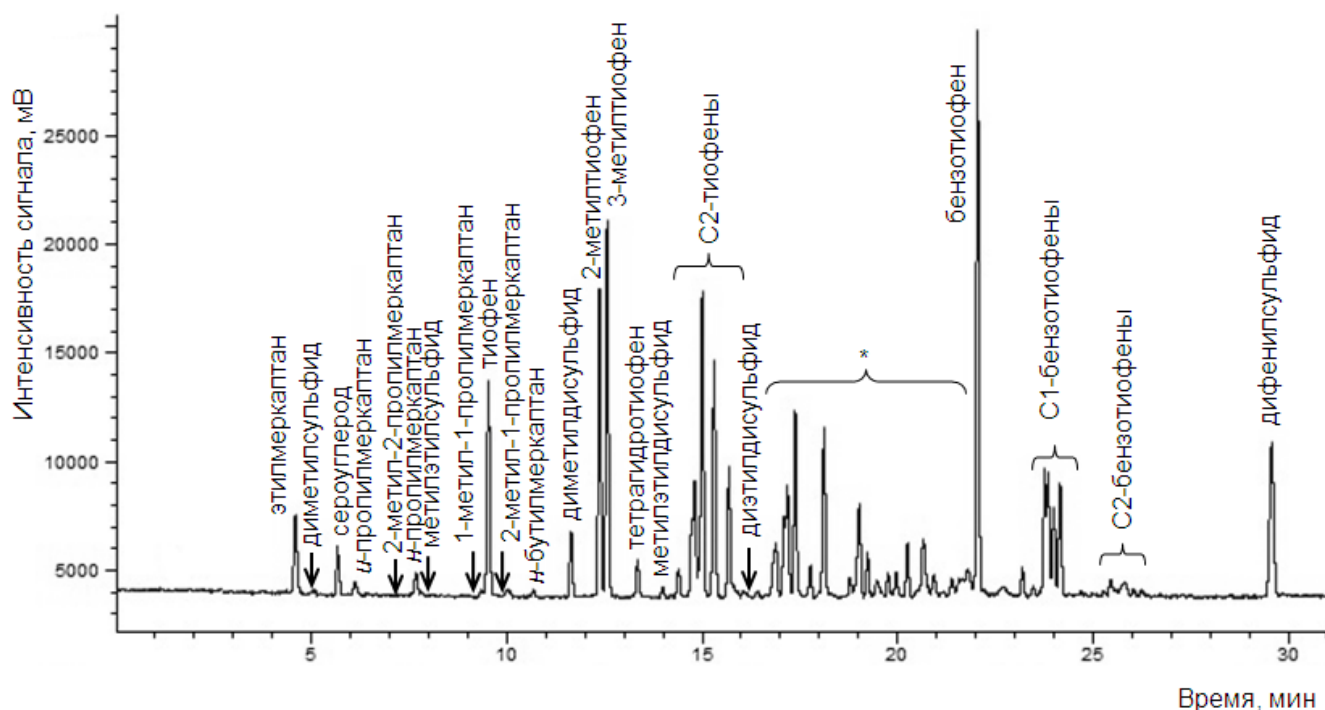


Рисунок 4 - Типовая хроматограмма пробы дистиллята с использованием капиллярной колонки Optima-5 (неидентифицированные компоненты обозначены звездочкой)

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 (12);

m_{np} - 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 общей серы в пробе $X_{\Sigma S}$, %, вычисляют суммированием содержания серы во всех ССС (идентифицированных и неидентифицированных) по формуле

$$X_{\Sigma S} = \sum X_{iS} , \quad (15)$$

где X_{iS} – массовая доля индивидуальных ССС (в пересчете на серу) в пробе.

П р и м е ч а н и е -- В данном методе анализа не ставится цель идентифицировать все индивидуальные ССС, однако линейный и эквимольный отклик ХЛД на серу позволяет определять содержание как известных, так и неидентифицированных ССС. Хотя на основе данных по содержаниям индивидуальных ССС может быть рассчитана массовая доля общей серы в пробе, данный метод анализа не является предпочтительным для определения этого параметра.

8.4.5 Массовую долю индивидуальных ССС в дистиллятах, X_{iCCC} , %, вычисляют по формуле

$$X_{iCCC} = \frac{X_{iS} \cdot M_i}{n_S \cdot 32,06} , \quad (16)$$

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

M_i – молярная масса ССС, г;

32,06 – атомная масса серы, г;

n_S – 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.

Т а б л и ц а 6 - Метрологические характеристики результатов определения массовой доли индивидуальных ССС, %, в дистиллятах

Диапазон измерений массовой доли серосодержащих соединений в дистиллятах X , %	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm \delta$, %, при $P = 0,95$	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Предел повторяемости, r , % отн., $P = 0,95$, $n=2$
От 0,00010 до 0,0010 включ.	38	5,2	19	14
Св. 0,0010 до 0,020 включ	29	4,5	14	12

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

$$\frac{2 \cdot |X_{iCC_1} - X_{iCC_2}| \cdot 100}{(X_{iCC_1} + X_{iCC_2})} \leq r, \quad (17)$$

где X_{iCC_1}, X_{iCC_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 (17) 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

$$\frac{3 \cdot |X_{iCC_{\max}} - X_{iCC_{\min}}| \cdot 100}{(X_{iCC_1} + X_{iCC_2} + X_{iCC_3})} \leq CR_{0,95}, \quad (18)$$

где $X_{iCC_{\max}}, X_{iCC_{\min}}$ – 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

$$CR_{0,95} = f(n) \cdot \sigma_r. \quad (19)$$

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 (18) 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 $\bar{X}_{iCC} \pm 0,01 \cdot \delta_i \cdot \bar{X}_{iCC}$ (массовая доля i -го ССС в пробе дистиллята, %, при $P = 0,95$), где $\bar{X}_{iCC}$ – 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 промежуточной прецизионности (см. 6.2.3) и показателя правильности (см. 6.2.4). Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта в соответствии с ГОСТ Р 50779.42 или другим способом в соответствии с [10].

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.

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] | ТУ 3742-004-53373468-2006 | Натекатель Н-12. Технические условия |
| [4] | ТУ 0271-135-31323949-2005 | Гелий газообразный (сжатый). Технические условия |
| [5] | ТУ 301-07-27-91 | Водород газообразный высокой чистоты. Технические условия |
| [6] | ТУ 6-09-5446-89 | Кадмий ацетат 2-водный (кадмий уксуснокислый) чистый для анализа, чистый |
| [7] | ТУ 6-09-3375-78 | Гексан «чистый» |
| [8] | АСТМ Д 4052–96 | Стандартный метод определения плотности и относительной плотности жидкостей цифровым плотномером (Standard test method for density and relative density of liquids by digital density meter) |
| | АСТМ D 4052–96 | |
| [9] | АСТМ Д 5002–99 | 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) |
| | АСТМ D 5002–99 | |
| [10] | Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76-2004 | Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа |

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

Председатель ТК-52

Н.Ф. Столяр

Заместитель начальника Департамента маркетинга, переработки газа и жидких углеводородов - начальник Управления по развитию газоперерабатывающих и газохимических производств ОАО «Газпром»

И.П. Афанасьев

Общество с ограниченной ответственностью «Научно- исследовательский институт природных газов и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ»
(ООО «Газпром ВНИИГАЗ»)

наименование предприятия-разработчика стандарта

Руководитель разработки,
начальник химико-аналитической лаборатории ООО «Газпром ВНИИГАЗ»,
д-р хим. наук

А.Б. Волынский

Ведущий научный сотрудник
ООО «Газпром ВНИИГАЗ»,
д-р. техн. наук

С.А. Арыстанбекова

Младший научный сотрудник
ООО «Газпром ВНИИГАЗ»,
канд. техн. наук

М.С. Лапина

Младший научный сотрудник
ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

Е.А. Мазепа