МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

**ГОСТ
35228—
2024**

ГАЗЫ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ СЖИЖЕННЫЕ

Определение серосодержащих соединений методом газовой хроматографии

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2025

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Непубличным акционерным обществом «Волжский научно-исследовательский институт углеводородного сырья» (АО «ВНИИУС»)

2 ВНЕСЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 52 «Природный и сжиженные газы»

3 Принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 29 ноября 2024 г. № 179-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	ЗАО «Национальный орган по стандартизации и метрологии» Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Узбекистан	UZ	Узбекское агентство по техническому регулированию

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

5 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 12 декабря 2024 г. № 1881-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 35228—2024 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 марта 2025 г. с правом досрочного применения

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© Оформление. ФГБУ «Институт стандартизации», 2025

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, определения, сокращения и обозначения 2
4 Показатели точности измерений 3
5 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам и реактивам 4
6 Метод измерений 5
7 Требования безопасности и охраны окружающей среды 5
8 Требования к квалификации исполнителей 6
9 Требования к условиям выполнения измерений 6
9.1 Общие условия выполнения хроматографических измерений 6
9.2 Условия выполнения хроматографического анализа 6
10 Подготовка к выполнению измерений 6
10.1 Установка хроматографических колонок 7
10.2 Регенерация хроматографических колонок 7
10.3 Монтаж и подготовка аппаратуры 7
10.4 Настройка рабочего режима хроматографа 7
10.5 Ввод пробы 7
10.6 Определение градуировочных характеристик хроматографа 8
11 Отбор и хранение проб 11
12 Выполнение измерений 11
13 Обработка результатов 12
14 Вычисление значения массовой доли сероводорода, меркаптановой и общей серы 13
15 Оформление результатов измерений 17
16 Контроль точности результатов измерений 18
Приложение А (обязательное) Требования к метрологическим характеристикам средств градуировки хроматографа 19
Приложение Б (справочное) Примеры задания условий работы хроматографической системы при проведении измерений, типовые хроматограммы, ориентировочные характеристики удерживания серосодержащих компонентов и углеводородов 20
Приложение В (рекомендуемое) Принципиальная схема процесса регазификации сжиженного углеводородного газа 26
Приложение Г (обязательное) Формулы пересчета 27
Библиография 28

Введение

В основу настоящего стандарта положена аттестованная методика измерения «Газы углеводородные сжиженные. Определение серосодержащих соединений методом газовой хроматографии. Методика (метод) измерений», свидетельство об аттестации № RA.RU.313391/7506-24 от 24 сентября 2024 г., внесенная в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений Российской Федерации (регистрационный номер ФР.1.31.2024.49586).

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

ГАЗЫ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ СЖИЖЕННЫЕ

Определение серосодержащих соединений методом газовой хроматографии

Liquefied hydrocarbon gases. Determination of sulfur-containing compounds by gas chromatography

Дата введения — 2025—03—01
с правом досрочного применения

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методику измерений молярной доли индивидуальных серосодержащих соединений (компонентов) хроматографическим методом в диапазонах, указанных в таблице 1, и распространяется на сжиженные углеводородные газы, получаемые при переработке нефти, газового конденсата, попутного нефтяного и природного газов.

Вычисление значения массовой доли сероводорода, меркаптановой и общей серы проводят по результатам измерения молярной доли индивидуальных серосодержащих компонентов и углеводородного состава сжиженного газа.

Методика измерений предназначена для применения в аналитических (испытательных) лабораториях при контроле качества сжиженных углеводородных газов.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 12.1.004 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

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

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

ГОСТ 12.1.018 Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие требования

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

ГОСТ 12.4.009 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 12.4.021 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 13861 Редукторы для газопламенной обработки. Общие технические условия

ГОСТ 14921 Газы углеводородные сжиженные. Методы отбора проб

ГОСТ 17433 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности

ГОСТ 17567—81 Хроматография газовая. Термины и определения

Издание официальное

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

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

ГОСТ 28656—2019 Газы углеводородные сжиженные. Расчетный метод определения плотности и давления насыщенных паров

ГОСТ ISO 4257 Газы углеводородные сжиженные. Метод отбора проб

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (www.easc.by) или по указателям национальных стандартов, издаваемым в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих органов по стандартизации. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины, определения, сокращения и обозначения

3.1 В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1.1 **сжиженные углеводородные газы;** СУГ: Смесь углеводородов (пропана, пропилена, бутанов, бутиленов и бутадиенов с присутствием метана, этана, этилена и/или пентанов, пентенов), преобразованная в жидкое состояние.

3.1.2 **предел обнаружения:** Наименьшее значение молярной доли компонента, которое может быть количественно определено с помощью используемой методики измерений с установленными значениями показателей точности.

3.1.3 **предел детектирования:** Минимальное количество анализируемого вещества, которое может быть зарегистрировано при помощи данного детектора.

3.1.4 **регазификация или испарение:** Процесс преобразования сжиженного углеводородного газа из жидкого состояния в газообразное.

3.2 В настоящем стандарте использованы следующие сокращения и обозначения:

СО — стандартный образец утвержденного типа;

МИ — методика измерений;

ПФД — пламенно-фотометрический детектор;

ПФДМС — полифенилдиметилсилоксан;

ПДМС — полидиметилсилоксан;

РПС — регулируемое пневмосопротивление, вентиль тонкой регулировки расхода газа;

СИ — средство измерений;

ХЛД-S — хемилюминесцентный детектор серы;

x_i^{Γ} — молярная доля *i*-го серосодержащего компонента в стандартном образце, %;

x_i — молярная доля *i*-го серосодержащего компонента в сжиженном углеводородном газе, %;

$\overline{x}_i$ — среднее арифметическое значение молярной доли *i*-го серосодержащего компонента в сжиженном углеводородном газе, %;

w_i — массовая доля *i*-го компонента в сжиженном углеводородном газе, %;

w_{is} — массовая доля серы *i*-го серосодержащего компонента в сжиженном углеводородном газе, %;

w_{sRSH} — массовая доля меркаптановой серы, %;

w_s — массовая доля общей серы, %.

Примечание — Не приведенные в 3.2 обозначения указаны в тексте настоящего стандарта.

4 Показатели точности измерений

Диапазоны измерений и значения абсолютной расширенной неопределенности измерений молярной доли индивидуальных серосодержащих компонентов $U(\overline{x}_i)$ в анализируемой пробе СУГ при коэффициенте охвата $к$, равном 2, приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Метрологические характеристики МИ

Наименование компонента	Диапазон измерения молярной доли x_i, %	Абсолютная расширенная неопределенность (при $к$ = 2) $U(\overline{x}_i)$, %
Сероводород	От 0,0001 до 0,0010 включ. Св. 0,0010 до 0,0030 включ. Св. 0,0030 до 0,0100 включ.	0,3500 $\overline{x}_i$ + 0,00003 0,3360 $\overline{x}_i$ + 0,00004 0,1820 $\overline{x}_i$ + 0,0005
Карбонилсульфид	От 0,0001 до 0,0010 включ. Св. 0,0010 до 0,0030 включ. Св. 0,0030 до 0,0100 включ.	0,3358 $\overline{x}_i$ + 0,00003 0,3052 $\overline{x}_i$ + 0,00006 0,1657 $\overline{x}_i$ + 0,0005
Дисульфид углерода	От 0,0001 до 0,0010 включ. Св. 0,0010 до 0,0030 включ. Св. 0,0030 до 0,0100 включ.	0,3733 $\overline{x}_i$ + 0,00002 0,2141 $\overline{x}_i$ + 0,00018 0,1907 $\overline{x}_i$ + 0,0003
Метантиол (метилмеркаптан)	От 0,0001 до 0,0010 включ. Св. 0,0010 до 0,0030 включ. Св. 0,0030 до 0,0100 включ.	0,3733 $\overline{x}_i$ + 0,00002 0,2956 $\overline{x}_i$ + 0,00010 0,1857 $\overline{x}_i$ + 0,0004
Этантиол (этилмеркаптан)	От 0,0001 до 0,0010 включ. Св. 0,0010 до 0,0030 включ. Св. 0,0030 до 0,0100 включ.	0,3733 $\overline{x}_i$ + 0,00002 0,2956 $\overline{x}_i$ + 0,00010 0,1857 $\overline{x}_i$ + 0,0004
1-Пропантиол (пропилмеркаптан) 2-Пропантиол (*изо*-Пропилмеркаптан)	От 0,0001 до 0,0010 включ. Св. 0,0010 до 0,0030 включ. Св. 0,0030 до 0,0100 включ	0,3733 $\overline{x}_i$ + 0,00002 0,2956 $\overline{x}_i$ + 0,00010 0,1857 $\overline{x}_i$ + 0,0004
1-Бутантиол (бутилмеркаптан) 2-Метил-2-Пропантиол (*трет*-Бутилмеркаптан) 2-Метил-1-Пропантиол (*изо*-Бутилмеркаптан) 2-Бутантиол (*втор*-Бутилмеркаптан)	От 0,0001 до 0,0010 включ. Св. 0,0010 до 0,0030 включ. Св. 0,0030 до 0,0100 включ.	0,3733 $\overline{x}_i$ + 0,00002 0,2956 $\overline{x}_i$ + 0,00010 0,1857 $\overline{x}_i$ + 0,0004
Тиапропан (диметилсульфид) Тиабутан-2 (метилэтилсульфид) Тиапентан-3 (диэтилсульфид)	От 0,0001 до 0,0010 включ. Св. 0,0010 до 0,0030 включ. Св. 0,0030 до 0,0100 включ.	0,357 $\overline{x}_i$ + 0,00001 0,2149 $\overline{x}_i$ + 0,00015 0,2338 $\overline{x}_i$ + 0,0001
Тиофен Тетрагидротиофен (тиациклопентан) 2-Этилтиофен 2,5-Диметилтиофен	От 0,0001 до 0,0010 включ. Св. 0,0010 до 0,0030 включ. Св. 0,0030 до 0,0100 включ.	0,3080 $\overline{x}_i$ + 0,00003 0,2304 $\overline{x}_i$ + 0,00011 0,2240 $\overline{x}_i$ + 0,0001
Дитиабутан-2,3 (диметилдисульфид) Дитиапентан-2,3 (метилэтилдисульфид) Дитиагексан-3,4 (диэтилдисульфид)	От 0,0001 до 0,0010 включ. Св. 0,0010 до 0,0030 включ. Св. 0,0030 до 0,0100 включ.	0,4200 $\overline{x}_i$ + 0,00001 0,1994 $\overline{x}_i$ + 0,00023 0,1890 $\overline{x}_i$ + 0,0003

Перечень серосодержащих компонентов, подлежащих определению, устанавливают на основании имеющихся статистических данных или предварительного расширенного анализа.

5 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам и реактивам

5.1 Основные средства измерений

5.1.1 Хроматографы газовые лабораторные, оснащенные:

а) одной или двумя независимыми аналитическими линиями с ПФД с пределами детектирования по сере не более $4 \cdot 10^{-12}$ г серы/с либо другими сероселективными детекторами (в том числе с линейной градуировочной характеристикой), с пределами детектирования по сере не более указанного;

б) колонкой капиллярной кварцевой или комбинацией колонок, обеспечивающими удовлетворительное разделение компонентов анализируемой пробы при условиях выполнения измерений;

в) термостатом колонок, обеспечивающим программируемое регулирование скорости подъема температуры и/или поддержание заданной температуры во всем диапазоне рабочих температур;

г) программным обеспечением, выполняющим функции управления хроматографом и обработки хроматографических данных, предусматривающим автоматизированную и/или ручную обработку хроматограмм, позволяющим получать графическое изображение хроматограммы, идентификацию пиков, определение выходного сигнала хроматографического пика в единицах счета, расчет результатов анализа методом абсолютной градуировки, а также представление и хранение данных;

д) электронными или механическими средствами поддержания скорости и давления потоков газа-носителя, водорода, кислорода и воздуха, обеспечивающими получение стабильных характеристик удерживания и выходного сигнала определяемых компонентов;

е) системой ввода пробы. Основным требованием к системе ввода пробы анализируемого образца является обеспечение автоматического или неавтоматического воспроизводимого дозирования СУГ (в случае применения комбинации колонок — предпочтительно на две аналитические линии одновременно) при требуемой чувствительности аналитической системы для обнаружения минимального содержания серосодержащего компонента согласно таблице 1.

В зависимости от выбранного способа ввода пробы СУГ комплектация прибора может иметь систему дозирования образца в жидкостном или регазифицированном состоянии.

Система дозирования образца СУГ в жидкостном состоянии состоит из кран-дозатора для сжиженного газа из коррозионно-стойкого материала и РПС для регулировки потока пробы на выходе из кран-дозаторов.

Система ввода пробы в регазифицированном состоянии включает термостатируемый газовый кран-дозатор и обогреваемую линию подачи газовой пробы в кран-дозатор, или испаритель и газовый шприц. Обе системы дозирования регазифицированного образца включают РПС с гайкой для регулировки потока пробы при отборе из баллона или пробоотборника. При дозировании пробы регазифицированного образца шприцем к РПС подсоединяют тройник, один конец которого герметизирован накидной гайкой с мембраной из самоуплотняющейся резины;

Примечание — Ввод пробы СУГ в жидкостном состоянии является предпочтительным.

ж) испарителем потока сжиженных газов с обогреваемой зоной испарения (при необходимости);

и) системой захолаживания термостата любого типа (при необходимости);

к) в зависимости от решаемой задачи аналитическая линия может быть оборудована обратной продувкой испарителя или предколонкой с переключением потока газа-носителя с прямого на обратное направление.

5.1.2 Средства градуировки

СО состава серосодержащих соединений утвержденного типа на основе СУГ (жидкостные стандартные образцы) или газовые стандартные образцы, обеспечивающие градуировку, проверку градуировки хроматографа и контроль точности в диапазоне молярной доли индивидуальных серосодержащих компонентов, приведенном в таблице 1.

Требования к метрологическим характеристикам средств градуировки приведены в приложении А.

Примечание — Номенклатура серосодержащих компонентов в стандартном образце должна соответствовать номенклатуре серосодержащих компонентов, подлежащих контролю.

5.2 Вспомогательные средства измерений, устройства:

- СИ параметров окружающей среды (температура, давление, влажность) с диапазонами измерений, соответствующими ГОСТ 26703 и/или руководству по эксплуатации оборудования;

- СИ расхода градуировочного и анализируемого газа с пределами допускаемой основной погрешности не более ±4 % от верхнего предела измерения или встроенный электронный измеритель расхода газа;

- вентиль тонкой регулировки расхода газа или регулятор давления с продувочным вентилем для регулировки потока газовой пробы из баллона или пробоотборника под давлением;

- фильтр для улавливания твердых частиц (механических примесей) размером более 7 мкм;

- пробоотборники по ГОСТ 14921, ГОСТ ISO 4257. Вместимость пробоотборника зависит от количества продукта, необходимого для измерения конкретного показателя (или показателей) качества;

- редуктор баллонный по ГОСТ 13861;

- шкаф сушильный или термостат, обеспечивающие нагревание до температуры не менее 70 °С;

- нагревательный кожух для пробоотборника или баллона;

- насос вакуумный, обеспечивающий вакуум 0,013 кПа (0,1 мм рт. ст.);

- мановакуумметр, обеспечивающий измерение вакуума 0,013 кПа (0,1 мм рт. ст.);

- шприц газовый с фторопластовым поршнем вместимостью от 0,1 до 1 $см^3$ (от 100 до 1000 $мм^3$);

- склянка СН-1—100 или СН-1—200 по ГОСТ 25336.

5.3 Реактивы и материалы:

- гелий газообразный (сжатый) с объемной долей основного компонента не менее 99,995 %;

- азот газообразный с объемной долей основного компонента не менее 99,996 %;

- водород газообразный с объемной долей основного компонента не менее 99,99 %;

- воздух сжатый класса 0 или 1 по ГОСТ 17433;

- кислород газообразный с объемной долей основного компонента не менее 99,5 %;

- калия гидроксид.

Примечания

1 Допускается использование других средств измерений и вспомогательных устройств аналогичного назначения, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным, а также материалов и реактивов, не оказывающих негативного влияния на точность проводимых измерений.

2 Допускается использовать генераторы водорода, азота, кислорода и компрессор воздуха для хроматографа, обеспечивающие подачу чистых газов с характеристиками, указанными в 5.3.

3 Все газовые линии, а также части основного и вспомогательного оборудования, контактирующие с компонентами СУГ и СО, должны быть изготовлены из коррозионно-стойких, инертных по отношению к компонентам газа материалов.

4 СИ, применяемые для определения серосодержащих компонентов в СУГ, должны соответствовать требованиям нормативных правовых актов, законов стран — участников Соглашения [1].

6 Метод измерений

6.1 Измерение молярной доли индивидуальных серосодержащих компонентов в пробе СУГ выполняют газохроматографическим методом, основанным на разделении компонентов и последующем детектировании их детектором, соответствующим требованиям, указанным в 5.1.1.

6.2 Градуировку хроматографов проводят методом абсолютной градуировки с использованием стандартных образцов с метрологическими характеристиками, приведенными в приложении А.

6.3 Вычисление значения массовой доли сероводорода, меркаптановой и общей серы проводят по результатам измерения молярной доли индивидуальных серосодержащих компонентов и углеводородного состава сжиженного газа.

7 Требования безопасности и охраны окружающей среды

7.1 Средства измерений следует использовать в соответствии с требованиями эксплуатационной документации.

7.2 При работе с газами и газовыми смесями в баллонах под давлением следует руководствоваться нормативными правовыми актами стран — участников Соглашения [1].

7.3 Помещение лаборатории, в котором проводят работы, должно быть оснащено приточно-вытяжной вентиляцией, в соответствии с требованиями ГОСТ 12.4.021.

7.4 При выполнении измерений следует соблюдать требования безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.004, ГОСТ 12.1.018.

7.5 По токсикологической характеристике серосодержащие соединения, входящие в состав СУГ, согласно ГОСТ 12.1.007 относятся к веществам 2-го и 3-го классов опасности. Содержание химических веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать санитарно-гигиенические нормативы для химических веществ, установленные в ГОСТ 12.1.005, или указанные в нормативных актах стран — участников Соглашения [1].

7.6 Общие правила по пожаровзрывобезопасности, меры предупреждения, средства защиты работающих от воздействия СУГ, требования к их личной гигиене, оборудованию и к помещениям регламентированы системой стандартов безопасности труда, утвержденных в установленном порядке.

7.7 При выполнении измерений на хроматографах следует соблюдать требования электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.030.

7.8 Места проведения работ должны быть оборудованы первичными средствами пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

7.9 При проведении работ с СУГ должны быть выполнены общие требования охраны окружающей среды (см. [2]).

8 Требования к квалификации исполнителей

К выполнению измерений и обработке результатов допускаются лица, ознакомившиеся с руководством по эксплуатации применяемых СИ и с настоящим стандартом, владеющие техникой газохроматографического анализа и процедурами обработки результатов.

9 Требования к условиям выполнения измерений

9.1 Общие условия выполнения хроматографических измерений

9.1.1 При выполнении хроматографических измерений необходимо соблюдать условия, указанные в руководстве по эксплуатации хроматографа, вспомогательных СИ и применяемых стандартных образцов.

9.1.2 Основные и вспомогательные СИ используют в соответствии с требованиями руководства по эксплуатации и безопасности их применения.

9.1.3 Диапазоны измерений применяемых вспомогательных СИ (термометра, барометра, гигрометра) должны соответствовать диапазонам измерений контролируемых параметров окружающей среды.

9.2 Условия выполнения хроматографического анализа

9.2.1 При выполнении измерений допускается использовать различные аналитические системы, обеспечивающие соблюдение требований 5.1.1.

9.2.2 Применяемая аналитическая система должна обеспечить степень полноты газохроматографического разделения серосодержащих компонентов в пробе СУГ не менее 0,5 и отделение их от углеводородных компонентов. Степень полноты разделения вычисляют по ГОСТ 17567—81 (термин 42).

9.2.3 В таблицах Б.1 и Б.3 приведены примеры аналитических систем и рекомендуемые условия проведения измерений индивидуальных серосодержащих компонентов в пробе СУГ.

Допускается выполнять измерения при других условиях с использованием других колонок. В зависимости от применяемой аналитической системы условия измерений оптимизируют для обеспечения разделения компонентов не хуже, чем на типовых хроматограммах, приведенных в приложении Б, удовлетворяющих условию 9.2.2.

10 Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

- установку хроматографических колонок (в случае, если монтаж хроматографических колонок не проведен предприятием-изготовителем);
- регенерацию (кондиционирование) хроматографических колонок;
- монтаж и подготовку аппаратуры;
- настройку рабочего режима хроматографа;
- определение градуировочных характеристик хроматографа.

10.1 Установка хроматографических колонок

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

Установку и замену хроматографической колонки проводят в соответствии с указаниями, приведенными в руководстве по эксплуатации хроматографа.

10.2 Регенерация хроматографических колонок

10.2.1 Регенерацию колонок проводят:

- при снижении соотношения сигнал/шум менее 5 для компонентов с молярной долей, соответствующей нижней границе диапазона измерений;
- при ухудшении в процессе эксплуатации разделительных характеристик хроматографических колонок, при котором разделение пиков превышает норматив (см. раздел 9);
- при изменении в процессе эксплуатации времени удерживания компонентов более границ временных окон, установленных в программе сбора и обработки хроматографических данных;
- в соответствии с графиком и регламентом технического обслуживания оборудования;
- с периодичностью, определенной в соответствии с рекомендациями производителя.

Примечание — Уровень шумов нулевой линии, разделительных характеристик хроматографических колонок и времени удерживания компонентов следует контролировать в соответствии с планом внутреннего лабораторного контроля или технического обслуживания оборудования.

10.2.2 Регенерацию хроматографических колонок проводят в соответствии с инструкцией предприятия-изготовителя.

Если при регенерации разделительные характеристики колонки не восстанавливаются, следует ее заменить.

Примечание — Рекомендуется применять хроматографические колонки, на которые предприятием-изготовителем (или поставщиком) представлена информация о составе колонки (материалы, размеры), максимальной рабочей температуре, условиях регенерации (кондиционирования), а также типовая хроматограмма объекта исследования с описанием рабочего режима.

10.3 Монтаж и подготовка аппаратуры

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

С целью предохранения кран-дозатора от повреждений на линии подачи газов устанавливают фильтр для улавливания механических примесей.

10.4 Настройка рабочего режима хроматографа

10.4.1 Настройку хроматографа проводят согласно эксплуатационной документации на хроматограф с учетом требований аналитической задачи, конкретного состава серосодержащих и углеводородных компонентов СУГ.

10.4.2 После проведения ремонта или технического обслуживания, в том числе замены программного обеспечения комплекса, а также замены хроматографической колонки, настройку хроматографа должны осуществлять специалисты предприятия или сервис-инженеры.

Примечание — Перед выполнением измерений рекомендуется проводить контрольное («холостое») измерение при соблюдении условий измерений по 9.2. Данная процедура позволит получить информацию о работе оборудования, проконтролировать возможное наличие (накопление) в аналитической системе остаточных нелетучих компонентов от предыдущих проб или из газа-носителя, минимизировать дрейф сигнала детектора вследствие программирования температуры колонки в ходе анализа.

10.5 Ввод пробы

10.5.1 Ввод жидкостного стандартного образца и пробы сжиженного углеводородного газа

Пробу жидкостного стандартного образца и СУГ вводят в хроматограф кран-дозатором сжиженных газов, установив на выходной линии дозатора РПС. Выход РПС соединяют со сбросной линией. Осторожно приоткрывают вентиль РПС, вентиль баллона с сифонным устройством или пробоотборника. Плавно регулируя вентиль РПС, продувают дозирующую систему от 15 до 20 с. Закрывают вентиль РПС, визуально контролируют однофазность СУГ (отсутствие пузырьков во фторопластовом трубопро-

воде на входе и выходе из кран-дозатора или по индикаторной трубке в кран-дозаторе), вводят образец в хроматограф и закрывают вентиль баллона или пробоотборника.

Примечания

1 При выполнении измерений с использованием пробоотборника поршневого типа (постоянного давления/переменного объема) или баллона с сифонным устройством ввод пробы осуществляют в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

2 Наличие пузырьков в пробоотборной линии может быть вызвано недостаточным давлением насыщенных паров образца (регазификацией сжиженного газа), что ведет к невоспроизводимым (недостоверным) результатам. При появлении пузырьков в пробоотборной линии необходимо создать избыточное давление в баллоне или пробоотборнике при помощи инертного газа (гелия, азота) в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации к пробоотборнику или баллону.

3 При вводе пробы в хроматограф кран-дозатором проверяют пробоотборную линию прибора на герметичность, чтобы исключить неконтролируемые потери пробы.

10.5.2 Ввод газового стандартного образца и пробы регазифицированного сжиженного углеводородного газа

Градуировка прибора газовым стандартным образцом и ввод пробы регазифицированного СУГ предусматривает два варианта ввода: газовым кран-дозатором с фиксированной дозой через обогреваемую линию подачи газовой пробы в кран-дозатор и газонепроницаемым шприцем через испаритель.

10.5.2.1 Ввод газового образца кран-дозатором

С целью ограничения и регулирования потока, перед выполнением измерений на баллон с градуировочным газом (пробоотборник) через гайку устанавливают РПС и подключают к входу кран-дозатора, к выходу кран-дозатора — барботер (склянку Дрекселя или подобную емкость), на треть объема заполненный поглотительным водным раствором гидроксида калия с массовой концентрацией от 20 до 50 г/дм^3. Выход барботера или выход кран-дозатора без барботера соединяют со сбросной линией. Открывают вентиль баллона с градуировочным образцом или пробоотборника, используя РПС, устанавливают требуемый расход газа через кран-дозатор и продувают дозирующую систему. Продувку дозирующей системы (для исключения эффекта памяти аналитической системы или попадания воздуха) проводят не менее чем 20-кратным объемом дозирующих петель кран-дозатора и подводящих трубок (от 1 до 2 мин при ориентировочном расходе градуировочного газа от 20 до 30 см^3/мин, контролируемом с помощью расходомера на выходе из кран-дозатора или встроенным электронным измерителем расхода).

После продувки дозирующей системы вентиль баллона (пробоотборника) закрывают, выравнивают давление газа в петле кран-дозатора до атмосферного (определяют по прекращению выделения пузырьков в барботере) и переводят кран-дозатор в положение «анализ». Барботер отсоединяют, чтобы раствор не попал в хроматограф.

10.5.2.2 Ввод газового образца шприцем

К РПС, установленному через гайку на баллон с градуировочным газом (пробоотборник), подсоединяют тройник, один конец которого герметизирован накидной гайкой с мембраной из самоуплотняющейся резины, а другой подсоединен к барботеру или сбросной линии, и проводят продувку пробоотборной системы по 10.5.2.1. Газонепроницаемым шприцем отбирают определенный объем градуировочного газа, прокалывая мембрану тройника, закрывают вентиль баллона и вводят в испаритель хроматографа.

После проведения измерений шприц вакуумируют или продувают инертным газом.

Примечание — При вводе пробы через испаритель потока сжиженного газа ввод жидкостной и газовой пробы осуществляют в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

10.6 Определение градуировочных характеристик хроматографа

10.6.1 Для получения градуировочных характеристик хроматографа применяют стандартные образцы, указанные в 5.1.2, соответствующие требованиям приложения А.

Ввод градуировочной смеси осуществляют по 10.5 при условиях, указанных в 9.2.

10.6.2 Градуировка хроматографа с ПФД

При использовании детекторов с нелинейной градуировочной характеристикой (ПФД) градуировку хроматографа проводят по двум точкам, соответствующим 20 % (x^{Γ}_{i1}) и 80 % (x^{Γ}_{i2}) от верхнего предела рабочего диапазона измерений.

Поочередно на вход хроматографа подают газовые смеси с молярной долей ($x_{i1}^{г}$) и ($x_{i2}^{г}$). Каждую смесь вводят не менее трех раз.

Для проверки приемлемости полученных значений выходных сигналов A_{i1} и A_{i2} вычисляют значения относительного размаха R_{Ai1} и R_{Ai2} по формулам:

$$R_{Ai1} = \frac{(A_{i1\max} - A_{i1\min})}{\overline{A}_{i1}} \cdot 100; \quad (1)$$

$$R_{Ai2} = \frac{(A_{i2\max} - A_{i2\min})}{\overline{A}_{i2}} \cdot 100, \quad (2)$$

где $A_{i1\max}$, $A_{i1\min}$, $\overline{A}_{i1}$ и $A_{i2\max}$, $A_{i2\min}$, $\overline{A}_{i2}$ — максимальное, минимальное и среднее арифметическое значения выходных сигналов i-го компонента, ед. счета.

Полученные значения R_{Ai1} и R_{Ai2} в процентах не должны превышать пределов допускаемых значений R'_{Ai1} и R'_{Ai2} в процентах, вычисляемых для каждого i-го серосодержащего компонента по формулам, приведенным в таблице 2.

Таблица 2 — Пределы допускаемого относительного размаха выходных сигналов

Выходной сигнал	R'_{Ai1}, R'_{Ai2}, %
A_{i1}	$R'_{Ai1} = U_0(x_{i1}^{г})$
A_{i2}	$R'_{Ai2} = 0{,}8 \cdot U_0(x_{i2}^{г})$
Примечание — $U_0(x_{i1}^{г})$ и $U_0(x_{i2}^{г})$ — относительная расширенная неопределенность результата измерений, вычисляют для молярной доли i-го компонента $x_{i1}^{г}$ и $x_{i2}^{г}$, равной его молярной доле в градуировочной смеси, %.	

Значение относительной расширенной неопределенности результата измерений $U_0(x_{i1}^{г})$ и $U_0(x_{i2}^{г})$, %, вычисляют по формулам:

$$U_0(x_{i1}^{г}) = \frac{U(x_{i1}^{г})}{x_{i1}^{г}} \cdot 100; \quad (3)$$

$$U_0(x_{i2}^{г}) = \frac{U(x_{i2}^{г})}{x_{i2}^{г}} \cdot 100, \quad (4)$$

где $U(x_{i1}^{г})$ и $U(x_{i2}^{г})$ — расширенная неопределенность результата измерений, вычисляют по формулам, приведенным в таблице 1, для молярной доли i-го компонента $x_{i1}^{г}$ и $x_{i2}^{г}$, равной его молярной доле в градуировочной смеси, %.

Проверку приемлемости градуировки хроматографа проводят вручную или автоматически в соответствии с программным обеспечением.

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

В случае если в серии из шести измерений не получены удовлетворяющие нормативам значения выходных сигналов, измерения прекращают, выясняют причину нестабильности показаний хроматографа, предпринимают мероприятия по ее устранению и проводят градуировку прибора.

За результат определения выходных сигналов $\overline{A}_{i1}$ и $\overline{A}_{i2}$ принимают среднее арифметическое трех последовательно полученных значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости (вычисляют по формулам таблицы 2), вычисленное по формулам:

$$\overline{A}_{i1} = \frac{\sum_{1}^{3} A_{i1}}{3}; \quad (5)$$

$$\overline{A}_{i2} = \frac{\sum_{1}^{3} A_{i2}}{3}. \quad (6)$$

Выходной сигнал ПФД A_i и молярная доля i-го серосодержащего компонента x_i связаны уравнением

$$A_i = k_i \cdot x_i^{n_i}, \quad (7)$$

где k_i и n_i — коэффициенты, вычисляемые для каждого i-го компонента по формулам:

$$k_i = \frac{\overline{A}_{i2}}{x_{i2}^{\Gamma\, n_i}}; \quad (8)$$

$$n_i = \frac{\lg \frac{\overline{A}_{i1}}{\overline{A}_{i2}}}{\lg \frac{x_{i1}^{\Gamma}}{x_{i2}^{\Gamma}}}, \quad (9)$$

где $\overline{A}_{i1}$ и $\overline{A}_{i2}$ — среднее арифметическое значение сигнала детектора от i-го компонента в градуировочных смесях с молярной долей x_{i1}^{Γ} и x_{i2}^{Γ}, ед. счета.

10.6.3 Градуировка хроматографа с детектором с линейной градуировочной зависимостью (ХЛД-S)

При использовании детекторов, имеющих линейную градуировочную характеристику (ХЛД-S), градуировку хроматографа проводят методом абсолютной градуировки по одной точке с применением стандартного образца с молярной долей серосодержащего компонента, соответствующей 0,5—1,2 от верхней границы рабочего диапазона. Градуировочную смесь вводят не менее трех раз.

Примечание — Проверку линейности детектора осуществляет организация — изготовитель хроматографа.

При обработке хроматограмм градуировочной смеси вычисление градуировочных коэффициентов K_i проводят с помощью программного обеспечения автоматически или вручную для каждого i-го компонента по формуле

$$K_i = \frac{x_i^{\Gamma}}{A_i^{\Gamma}}, \quad (10)$$

где x_i^{Γ} — молярная доля i-го серосодержащего компонента в стандартном образце, %;

A_i^{Γ} — значение выходного сигнала i-го компонента, ед. счета.

Для проверки приемлемости полученных значений K_i вычисляют значение относительного размаха градуировочных коэффициентов R_{k_i} по формуле

$$R_{k_i} = \left(\frac{K_i^{\max} - K_i^{\min}}{\overline{K}_i} \right) \cdot 100, \quad (11)$$

где $K_i^{\max}$, $K_i^{\min}$ и $\overline{K}_i$ — максимальное, минимальное и среднее арифметическое значение градуировочного коэффициента по результатам трех последовательных измерений для i-го компонента.

Результат градуировки хроматографа считают приемлемым, если значение относительного размаха R_{k_i} полученных значений K_i не превышает пределов допускаемых значений R'_{k_i}, вычисляемых для каждого i-го компонента, по формуле

$$R'_{k_i} = 0{,}8 \cdot U_0(x_i^{\Gamma}), \quad (12)$$

где $U_0(x_i^{\Gamma})$ — относительная расширенная неопределенность результата измерений, вычисляют для молярной доли i-го компонента x_i^{Γ}, равной его молярной доле в градуировочной смеси, %, по формуле

$$U_0(x_i^г) = \frac{U(x_i^г)}{(x_i^г)} \cdot 100, \quad (13)$$

где $U_0(x_i^г)$ — расширенная неопределенность результата измерений, вычисляют по формулам таблицы 1 для молярной доли i-го компонента $x_i^г$, равной его молярной доле в градуировочной смеси, %.

Проверку приемлемости градуировки хроматографа проводят вручную или автоматически в соответствии с программным обеспечением.

Если по результатам трех измерений не получен результат, удовлетворяющий требованиям норматива на размах, проводят дополнительное измерение и вычисляют размах значений градуировочных коэффициентов по результатам трех последовательно полученных значений.

Если в серии из шести измерений не получено удовлетворяющее нормативам значение градуировочного коэффициента, измерения прекращают, выясняют причины нестабильности показаний хроматографа, предпринимают мероприятия по их устранению и проводят градуировку прибора.

За результат определения градуировочного коэффициента $\overline{K}_i$ принимают среднее арифметическое трех последовательно полученных значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости, вычисленное по формуле

$$\overline{K}_i = \frac{\sum_{1}^{3} K_i}{3}. \quad (14)$$

10.6.4 Градуировочную зависимость проверяют по окончании построения градуировочного графика и в начале проведения серии измерений в день проведения измерений, но не реже одного раза в сутки при непрерывной работе хроматографа, измеряя молярную долю индивидуального серосодержащего компонента одного или более стандартного образца (см. 13.2—13.5).

Вычисляют абсолютное отклонение измеренного значения молярной доли компонента в стандартном образце от паспортного значения. Полученное отклонение не должно превышать значение абсолютной расширенной неопределенности измерений молярной доли компонента, вычисляемое по формуле таблицы 1.

При получении результата за пределами установленной точности выясняют причины неудовлетворительных результатов, после чего проводят градуировку прибора по 10.6.2 или 10.6.3.

Примечания

1 Рабочий диапазон измерения на конкретном предприятии устанавливают на основании накопленных статистических данных, и он может быть уже диапазона измерений по данной методике.

2 При подтверждении стабильности рабочих характеристик хроматографа (когда в течении принятого системой качества предприятия промежутка времени получены удовлетворительные результаты проверки градуировки по 10.6.4) и состава пробы метрологической службой предприятия (или лицом, уполномоченным системой менеджмента качества) может быть принято решение об изменении периодичности проверки градуировки хроматографа, при необходимости согласованное с контрагентом, но не реже одного раза в пять дней.

11 Отбор и хранение проб

Пробы СУГ отбирают и хранят в соответствии с ГОСТ 14921, ГОСТ ISO 4257.

12 Выполнение измерений

12.1 Включают хроматограф согласно прилагаемой к нему инструкции и устанавливают заданный режим выполнения измерений, при этом измерения и градуировку хроматографа следует проводить при одинаковых условиях. После стабилизации нулевой линии приступают к выполнению измерений.

12.2 Жидкостную пробу СУГ вводят в хроматограф кран-дозатором сжиженных газов по 10.5.1.

12.3 Пробу регазифицированного СУГ вводят газовым кран-дозатором или шприцем по 10.5.2.1 и 10.5.2.2.

Принципиальная схема регазификации СУГ приведена на рисунке В.1.

Перед вводом регазифицированной пробы СУГ кран-дозатором пробоотборник с регазифицированной пробой (регазификатор, емкость для регазификации) и РПС термостатируют от 30 до 40 минут

при температуре от 50 °С до 70 °С для полного испарения компонентов пробы. Пробу вводят кран-дозатором через обогреваемую линию подачи газовой пробы.

При использовании шприца для ввода регазифицированной пробы шприц, пробоотборник с регазифицированной пробой (регазификатор, емкость для регазификации) и РПС с тройником термостатируют от 30 до 40 минут при температуре от 50 °С до 70 °С. Объем регазифицированной пробы СУГ должен быть равным объему пробы стандартного образца при проведении градуировки.

12.4 Допускается для регазификации и ввода регазифицированной пробы СУГ применение испарителя потока, предназначенного для автоматического отбора пробы СУГ из пробоотборника или баллона, испарения (регазификации) пробы в нагреваемой зоне, стабилизации давления, подачи пробы по обогреваемой линии к обогреваемому кран-дозатору и продувку инертным газом после анализа.

12.5 Измерение отобранной пробы СУГ следует проводить не позднее чем через 24 ч после отбора.

Примечания

1 Срок хранения пробы в пробоотборнике или баллоне (с учетом времени его транспортирования) до проведения анализа может быть увеличен, если пробоотборник или баллон имеют специальное сульфинертное внутреннее покрытие. При этом в протоколе измерения указывают конкретную дату, время отбора пробы и проведения анализа.

2 Перед выполнением измерений пробоотборник с отобранной пробой выдерживают при комнатной температуре не менее 1 ч, при этом пробоотборники типа ПГО или ПУ по ГОСТ 14921 в вертикальном положении, пробоотборник типа ПГО — выпускным вентилем (штуцером) вверх.

3 При использовании пробоотборников типа ПГО или ПУ ввод пробы осуществляют из нижнего штуцера вертикально расположенного пробоотборника.

4 При появлении пузырьков в пробоотборной линии (при вводе жидкостной пробы СУГ) в пробоотборнике создают избыточное давление при помощи инертного газа (гелия, азота) или отсоединяют пробоотборник и повторно отбирают пробу СУГ.

13 Обработка результатов

13.1 Идентификацию индивидуальных серосодержащих компонентов в измеряемом образце СУГ проводят, сравнивая хроматограмму с полученными при идентичных условиях измерений хроматограммами стандартных образцов, чистых компонентов или с типовыми хроматограммами, приведенными на рисунках Б.1—Б.7, а также по ориентировочным характеристикам удерживания, представленным в таблице Б.2 для аналитической системы с ПФД, указанной в таблице Б.1.

Отклонение от установленных для конкретной аналитической системы характеристик удерживания должно быть не более 10 %. Превышение этого показателя указывает на нарушение процедуры выполнения измерений.

При совпадении характеристик удерживания серосодержащих компонентов с углеводородами последние «гасят» сигнал ПФД. Для выявления «эффекта гашения» и устранения причин плохого разделения в соответствии с 9.2.2 и 10.2 целесообразно применять максимально чувствительный режим ПФД к углеводородам, изменяя соотношения расходов водорода и воздуха, использовать детектор ПФД с ПИ-датчиком (коллекторным электродом, аналогичным используемому в пламенно-ионизационном детекторе), наряду с ПФД применять детектор по теплопроводности или пламенно-ионизационный детектор. Подавление сигнала ПФД может быть вызвано большим содержанием серосодержащих компонентов в пробе и превышением линейного диапазона детектора.

13.2 Молярную долю серосодержащего компонента x_{il}, %, в пробе СУГ при использовании детектора с нелинейной градуировочной зависимостью при l-м вводе пробы вычисляют автоматически с помощью программного обеспечения после завершения анализа или вручную по формулам:

$$\lg x_{il} = \frac{\lg A_{il} - \lg k_i}{n_i}; \quad (15)$$

$$x_{il} = 10^{\lg x_{il}}, \quad (16)$$

где A_{il} — значение выходного сигнала i-го компонента при l-м вводе пробы СУГ, ед. счета;

k_i и n_i — коэффициенты, определяемые по формулам (8), (9) для каждого i-го серосодержащего компонента.

13.3 Молярную долю серосодержащего компонента x_{il}, %, в пробе СУГ при использовании детектора с линейной градуировочной зависимостью при l-ном вводе вычисляют автоматически с помощью программного обеспечения после завершения анализа или вручную по формуле

$$x_{il} = A_{il} \cdot \overline{K}_i. \quad (17)$$

13.4 Среднее арифметическое значение молярной доли $\overline{x}_i$ трех полученных результатов измерений вычисляют по формуле

$$\overline{x}_i = \frac{\sum_{1}^{3} x_{il}}{3}. \quad (18)$$

Проверку приемлемости трех последовательных измерений проводят по значению относительного размаха R_{x_i} по формуле

$$R_{x_i} = \frac{(x_{i\max} - x_{i\min})}{\overline{x}_i} \cdot 100, \quad (19)$$

где $x_{i\max}$, $x_{i\min}$ и $\overline{x}_i$ — максимальное, минимальное и среднее арифметическое значения молярной доли компонента, полученные при трех измерениях, %.

Результаты считают приемлемыми, если R_{x_i} не превышает допускаемых значений R'_{x_i}, указанных в таблице 3.

Таблица 3 — Пределы допускаемого относительного размаха результатов измерений молярной доли серосодержащего компонента СУГ в диапазонах измерений

Диапазон молярной доли, %	R'_{x_i}, %, при $l = 3$
От 0,0001 до 0,0030 включ.	$R'_{x_i} = U_0(\overline{x}_i)$
Св. 0,0030 до 0,0100 включ.	$R'_{x_i} = 0{,}8 \cdot U_0(\overline{x}_i)$
Примечание — $U_0(\overline{x}_i)$ относительная расширенная неопределенность результата измерений, вычисляют для среднего арифметического значения молярной доли i-го компонента $\overline{x}_i$, %.	

Значение относительной расширенной неопределенности результата измерений $U_0(\overline{x}_i)$, %, вычисляют по формуле

$$U_0(\overline{x}_i) = \frac{U(\overline{x}_i)}{\overline{x}_i} \cdot 100, \quad (20)$$

где $U(\overline{x}_i)$ — расширенная неопределенность результата измерений, вычисленная по формулам таблицы 1 для среднего арифметического значения молярной доли i-го компонента $\overline{x}_i$, %.

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

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

13.5 За результат измерений молярной доли i-го ССС, $\overline{x}_i$, %, принимают среднее арифметическое значение трех последовательно полученных результатов, вычисленное по формуле (18), удовлетворяющее требованиям 13.4.

14 Вычисление значения массовой доли сероводорода, меркаптановой и общей серы[1)]

14.1 Вычисление значения массовой доли сероводорода, меркаптановой и общей серы в СУГ проводят по результатам измерения молярной доли индивидуальных серосодержащих компонентов с

[1)] Массовая доля общей серы — это суммарное значение массовой доли элементной серы серосодержащих компонентов, вычисленное на основании результатов измерений молярной доли индивидуальных серосодержащих компонентов с использованием настоящего стандарта и МИ углеводородного состава СУГ.

использованием настоящей МИ и применяемой МИ углеводородного состава, вручную или с применением программного обеспечения.

Пересчет значений содержания углеводородных компонентов сжиженного газа, выраженных в единице измерения массовой доли, в значение молярной доли и серосодержащих компонентов, выраженных в единице молярной доли, в значение массовой доли проводят в соответствии с алгоритмом, приведенным в приложении Г.

Вычисление значений молярной доли углеводородных компонентов с учетом серосодержащих компонентов сжиженного газа приведено в приложении Г.

14.2 Вычисление значения меркаптановой серы СУГ проводят при получении результата измерения каждого тиола не более верхней границы диапазона измерения молярной доли (0,0100 %).

Вычисление значения общей серы СУГ проводят при получении результата измерения каждого индивидуального серосодержащего компонента, включая тиолы, не более верхней границы диапазона измерения молярной доли (0,0100 %).

При несоблюдении этих условий вычисление значений массовой доли меркаптановой и общей серы СУГ не проводят.

14.3 При вычислении массовой доли сероводорода, меркаптановой и общей серы учитывают информацию о содержании серосодержащих компонентов СУГ, полученную из других источников, если данный метод не позволяет проводить измерение молярной доли всех серосодержащих компонентов.

Информацию о содержании неизмеряемых или неидентифицированных серосодержащих компонентов следует проверять с периодичностью, установленной системой качества предприятия, и принимать в течение определенного периода времени как условно-постоянную. При необходимости периодичность такой проверки согласуют с контрагентом.

14.4 Значение массовой доли сероводорода w_{H_2S}, %, вычисляют по формуле (Г.3).

Расширенную неопределенность значения массовой доли сероводорода $U(w_{H_2S})$, %, вычисляют по формуле

$$U(w_{H_2S}) = \frac{U_0(w_{H_2S}) \cdot w_{H_2S}}{100}, \quad (21)$$

где $U_0(w_{H_2S})$ — относительная расширенная неопределенность массовой доли сероводорода, %; принимают равной значению относительной расширенной неопределенности $U_0(\overline{x}_{H_2S})$ результата измерения $\overline{x}_{H_2S}$, вычисляют по формуле

$$U_0(\overline{x}_{H_2S}) = \frac{U(\overline{x}_{H_2S})}{\overline{x}_{H_2S}} \cdot 100, \quad (22)$$

где $U(\overline{x}_{H_2S})$ — расширенная неопределенность результата измерения, вычисляют по формулам таблицы 1 для среднего арифметического значения молярной доли сероводорода $\overline{x}_{H_2S}$.

Примечание — В случае если молярная доля сероводорода менее нижней границы диапазона измерений, указанной в таблице 1, вычисленное по уравнению градуировочной характеристики значение молярной доли или по формуле (Г.3) значение массовой доли считают недостоверным, для него не проводят оценку неопределенности. Этот компонент не учитывают при вычислении массовой доли общей серы, результат измерения записывают как «менее 0,0001 %» или как «отсутствие», если высота хроматографического пика не превышает трехкратного значения уровня шума.

14.5 Значение массовой доли меркаптановой серы $w_{s_{RSH}}$ в пробе СУГ, %, вычисляют по формуле

$$w_{s_{RSH}} = \sum_{1}^{m} w_{is_{RSH}}, \quad (23)$$

где m — число тиолов с молярной долей не менее 0,0001 % в анализируемой пробе СУГ;

$w_{is_{RSH}}$ — значение массовой доли серы i-го тиола, %, вычисляют по формуле

$$w_{is_{RSH}} = w_{i_{RSH}} \cdot \frac{32{,}065}{M_i}, \quad (24)$$

где $w_{i_{RSH}}$ — значение массовой доли i-го тиола СУГ, %, вычисляют по формуле (Г.4);

32,065 — молярная масса серы, г/моль;

M_i — значение молярной массы i-го тиола СУГ, г/моль.

Химическая формула и значения молярной массы тиолов приведены в таблице 4.

Таблица 4 — Химическая формула, значение молярной массы тиолов

Наименование компонента	Химическая формула	Молярная масса M_i, г/моль
Метантиол	CH_3SH	48,1
Этантиол	C_2H_5SH	62,1
1-Пропантиол	C_3H_7SH	76,2
2-Пропантиол	C_3H_7SH	76,2
2-Метил-2-пропантиол	C_4H_9SH	90,2
2-Бутантиол	C_4H_9SH	90,2
2-Метил-1-пропантиол	C_4H_9SH	90,2
1-Бутантиол	C_4H_9SH	90,2

При вычислении значения меркаптановой серы должны быть учтены все тиолы, молярная доля которых составляет не менее 0,0001 %.

14.6 Значение расширенной неопределенности массовой доли меркаптановой серы $U\left(w_{s_{RSH}}\right)$, %, вычисляют по формуле

$$U\left(w_{s_{RSH}}\right) = 32{,}065\sqrt{\sum_{1}^{m}\left[\frac{U\left(w_{i_{RSH}}\right)}{M_i}\right]^2}, \tag{25}$$

где $U\left(w_{i_{RSH}}\right)$ — расширенная неопределенность массовой доли i-го тиола, %.

Расширенную неопределенность значения массовой доли i-го тиола $U\left(w_{i_{RSH}}\right)$, %, вычисляют по формуле

$$U\left(w_{i_{RSH}}\right) = \frac{U_0\left(w_{i_{RSH}}\right)\cdot w_{i_{RSH}}}{100}, \tag{26}$$

где $U_0\left(w_{i_{RSH}}\right)$ — относительная расширенная неопределенность массовой доли i-го тиола, %; принимают равной значению относительной расширенной неопределенности $U_0\left(\overline{x}_{RSH}\right)$ результата измерения $\overline{x}_{i_{RSH}}$, вычисляют по формуле

$$U_0\left(\overline{x}_{RSH}\right) = \frac{U\left(\overline{x}_{i_{RSH}}\right)}{\overline{x}_{i_{RSH}}}\cdot 100, \tag{27}$$

где $U\left(\overline{x}_{i_{RSH}}\right)$ — расширенная неопределенность результата измерения, вычисляют по формулам таблицы 1 для среднего арифметического значения молярной доли i-го тиола $\overline{x}_{i_{RSH}}$.

Примечание — В случае если молярная доля i-го тиола менее нижней границы диапазона измерений, указанной в таблице 1, вычисленное по уравнению градуировочной характеристики значение молярной доли считают недостоверным и для него не проводят оценку неопределенности. Этот компонент не учитывают при вычислении массовой доли меркаптановой и общей серы, результат измерения записывают как «менее 0,0001 %».

Если в анализируемой пробе СУГ, вычисленные по формуле (Г.4), значения массовой доли каждого тиола, указанного в таблице 4, менее 0,0001 %, то за результат вычисления массовой доли меркаптановой серы принимают нижнюю границу диапазона определения массовой доли меркаптановой серы $\left(w_{s_{RSH}}\right)_{\min}$, %, и записывают как «менее $\left(w_{s_{RSH}}\right)_{\min}$, %».

Нижнюю границу диапазона определения массовой доли меркаптановой серы вычисляют по формуле

$$(w_{s_{RSH}})_{\min} = 32{,}065 \cdot \sum_{1}^{8}\left[\frac{(w_{i_{RSH}})_{\min}}{M_i}\right], \quad (28)$$

где $(w_{i_{RSH}})_{\min}$ — нижняя граница вычисленного значения массовой доли i-го тиола, принимаемая равной 0,0001 %, если высота соответствующего хроматографического пика превышает трехкратное значение уровня шума, и принимаемая равной нулю, если высота пика не превышает трехкратного значения уровня шума.

При этом если высоты хроматографических пиков каждого из тиолов не превышают трехкратного значения уровня шума, результат вычислений массовой доли меркаптановой серы допускается представлять как «менее 0,0001 %» или как «отсутствие».

14.7 Значение массовой доли общей серы w_s в СУГ, %, вычисляют по формуле

$$w_s = \sum_{1}^{Z} w_{is} + w_{s_{RSH}}, \quad (29)$$

,

где z — число серосодержащих компонентов с молярной долей не менее 0,0001 % в анализируемой пробе СУГ, приведенных в таблице 5;

w_{is} — значение массовой доли серы i-го серосодержащего компонента, %, вычисляют по формуле

$$w_{is} = w_i \cdot \frac{32{,}065 \cdot \gamma_i}{M_i}, \quad (30)$$

где w_i — значение массовой доли i-го серосодержащего компонента СУГ, %, вычисляют по формуле (Г.3);

γ_i — число атомов серы в i-м серосодержащем компоненте;

M_i — значение молярной массы i-го серосодержащего компонента СУГ, г/моль.

Химическая формула и значения молярной массы серосодержащих компонентов, за исключением тиолов, приведены в таблице 5.

Таблица 5 — Химическая формула, значение молярной массы серосодержащих компонентов

Наименование компонента	Химическая формула	Молярная масса M_i, г/моль
Сероводород	H_2S	34,1
Карбонилсульфид	COS	60,1
Тиапропан	C_2H_6S	62,1
Дисульфид углерода	CS_2	76,1
Тиабутан-2	C_3H_8S	76,1
Тиапентан-3	$C_4H_{10}S$	90,2
Тиофен	C_4H_4S	84,1
Дитиабутан-2,3	$C_2H_6S_2$	94,2
Тетрагидротиофен	C_4H_8S	88,2
2-Этилтилтиофен	C_6H_8S	112,2
Дитиапентан-2,3	$C_3H_8S_2$	108,2
2,5-Диметилтиофен	C_6H_8S	112,2
Дитиагексан-3,4	$C_4H_{10}S_2$	122,2

При вычислении значения общей серы учитывают все серосодержащие компоненты, приведенные в таблицах 4 и 5, молярная доля которых составляет не менее 0,0001 %.

14.8 Значение расширенной неопределенности массовой доли общей серы $U(w_s)$, %, вычисляют по формуле

$$U(w_s) = 32{,}065\sqrt{\sum_1^Z\left[\frac{U(w_i)\cdot\gamma_i}{M_i}\right]^2 + \sum_1^m\left[\frac{U(w_{i_{RSH}})}{M_i}\right]^2}, \quad (31)$$

где $U(w_i)$ — расширенная неопределенность массовой доли i-го серосодержащего компонента, %, приведенного в таблице 5.

Значение расширенной неопределенности $U(w_i)$ массовой доли i-го серосодержащего компонента w_i, %, вычисляют по формуле

$$U(w_i) = \frac{U_0(w_i)\cdot w_i}{100}, \quad (32)$$

где $U_0(w_i)$ — относительная расширенная неопределенность массовой доли i-го серосодержащего компонента, %; принимают равной значению относительной расширенной неопределенности $U_0(\overline{x}_i)$ результата измерений молярной доли $\overline{x}_i$, вычисляют по формуле (20).

Примечание — В случае если молярная доля i-го серосодержащего компонента менее нижней границы диапазона измерений, указанной в таблице 1, вычисленное по уравнению градуировочной характеристики значение молярной доли считают недостоверным и для него не проводят оценку неопределенности. Этот компонент не учитывают при вычислении массовой доли общей серы, результат измерения записывают как «менее 0,0001 %».

Если в анализируемой пробе СУГ вычисленные по формулам (Г.3) и (Г.4) значения массовой доли каждого i-го серосодержащего компонента, указанного в таблицах 4 и 5, менее 0,0001 %, то за результат вычисления массовой доли общей серы принимают нижнюю границу диапазона определения массовой доли общей серы $(w_s)_{\min}$, %, и записывают как «менее $(w_s)_{\min}$, %».

Нижнюю границу диапазона определения массовой доли общей серы вычисляют по формуле

$$(w_s)_{\min} = 32{,}065\cdot\sum_1^Z\left[\frac{\gamma_i\cdot(w_i)_{\min}}{M_i}\right] + (w_{s_{RSH}})_{\min}, \quad (33)$$

где $(w_i)_{\min}$ — нижняя граница вычисленного значения массовой доли серосодержащего компонента, приведенного в таблице 5, принимаемая равной 0,0001 %, если высота соответствующего хроматографического пика превышает трехкратное значение уровня шума, и принимаемая равной нулю, если высота пика не превышает трехкратного значения уровня шума.

При этом если высоты хроматографических пиков каждого из серосодержащего компонента, приведенного в таблицах 4 и 5, не превышают трехкратного значения уровня шума, результат вычисления массовой доли общей серы допускается представлять как «менее 0,0001 %» или как «отсутствие».

15 Оформление результатов измерений

15.1 Результат измерения молярной доли i-го серосодержащего компонента $\overline{x}_i$, %, записывают в виде

$$[\overline{x}_i \pm U(\overline{x}_i)],\ \%, \quad (34)$$

где $U(\overline{x}_i)$ — абсолютная расширенная неопределенность измерения среднего арифметического значения молярной доли i-го серосодержащего компонента, выраженная в процентах, при коэффициенте охвата k, равном 2. Вычисляют по формулам таблицы 1.

15.2 Результат измерения массовой доли сероводорода w_{H_2S}, %, вычисленный по формуле (Г.3), записывают в виде

$$[w_{H_2S} \pm U(w_{H_2S})],\ \%, \quad (35)$$

где $U(w_{H_2S})$ — абсолютная расширенная неопределенность значения массовой доли сероводорода, выраженная в процентах, при коэффициенте охвата k, равном 2. Вычисляют по формуле (21).

15.3 Результат измерения массовой доли меркаптановой серы $w_{s_{RSH}}$, %, записывают в виде

$$\left[w_{s_{RSH}} \pm U(w_{s_{RSH}})\right], \%, \quad (36)$$

где $U(w_{s_{RSH}})$ — абсолютная расширенная неопределенность результата измерения массовой доли меркаптановой серы, выраженная в процентах, при коэффициенте охвата k, равном 2. Вычисляют по формуле (25).

15.4 Результат измерения массовой доли общей серы w_s, %, записывают в виде

$$[w_s \pm U(w_s)], \%, \quad (37)$$

где $U(w_s)$ — абсолютная расширенная неопределенность результата измерения массовой доли общей серы, выраженная в процентах, при коэффициенте охвата k, равном 2. Вычисляют по формуле (31).

Примечание — Для представления значения массовой доли сероводорода, меркаптановой и общей серы в единицах концентрации мг/кг, вычисленные значения массовой доли и неопределенности, проценты, умножают на 104.

15.5 Результат измерения молярной доли индивидуального серосодержащего компонента, массовой доли сероводорода, меркаптановой и общей серы округляют в соответствии с числовым разрядом значащей цифры расширенной неопределенности.

В начале проводят округление вычисленного значения абсолютной расширенной неопределенности до значащей цифры, при этом сохраняют:

- две цифры, если первая значащая цифра равна 1 или 2;
- одну цифру, если первая значащая цифра равна 3 и более. При округлении увеличивают значащую на единицу, если последующая цифра более или равна 5, и не изменяют ее, если она менее 5.

Затем проводят округление результата. Результат измерения должен оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение его неопределенности.

Примечание — Допускается проводить округление результатов измерения согласно принятым в лаборатории правилам.

15.6 Результат измерения оформляют по форме, принятой в лаборатории.

16 Контроль точности результатов измерений

16.1 Идентификацию индивидуального серосодержащего компонента в измеряемой пробе СУГ проводят по 13.1.

16.2 Постоянный контроль точности включает в себя проверку приемлемости:

- результатов градуировки по 10.6.2 или 10.6.3;
- градуировочной зависимости в день проведения измерений по 10.6.4;
- результата измерения молярной доли индивидуального серосодержащего компонента по 13.4.

Примечание — Рекомендуется осуществлять контроль стабильности градуировочной зависимости с использованием контрольных карт по [3].

16.3 При оперативном контроле точности результата измерения молярной доли серосодержащих компонентов проводят анализ контрольного образца (СО) с молярной долей определяемых компонентов в рабочем диапазоне по настоящему документу.

В качестве контрольного образца следует использовать стандартный образец утвержденного типа с метрологическими характеристиками, приведенными в приложении А.

Вычисляют абсолютное отклонение измеренного значения молярной доли компонента в контрольном образце от паспортного значения. Полученное отклонение не должно превышать значение абсолютной расширенной неопределенности измерений молярной доли компонента, вычисляемое по формуле таблицы 1.

Приложение А
(обязательное)

Требования к метрологическим характеристикам средств градуировки хроматографа

Требования к метрологическим характеристикам средств градуировки хроматографа приведены в таблице А.1.

Таблица А.1 — Требования к метрологическим характеристикам средств градуировки хроматографа — жидкостным и газовым стандартным образцам

Наименование компонента	Диапазон измерения молярной доли x_i, %	Относительная расширенная неопределенность при $к$ = 2, %
Сероводород (H_2S)	От 0,0001 до 0,0010 включ. Св. 0,0010 до 0,0030 включ. Св. 0,0030 до 0,0100 включ.	30 20 15
Карбонилсульфид (COS)	От 0,0001 до 0,0010 включ. Св. 0,0010 до 0,0030 включ. Св. 0,0030 до 0,0100 включ.	30 20 15
Дисульфид углерода (CS_2)	От 0,0001 до 0,0010 включ. Св. 0,0010 до 0,0030 включ. Св. 0,0030 до 0,0100 включ.	25 15 10
Метантиол (метилмеркаптан CH_3SH)	От 0,0001 до 0,0010 включ. Св. 0,0010 до 0,0030 включ. Св. 0,0030 до 0,0100 включ.	30 20 15
Этантиол (этилмеркаптан C_2H_5SH)	От 0,0001 до 0,0010 включ. Св. 0,0010 до 0,0030 включ. Св. 0,0030 до 0,0100 включ.	30 20 15
1-Пропантиол (пропилмеркаптан C_3H_7SH) 2-Пропантиол (*изо*-Пропилмеркаптан *i*-C_3H_7SH)	От 0,0001 до 0,0010 включ. Св. 0,0010 до 0,0030 включ. Св. 0,0030 до 0,0100 включ	30 20 15
1-Бутантиол (бутилмеркаптан C_4H_9SH) 2-Метил-2-Пропантиол (*трет*-Бутилмеркаптан *tert*-C_4H_9SH) 2-Метил-1-Пропантиол (*изо*-Бутилмеркаптан *i*-C_4H_9SH) 2-Бутантиол (*втор*-Бутилмеркаптан *sec*-C_4H_9SH)	От 0,0001 до 0,0010 включ. Св. 0,0010 до 0,0030 включ. Св. 0,0030 до 0,0100 включ.	30 20 15
Тиапропан (диметилсульфид C_2H_6S) Тиабутан-2 (метилэтилсульфид C_3H_8S) Тиапентан-3 (диэтилсульфид $C_4H_{10}S$)	От 0,0001 до 0,0010 включ. Св. 0,0010 до 0,0030 включ. Св. 0,0030 до 0,0100 включ.	25 15 10
Тиофен (C_4H_4S) Тетрагидротиофен (тиациклопентан C_4H_8S) 2-Этилтиофен (C_6H_8S) 2,5-Диметилтиофен(C_6H_8S)	От 0,0001 до 0,0010 включ. Св. 0,0010 до 0,0030 включ. Св. 0,0030 до 0,0100 включ.	25 15 10
Дитиабутан-2,3 (диметилдисульфид $C_2H_6S_2$) Дитиапентан-2,3 (метилэтилдисульфид $C_3H_8S_2$) Дитиагексан-3,4 (диэтилдисульфид $C_4H_{10}S_2$)	От 0,0001 до 0,0010 включ. Св. 0,0010 до 0,0030 включ. Св. 0,0030 до 0,0100 включ.	25 15 10

Примечания

1 В качестве матрицы допускается применять имитатор СУГ (сжиженный или регазифицированный), азот.

2 В состав градуировочной смеси включают компоненты, подлежащие определению.

Приложение Б
(справочное)

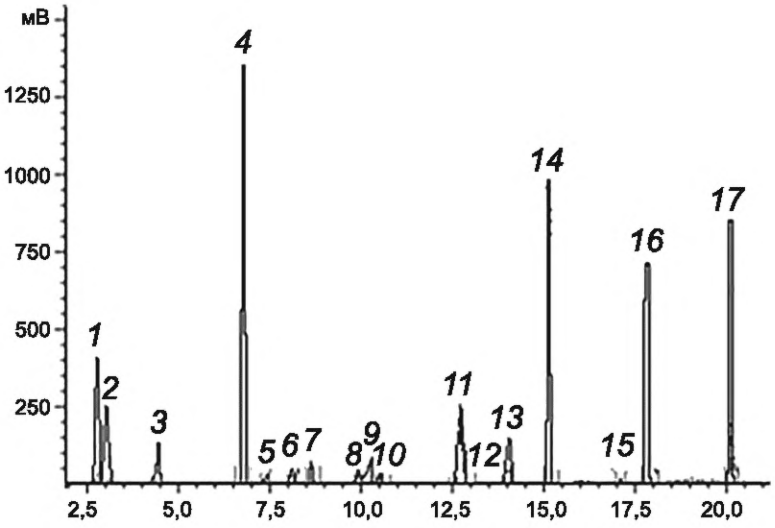
Примеры задания условий работы хроматографической системы при проведении измерений, типовые хроматограммы, ориентировочные характеристики удерживания серосодержащих компонентов и углеводородов

Б.1 Требования к аналитической системе с ПФД и рекомендуемые условия проведения измерений приведены в таблице Б.1, типовые хроматограммы приведены на рисунках Б.1—Б.5.

Таблица Б.1

Параметры	Значения параметров	
а) Колонка:	Колонки капиллярные	
1) материал	кварц	
2) длина колонки, м	50	30
3) внутренний диаметр колонки, мм	0,53	0,32
4) неподвижная фаза, толщина пленки, μm	ПФДМС, 5	—
5) сорбент	—	PLOT колонка на основе диоксида кремния
б) Температура термостата колонок, °С:		
1) начальная	40	
2) время первой изотермы, мин	5	
3) первая скорость подъема температуры термостата колонки, °С/мин	10	
4) температура второй изотермы, °С	150	
5) время второй изотермы, мин	1	
6) вторая скорость подъема температуры термостата колонки, °С/мин	15	
7) конечная температура, °С	180	
в) Температура кран-дозатора (испарителя), °С	60—100	
г) Температура детектора, °С	180	
д) Газ-носитель	гелий (азот)	
е) Расход газа-носителя, водорода, воздуха, деление потока	Задают в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации хроматографа	
ж) Объем пробы, $мм^3$:		
- ввод жидкостной пробы кран-дозатором	от 0,05 до 1,00	
- ввод регазифицированной пробы кран-дозатором	от 200 до 750	
- ввод регазифицированной пробы шприцем	от 100 до 1000	
и) Время измерений, мин	40	

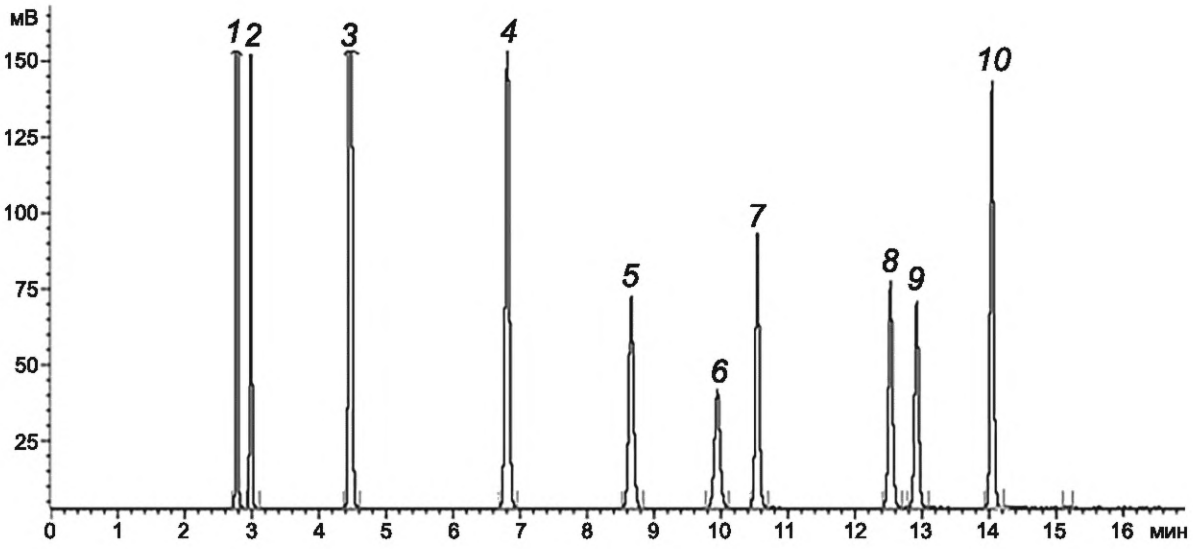
Примечание — Указанная аналитическая система предусматривает определение карбонилсульфида, сероводорода (при наличии в пробе пропана или пропилена), метилмеркаптана (при наличии в пробе бутиленов) на PLOT колонке на основе диоксида кремния.



Время, мин

1 — сероводород; *2* — карбонилсульфид; *3* — метантиол; *4* — этантиол; *5* — тиапропан; *6* — дисульфид углерода; *7* — 2-Пропантиол; *8* — 2-Метил-2-Пропантиол; *9* — 1-Пропантиол; *10* — тиабутан-2; *11* — 2-Бутантиол; *12* — 2-Метил-1-Пропантиол; *13* — 1-Бутантиол; *14* — дитиабутан-2,3; *15* — тетрагидротиофен; *16* — дитиапентан-2,3; *17* — дитиагексан-3,4

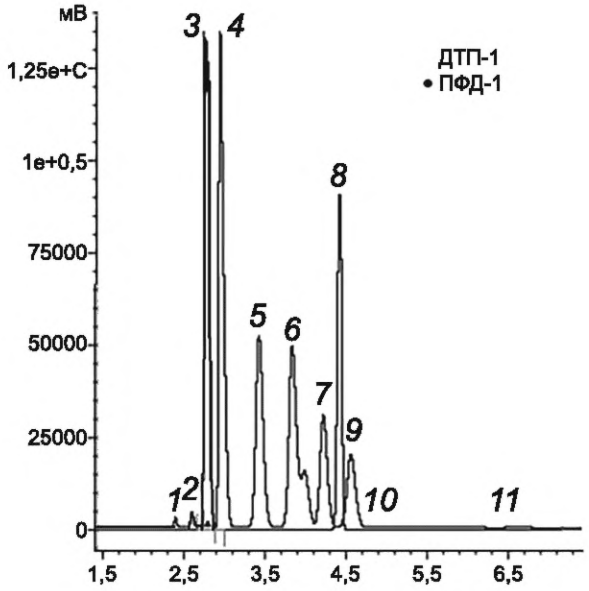
Рисунок Б.1 — Хроматограмма серосодержащих компонентов в сжиженном углеводородном газе на капиллярной колонке с ПФДМС



Время, мин

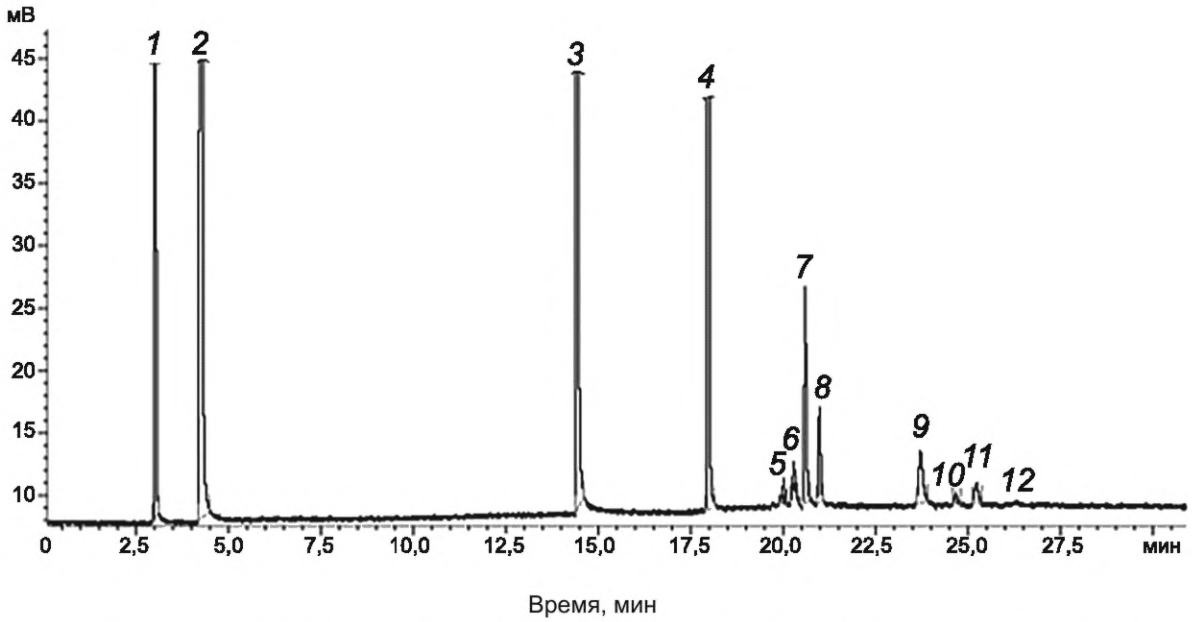
1 — сероводород; *2* — карбонилсульфид; *3* — метантиол; *4* — этантиол; *5* — 2-Пропантиол; *6* — 2-Метил-2-Пропантиол; *7* — 1-Пропантиол; *8* — 2-Бутантиол; *9* — 2-Метил-1-Пропантиол; *10* — 1-Бутантиол

Рисунок Б.2 — Хроматограмма серосодержащих компонентов в газовом стандартном образце на капиллярной колонке с ПФДМС



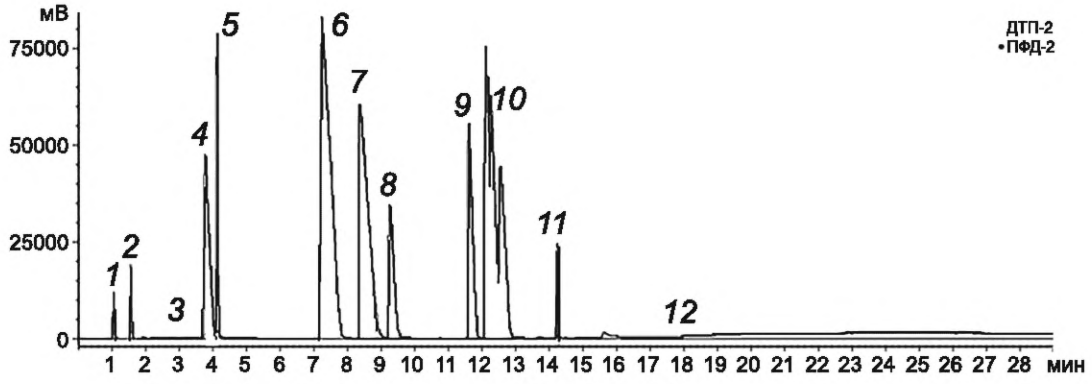
1 — метан; *2* — этан+этен; *3* — сероводород; *4* — пропан+пропен; *5* — изобутан; *6* — изобутен-1+бутен-1; *7* — *н*-Бутан; *8* — метантиол; *9* — *транс*-Бутен-2; *10* — цис-бутен-2; *11* — этантиол

Рисунок Б.3 — Хроматограмма серосодержащих компонентов и углеводородов в пропан-бутановой фракции на капиллярной колонке с ПФДМС на двух аналитических линиях с ПФД и детектором по теплопроводности (ДТП)



1 — карбонилсульфид; *2* — сероводород; *3* — метантиол; *4* — этантиол; *5* — тиапропан; *6* — тиофен; *7* — 2-Пропантиол; *8* — 1-Пропантиол; *9* — 2-Метил-2-Пропантиол-2; *10* — 2-Бутантиол; *11* — 2-Метил-1-Пропантиол; *12* — 1-Бутантиол

Рисунок Б.4 — Хроматограмма серосодержащих компонентов в газовом стандартном образце на капиллярной PLOT колонке на основе диоксида кремния



Время, мин

1 — метан; *2* — этан; *3* — карбонилсульфид; *4* — пропан; *5* — сероводород; *6* — пропен; *7* — изобутан; *8* — *н*-Бутан; *9* — изопентан; *10* — *н*-Пентан + пентены; *11* — метантиол; *12* — этантиол

Рисунок Б.5 — Хроматограмма серосодержащих компонентов и углеводородов в пропан-бутановой фракции на капиллярной PLOT колонке на основе диоксида кремния на двух аналитических линиях с ПФД и детектором по теплопроводности (ДТП)

Значения характеристик удерживания серосодержащих компонентов и углеводородов в СУГ (ориентировочные) для аналитической системы, указанной таблице Б.1, приведены в таблице Б.2.

Таблица Б.2 — Значения характеристик удерживания компонентов

Компоненты	Время удерживания, мин	
	PLOT колонка на основе диоксида кремния	Колонка с ПФДМС
Метан	1,00	2,40
Этан	1,50	2,55
Сероводород	4,25	2,75
Пропан	4,00	2,85
Карбонилсульфид	3,00	2,95
и-Бутан	8,80	3,50
н-Бутан	9,50	4,00
Метантиол	14,40	4,45
и-Пентан	11,80	6,55
Этантиол	18,00	6,80
н-Пентан	12,50	7,30
Тиапропан	20,00	7,40
Дисульфид углерода	10,20	8,10
2-Пропантиол	20,60	8,65
2-Метил-2-Пропантиол	23,70	9,95
н-Гексан	—	10,00
1-Пропантиол	21,00	10,50
Тиабутан-2	26,00	10,70
2-Бутантиол	24,60	12,50
Тиофен	20,10	12,50
2-Метил-1-Пропантиол	25,20	12,70
Тиапентан-3	—	13,50

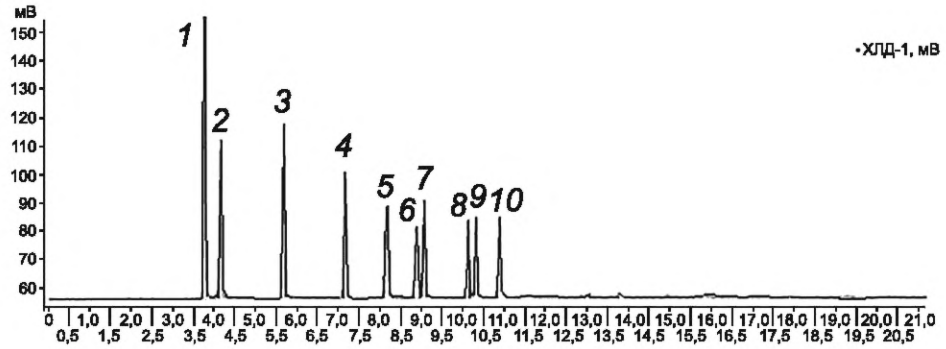
Окончание таблицы Б.2

Компоненты	Время удерживания, мин	
	PLOT колонка на основе диоксида кремния	Колонка с ПФДМС
н-Гептан	—	14,00
1-Бутантиол	26,00	14,00
Дитиабутан-2,3	—	15,10
Тетрагидротиофен	—	17,10
н-Октан	—	17,30
Дитиапентан-2,3	—	17,80
2-Этилтиофен	—	18,70
2,5-Диметилтиофен	—	18,90
н-Нонан	—	19,00
Дитиагексан-2,3	—	20,10

Б.2 Требования к аналитической системе с ХЛД-S и рекомендуемые условия проведения измерений приведены в таблице Б.3, типовые хроматограммы — на рисунках Б.6—Б.7.

Таблица Б.3

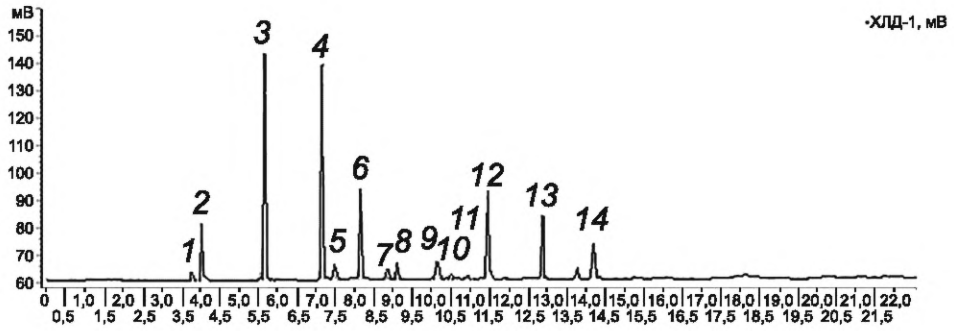
Параметры	Значения параметров
а) Колонка:	Капиллярная
1) материал	кварц
2) длина колонки, м	60
3) внутренний диаметр колонки, мм	0,32
4) неподвижная фаза, толщина пленки, μm	ПДМС, 4,2
б) Температура термостата колонок, °С:	
1) начальная	30
2) время первой изотермы, мин	1,5
3) первая скорость подъема температуры термостата колонки, °С/мин	15
4) температура второй изотермы, °С	200
5) время второй изотермы, мин	10
в) Температура кран-дозатора (испарителя), °С	60—100
г) Температура детектора, °С	180
д) Газ-носитель	гелий (азот)
е) Расход вспомогательных газов, деление потока	Задают в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации хроматографа
ж) Объем пробы, мм^3: - ввод жидкостной пробы кран-дозатором - ввод регазифицированной пробы кран-дозатором - ввод регазифицированной пробы шприцем	 от 0,05 до 1,00 от 200 до 750 от 100 до 1000
и) Время измерений, мин	30



Время, мин

1 — сероводород; *2* — карбонилсульфид; *3* — метантиол; *4* — этантиол; *5* — 2-Пропантиол; *6* — 2-Метил-2-Пропантиол; *7* — 1-Пропантиол; *8* — 2-Бутантиол; *9* — 2-Метил-1-Пропантиол; *10* — 1-Бутантиол

Рисунок Б.6 — Хроматограмма серосодержащих компонентов в газовом стандартном образце на капиллярной колонке с ПДМС



Время, мин

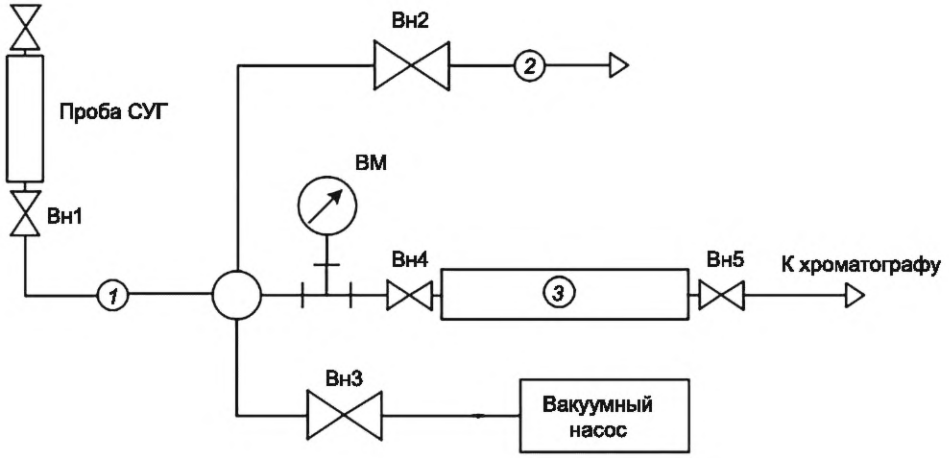
1 — сероводород; *2* — карбонилсульфид; *3* — метантиол; *4* — этантиол; *5* — тиапропан; *6* — 2-Пропантиол; *7* — 2-Метил-2-Пропантиол; *8* — 1-Пропантиол; *9* — 2-Бутантиол; *10* — 2-Метил-1-Пропантиол; *11* — 1-Бутантиол; *12* — дитиабутан-2,3; *13* — дитиапентан-2,3; *14* — дитиагексан-3,4;

Рисунок Б.7 — Хроматограмма серосодержащих компонентов в сжиженном углеводородном газе на капиллярной колонке с ПДМС

Примечание — Порядок выхода серосодержащих компонентов для аналитической системы, указанной в таблице Б.3, аналогичен порядку выхода серосодержащих компонентов таблицы Б.2.

Приложение В
(рекомендуемое)

Принципиальная схема процесса регазификации сжиженного углеводородного газа



1 — трубка для отбора пробы СУГ (петля); *2* — трубка сброса пробы; ВМ — мановакуумметр; Вн1 — Вн5 — вентили; *3* — пробоотборник (емкость для регазификации пробы СУГ, регазификатор)

Рисунок В.1 — Принципиальная схема процесса регазификации сжиженного углеводородного газа

К пробоотборнику с пробой СУГ подсоединяют пробоотборную трубку (петлю) 1. Объем (вместимость) петли выбирают с учетом объема газа, образующегося при регазификации, давление которого должно быть достаточным для ввода пробы в хроматограф. Пробоотборник ПГО с пробой СУГ устанавливают вертикально пробоотборным штуцером вниз. При использовании пробоотборника поршневого типа его расположение значения не имеет. Работу с поршневым пробоотборником проводят согласно инструкции по его эксплуатации.

Примечание — Перед присоединением пробоотборника ПГО к трубке для отбора пробы необходимо исключить возможное наличие в пробе СУГ механических примесей, воды, метанола и др. Для этого пробоотборник размещают в вытяжном шкафу в вертикальном положении, выходным штуцером вверх. На короткое время (от 1 до 2 с) открывают нижний (входной) штуцер для сброса части пробы, которая может содержать вышеуказанные примеси.

Затем открывают вентили Вн3 и Вн4, включают вакуумный насос и создают вакуум 0,013 кПа (0,1 мм рт. ст.), после чего вентили Вн3 и Вн4 закрывают.

Создав в системе необходимое разряжение, открывают вентили Вн1 и Вн2.

Проба СУГ заполняет объем пробоотборной трубки и выходит через сбросную фторопластовую трубку 2. Через сбросную трубку должна выходить только жидкость, пузырьки газа должны отсутствовать.

Конец сбросной трубки рекомендуется выводить в сбросную линию под вентиляцию.

Установив в системе сброса жидкий поток, закрывают вентиль Вн2, затем вентиль Вн1 и открывают вентиль Вн4. Проба СУГ из пробоотборной петли 1 поступает в регазификатор 3, где испаряется. Закрывают вентиль Вн4.

После регазификации пробы СУГ давление газа в емкости для регазификации должно быть в диапазоне от 70 до 100 кПа.

Если давление недостаточное — повторяют процесс регазификации с пробоотборной трубкой большего объема.

После регазификации пробы СУГ и испарения компонентов пробы пробоотборник с регазифицированной пробой (емкость для регазификации, регазификатор) подсоединяют к дозирующей системе хроматографа, открывают вентиль Вн5 и выполняют процедуру ввода пробы в соответствии с руководством по эксплуатации прибора и настоящего стандарта.

Приложение Г
(обязательное)

Формулы пересчета

Г.1 Молярную долю *i*-го углеводородного компонента СУГ x_i^*, %, вычисляют по формуле

$$x_i^* = \frac{\frac{w_i^*}{M_i}}{\sum_{i=1}^{N}\frac{w_i^*}{M_i}} \cdot 100, \qquad (Г.1)$$

где w_i^* — значение массовой доли *i*-го углеводородного компонента СУГ, %, вычисленное по методике измерения компонентного состава СУГ;

M_i — значение молярной массы *i*-го углеводородного компонента сжиженного газа, г/моль, приведено в ГОСТ 28656—2019 (таблица Б.1);

N — число углеводородных компонентов, входящих в состав СУГ.

Примечание — Рекомендуется применять значение w_i^*, вычисленное без округления по методике измерения углеводородного состава СУГ (до четвертого десятичного знака после запятой).

Г.2 Вычисление значения молярной доли углеводородных компонентов x_i', %, с учетом среднего арифметического значения молярной доли серосодержащих компонентов СУГ, измеренной по настоящему стандарту, %, проводят по формуле

$$x_i' = \left[100 - \sum_{i=1}^{Z}\left(\overline{x}_i\right) - \sum_{i=1}^{m}\left(\overline{x}_{i_{RSH}}\right)\right] \cdot \frac{x_i^*}{100}. \qquad (Г.2)$$

Г.3 Массовую долю *i*-го серосодержащего компонента СУГ w_i, $w_{i_{RSH}}$, %, вычисляют по формулам:

$$w_i = \frac{\overline{x}_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^{N}\left(x_i' \cdot M_i\right) + \sum_{i=1}^{Z}\left(\overline{x}_i \cdot M_i\right) + \sum_{i=1}^{m}\left(\overline{x}_{i_{RSH}} \cdot M_i\right)} \cdot 100; \qquad (Г.3)$$

$$w_{i_{RSH}} = \frac{\overline{x}_{i_{RSH}} \cdot M_i}{\sum_{i=1}^{N}\left(x_i' \cdot M_i\right) + \sum_{i=1}^{Z}\left(\overline{x}_i \cdot M_i\right) + \sum_{i=1}^{m}\left(\overline{x}_{i_{RSH}} \cdot M_i\right)} \cdot 100. \qquad (Г.4)$$

Библиография

[1] Соглашение о проведении согласованной политики в области стандартизации, метрологии и сертификации / Международное Соглашение от 13 марта 1992 г.

[2] ИСО 14001:2015 (ISO 14001:2015) Системы экологического менеджмента. Требования и руководство по применению (Environmental management systems — Requirements with guidance for use)

[3] ИСО 7870-2—2023 (ISO 7870-2—2023) Карты контрольные. Часть 2. Контрольные карты Шухарта (Control charts — Part 2: Shewhart control charts)

УДК 665.725:006.354 МКС 75.160.30

Ключевые слова: газы углеводородные сжиженные, сероводород, меркаптановая и общая сера, молярная доля, массовая доля, газовая хроматография

Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.И. Першина*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 13.12.2024. Подписано в печать 16.01.2025. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 3,72. Уч.-изд. л. 2,98.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «Институт стандартизации»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru