

А.Б. Карпов
А.М. Козлов
Ф.Г. Жагфаров

Современные
методы
анализа газа
и газоконденсата



РГУ нефти и газа
им. И.М.Губкина

*Посвящается 85 - летию
РГУ нефти и газа имени
И.М. Губкина*



Авторы выражают признательность
и благодарность ПАО «Газпром» за поддержку
и участие в издании настоящего учебного пособия
для студентов ВУЗов нефтегазового профиля

**A.B. Karpov, A.M. Kozlov,
F.G. Zhagfarov**

**MODERN METHODS OF
ANALYSIS GAS
AND GAS CONDENSATE**

A Textbook



**ИЗДАТЕЛЬСКИЙ
ЦЕНТР
РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина
2015**

**А.Б. Карпов, А.М. Козлов,
Ф.Г. Жагфаров**

**СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ
АНАЛИЗА ГАЗА
И ГАЗОКОНДЕНСАТА**

Учебное пособие

*Учебное пособие одобрено к изданию
учебно-методической комиссией факультета
химической технологии и экологии*



**ИЗДАТЕЛЬСКИЙ
ЦЕНТР**
РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина
2015

УДК 543.5 : 665.612.3 (075)
ББК 35.514.30ц
К26

Рецензент:
кандидат технических наук, старший сотрудник
кафедры технологии переработки нефти
РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина *Н.А. Ковальчук*

Карпов А.Б., Козлов А.М., Жагфаров Ф.Г.

Современные методы анализа газа и газоконденсата: Учебное пособие. — М.: Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015. — 238 с.: ил.

ISBN 978-5-91961-170-7

В книге описаны современные методы и приборы применяемые для анализа магистральных, сжатых, сжиженных углеводородных и природных газов, товарных продуктов на их основе. Уделено внимание методам анализа газоконденсатов и продуктов нефтегазопереработки.

Книга является учебным пособием для студентов химико-технологических вузов по современным методам анализа природных и углеводородных газов, газоконденсатов и нефтепродуктов. Она представляет большой интерес для химиков, инженеров и специалистов, работающих в области нефтегазопереработки, основного органического синтеза и нефтегазохимии, а также смежных отраслей химической технологии. Книгу можно также рекомендовать инженерно-техническим работникам заводских и научно-исследовательских лабораторий, занимающимся анализом газов и нефтепродуктов.

УДК 543.5 : 665.612.3 (075)
ББК 35.514.30ц

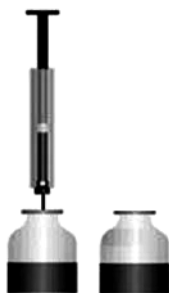
ISBN 978-5-91961-170-7 © Карпов А.Б., Козлов А.М., Жагфаров Ф.Г.,
2015
© Российский государственный университет
нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015
© Голубев В.С., оформление серии, 2007

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	8
1. ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К КАЧЕСТВУ ГАЗОВ И ГАЗОКОНДЕНСАТОВ	10
1.1. Требования к природному газу	11
1.2. Требования к сжиженному природному газу (КПГ)	14
1.3. Требования к сжиженному природному газу (СПГ)	15
1.4. Требования к сжиженным углеводородным газам	18
1.5. Требования к стабильному газовому конденсату	26
1.6. Требования к автомобильным бензинам	29
1.7. Требования к дизельному топливу	33
Нормативные ссылки к Разделу 1	37
2. ОТБОР ПРОБ ГАЗА	38
2.1. Способы отбора проб	38
2.1.1. Коммуникации (соединительные трубки)	48
2.1.2. Сосуды для отбора проб	49
2.2. Отбор пробы при помощи запирающей жидкости	52
2.3. Отбор пробы в сухие газометры	55
2.4. Отбор проб под давлением	57
2.4.1. Отбор пробы из металлических баллонов	60
2.4.2. Отбор пробы непосредственно в газоаналитическую аппаратуру	60
2.5. Принцип отбора проб	61
2.6. Отбор проб сжиженных углеводородных газов	65
2.6.1. Отбор проб в пробоотборник типа ПУ	73
2.6.2. Отбор проб в пробоотборник типа ПГО	74
2.6.3. Подготовка к отбору и отбор проб продукта в баллон постоянного давления поршневого типа	74
2.6.4. Безопасность при отборе проб	77
Нормативные ссылки к разделу 2	78
3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ГАЗОВ, ГАЗОКОНДЕНСАТОВ И НЕФТЕПРОДУКТОВ	79
3.1. Определение плотности газов	79
3.2. Определение плотности жидких продуктов	86
3.2.1. Определение плотности ареометром	86
3.2.2. Определение плотности и относительной плотнос-	

ти пикнометром.....	88
3.2.3. Определение плотности осцилляционным методом в U-образной трубке	93
3.3. Измерение плотности сжиженных газов	97
3.4. Расчетные методы определения плотности.....	98
3.4.1. Расчет плотности природного газа	99
3.4.2. Расчет плотности сжиженных газов.....	100
Нормативные ссылки к разделу 3	101
4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАГИ И ВОДЫ.....	103
4.1. Определение влаги титрованием по Карлу Фишеру	105
Нормативные ссылки к разделу 4	108
5. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	109
5.1. Принципиальная схема, основные системы и узлы газо- вого хроматографа	110
5.1.1. Система подготовки газов.....	112
5.1.2. Дозирующие устройства	117
5.1.3. Хроматографические колонки	125
5.1.4. Детекторные системы	127
5.2. Градуировка хроматографа.....	138
5.2.1. Поверочные газовые смеси (ПГС).....	139
5.3. Хроматографические методы анализа газов и газоконденсатов	142
5.3.1. Компонентный состав природного газа	142
5.3.2. Компонентный состав сжиженных углеводород- ных газов.....	147
5.3.3. Определение физико-химических показателей на основе состава газа	151
5.3.4. Определение серосодержащих компонентов хроматографическим методом.....	152
5.3.5. Определение индивидуального и группового углеводородного состава бензиновых фракций и автомобильных бензинов	155
5.3.6. Анализ бензола и ароматических углеводородов в бензиновых фракциях и топливах	161
5.3.7. Определение кислородсодержащих соединений ...	164
5.3.8. Определение N-метиланилина в бензинах	168
Нормативные ссылки к разделу 5	169
6. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ	173

6.1. Основные принципы атомно-абсорбционной спектроскопии	174
6.1.1. Поглощение и излучение энергии свободными атомами	175
6.2. Устройство атомно-абсорбционного спектрометра	179
6.2.1. Источники света	180
6.2.2. Пламя атомизации и горелки	184
6.2.3. Распылители и распылительные камеры	189
6.2.4. Осветительная оптика	192
6.3. Определение металлов в газах и нефтепродуктах методом ААС	196
6.3.1. Определение ртути в газах	196
6.3.2. Определение свинца в бензинах	204
6.3.3. Определение марганца в бензинах	205
6.3.4. Определение других металлов в продуктах нефтепереработки	206
6.4. Определение металлов в катализаторах	208
6.5. Определение металлов в атмосферном воздухе	209
Нормативные ссылки к разделу 6	210
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	211
ПРИЛОЖЕНИЯ	213
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	233



ВВЕДЕНИЕ

Нефтегазоперерабатывающая и нефтехимическая промышленность вырабатывает самые разнообразные продукты: газообразное и жидкое топливо, смазочные и специальные масла, консистентные смазки, битумы, сажу, парафин, нефтяные кислоты, кокс, синтетические спирты, синтетические жирные кислоты, продукты полимеризации, ароматические углеводороды, ацетон, фенол и многие другие технические и химические продукты.

Анализ газовых смесей и количественное определение содержания отдельных газообразных веществ имеют большое практическое значение во многих отраслях промышленности. Газовый анализ широко применяется при контроле и регулировании производственных процессов, связанных с переработкой, выделением или поглощением различных газов. Описанию современных методов анализа газов и газоконденсатов посвящена настоящая книга.

Основная задача анализа в нефтегазоперерабатывающей промышленности – наиболее полно и четко охарактеризовать необходимые химические, физические и эксплуатационные свойства конечных продуктов производства, с учетом специфических особенностей их назначения и применения.

Не менее важной задачей технического анализа является производственно-технологическая оценка исходного сырья: сырой нефти, дистиллятных и остаточных нефтяных продуктов, природного, попутного и промышленных углеводородных газов, газоконденсатов. Производственно-технологическая оценка проводится главным образом по физико-химическим показателям, характеризующим состав и свойства сырья.

Для проведения анализов и установления качества газа, газоконденсата и нефтепродуктов созданы многочисленные и разно-

образные приборы и установки. В области лабораторного контроля широко применяются средства автоматизации как для проведения самого анализа, так и для фиксации его результатов. Особенно это относится к методам газоадсорбционной и газожидкостной хроматографии.

В настоящее время уже разработаны и внедряются в практику заводских лабораторий автоматизированные анализаторы для определения основных качественных показателей газа, газоконденсатов, нефти и нефтепродуктов: углеводородного и фракционного составов, температуры помутнения, содержания воды и др.

Одной из главных целей изучения курса современных методов анализа газов и газоконденсатов является получение четких представлений о том, какие физико-химические и специальные показатели характеризуют тот или иной продукт и каковы их относительная ценность и значение.



1. ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К КАЧЕСТВУ ГАЗОВ И ГАЗОКОНДЕНСАТОВ

В настоящее время к новой отечественной и зарубежной технике предъявляются все возрастающие требования по надежности, долговечности и экономичности. Поэтому знание состава, свойств, областей применения, эксплуатационных характеристик, токсикологических и экологических показателей таких эксплуатационных материалов, как топливный газ, газ для автомобильной техники, топлив, получаемых из газоконденсатов, приобретает первостепенное значение.

Все возрастающие требования к эксплуатационным и экологическим характеристикам товарных газопродуктов диктуют и важнейшие задачи отечественной газоперерабатывающей промышленности. Это прежде всего необходимость организации производства высококачественных, экологически чистых видов горючего и топлив, соответствующих европейским и международным стандартам.

Современный подход к стандартизации со стороны основных субъектов этой деятельности – государственных органов и производителей продукции и услуг – определяется тем, что стандартизация сегодня – это ключевое звено политики в области торговых отношений в мировом масштабе, стабилизирующий фактор обеспечения функционирования социально-экономической сферы жизнедеятельности общества, наконец, совокупность инструментов повышения конкурентоспособности национальных экономик. Сущность этого подхода состоит в разделении ответственности государства и ответственности производителя. Государство несет ответственность за такие глобальные категории, как безопасность промышленной продукции, защита здоровья и жизни населения, охрана окружающей среды обитания, защита имущества. Производитель, в свою очередь, берет на себя ответственность за производство конкурентоспособной продукции.

В современных условиях основной задачей газоперерабатывающей отрасли является разработка таких требований к каче-

ству продуктов, которые удовлетворяли бы как эксплуатационным характеристикам, так и международным экологическим нормам и требованиям.

Анализ стандартов, принятых и действующих на территориях разных стран, показывает, что и в Северной Америке, и в европейских странах существует развитая система стандартов. Национальные организации по стандартизации разрабатывают требуемые регуляторы взаимодействия внутри стран. Кроме того, международные организации, европейские и американские, разрабатывают общие подходы и требования к нормативным показателям стандартов для их гармонизации друг с другом.

Среди общих стандартов видное место занимают стандарты, регулирующие требования в газовой отрасли, в частности в области обращения газов, газоконденсатов и продуктов на их основе, т.к. это направление развивается быстрыми темпами.

Ниже приводятся современные требования, предъявляемые к качеству основной продукции газопереработки: природному газу, его сжатой и сжиженной товарной форме, сжиженным углеводородным газам, газоконденсатам и пр.

1.1. Требования к природному газу

В соответствии с ГОСТ Р 53521-2009 Переработка природного газа. Термины и определения *природный газ* – это газообразная смесь, состоящая из метана и более тяжелых углеводородов, азота, диоксида углерода, водяных паров, серосодержащих соединений, инертных газов.

Показатели качества товарного газа, подаваемого в магистральные газопроводы и далее к конечному потребителю, должны соответствовать следующим техническим требованиям:

- газ не должен содержать жидких углеводородов и воды.
- товарный газ не должен вызывать коррозию трубопровода.
- газ должен обеспечивать потребительские параметры, при его топливном варианте использования.

Параметры, по которым оценивается качество природного газа, определяются ГОСТ 5542-2014 «Газы горючие природные для промышленного и коммунально-бытового назначения. Технические условия». Основной характеристикой, которой должен соот-

ветствовать газ, является его теплотворная способность, то есть количество теплоты, выделяемое при сжигании одного метра кубического газа.

По физико-химическим показателям природные горючие газы должны соответствовать требованиям и нормам, приведенным в табл. 1.1.

Стандартные условия для проведения измерений и расчетов показателей 2, 3 и 12 принимаются в соответствии с ГОСТ 31369. При расчете показателей 2 и 3 принимают 1 кал равной 4.1868 Дж.

В Российской Федерации стандартная температура при приведении объема ГП к стандартным условиям равна 20 °С. Показатели 2–4 распространяются только на газ горючий природный (ГП), используемый в качестве топлива.

Номинальное значение числа Воббе устанавливают в пределах нормы показателя 3 для отдельных газораспределительных систем по согласованию с потребителем.

Если значение любого из показателей 5, 6, 11 в течение года не превышает 0.001 г/м^3 , то в дальнейшем данный показатель определяют не реже одного раза в год по согласованию между поставщиком и потребителем.

По согласованию с потребителем допускается подача ГП для энергетических целей с более высокой массовой концентрацией сероводорода и меркаптановой серы по отдельным газопроводам.

По согласованию с потребителем допускается подача ГП с большей молярной долей диоксида углерода по отдельным газопроводам.

Для ГП, в котором содержание углеводородов C_{5+} не превышает $1,0 \text{ г/м}^3$ показатель 10 допускается не нормировать.

Показатель 13 распространяется только на ГП коммунально-бытового назначения.

Для ГП промышленного назначения показатель 13 устанавливают по согласованию с потребителем.

Температуру ГП в точке отбора пробы определяют по ГОСТ 8.586.5. В Российской Федерации определение температуры ГП проводят также по СТО ГАЗПРОМ 5.2-2005 или правилам ПР 50.2.019.2006.

Таблица 1.1

Показатели качества компримированного природного газа

№	Наименование показателя	Значение	Метод испытания
1	Комонентный состав, молярная доля, %	Не нормируется. Определение обязательно	ГОСТ 31371.1–ГОСТ 31371.7
2	Низшая теплота сгорания при стандартных условиях, МДж/м ³ (ккал/м ³), не менее	31,8 (7600)	ГОСТ 5542
3	Область значений числа Воббе (высшего) при стандартных условиях, МДж/м ³ (ккал/м ³)	41,2–54,5 (9840–13020)	ГОСТ 31369
4	Отклонение числа Воббе от номинального значения, %	±5	
5	Массовая концентрация сероводорода, г/м ³ , не более	0,020	ГОСТ 5542
6	Массовая концентрация меркаптановой серы, г/м ³ , не более	0,036	ГОСТ 5542
7	Молярная доля кислорода, %, не более	0,05	ГОСТ 31371.1–ГОСТ 31371.3, ГОСТ 31371.6, ГОСТ 31371.7
8	Молярная доля диоксида углерода, %, не более	2,5	ГОСТ 31371.1 - ГОСТ 31371.7
9	Температура точки росы по воде при давлении в точке отбора пробы, °C	Ниже температуры ГТП в точке отбора пробы	ГОСТ 5542
10	Температура точки росы по углеводородам при давлении в точке отбора пробы, °C	Ниже температуры ГТП в точке отбора пробы	ГОСТ 5542
11	Массовая концентрация механических примесей, г/м ³ , не более	0,001	ГОСТ 22387.4
12	Плотность при стандартных условиях, кг/м ³	Не нормируют, определение обязательно	ГОСТ 5542

Окончание табл. 1.1.

№	Наименование показателя	Значение	Метод испытания
13	Интенсивность запаха ГПП при объемной доле 1% в воздухе, баллы не менее	3	ГОСТ 22387.5

1.2. Требования к компримированному природному газу (КПГ)

Природный компримированный (сжатый) газ применяется в качестве альтернативного топлива для двигателей внутреннего сгорания транспортных средств: автомобилей, железнодорожного транспорта, речных судов и сельскохозяйственной техники.

Природный топливный компримированный газ получают из горючего природного газа, транспортируемого по магистральным газопроводам или городским газовым сетям, компримированием и удалением примесей на газонаполнительной компрессорной станции (ГНКС) по технологии, не предусматривающей изменения компонентного состава.

Физико-химические показатели КПГ определены в ГОСТ 27577-2000 «Газ природный топливный компримированный для двигателей внутреннего сгорания. Технические условия» и должны соответствовать требованиям и нормам, приведенным в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Показатели качества компримированного природного газа

№	Наименование показателя	Значение	Метод испытания
1	Объемная теплота сгорания низшая, кДж/м ³ , не менее	31800	ГОСТ 22667
2	Относительная плотность к воздуху	0,55–0,70	ГОСТ 22667
3	Расчетное октановое число газа (по моторному методу), не менее	105	ГОСТ 27577
4	Концентрация сероводорода, г/м ³ , не более	0,02	ГОСТ 22387.2

Окончание табл. 1.2.

№	Наименование показателя	Значение	Метод испытания
5	Концентрация меркаптановой серы, г/м ³ , не более	0,036	ГОСТ 22387.2
6	Масса механических примесей в 1 м ³ , мг, не более	1,0	ГОСТ 22387.4
7	Суммарная объемная доля негорючих компонентов, %, не более	7,0	ГОСТ 23781
8	Объемная доля кислорода, %, не более	1,0	ГОСТ 23781
9	Концентрация паров воды, мг/м ³ , не более	9,0	ГОСТ 20060, раздел 2

1.3. Требования к сжиженному природному газу (СПГ)

Согласно ГОСТ Р 53521-2009 сжиженный природный газ – это природный газ, сжиженный после переработки с целью хранения или транспортирования.

СПГ является смесью углеводородов, содержащей в основном метан и в небольших количествах этан, пропан, азот и другие компоненты, обычно присутствующие в природном газе.

Система стандартизации качества СПГ носит важный межгосударственный характер, т.к. производится СПГ в одних странах, а транспортируется для использования в другие страны. В разных странах существуют определенные требования к составу газа, подаваемому в национальный трубопровод, к его теплотворной способности, от которой зависит работа так называемой газовой горелки.

Требования к качеству природного газа преследуют несколько целей, включая предотвращение коррозии, выделения жидкости в трубопроводах и сохранение неизменными показателей работы горелки потребителя. Требования к качеству газа по коррозии выполняют, ограничивая концентрацию CO₂, H₂S, меркаптанов или общей серы.

Чтобы предотвратить выпадение жидкости, компании по транспортировке газа в своих требованиях к качеству ограничивают количество бутанов, пентанов и тяжелых углеводородов.

Заводы СПГ должны удалять компоненты более тяжелых углеводородов, чтобы предотвратить их замораживание в процессе сжижения. Удаленные тяжелые углеводороды являются побочным продуктом, который пользуется спросом на рынке углеводородного сырья.

Основной характеристикой качества газа является его теплотворная способность, количественной мерой которой является высшая теплота сгорания. Требования по теплотворной способности определяют взаимозаменяемость газа. Высшая теплота сгорания значительно изменяется в зависимости от состава исходного сырьевого газа и поэтому взаимозаменяемость СПГ, произведенного на разных заводах, является достаточно серьезной проблемой.

Национальный стандарт ГОСТ Р 56021-2014 «Газ горючий природный сжиженный топливо для двигателей внутреннего сгорания и энергетических установок. Технические условия» распространяется на газ горючий природный сжиженный, отгружаемый производителем для доставки потребителям с целью использования его в качестве моторного топлива для двигателей внутреннего сгорания, а также топлива для энергетических установок промышленного и коммунально-бытового назначения.

В зависимости от назначения газ горючий природный сжиженный должен соответствовать следующим маркам:

- марка А – газ горючий природный сжиженный высокой чистоты, используемый в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания и энергетических установок, обладающий постоянной теплотой сгорания;
- марка В – газ горючий природный сжиженный, используемый в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания, после регазификации удовлетворяющий требованиям ГОСТ 27577;
- марка С – газ горючий природный сжиженный, используемый в качестве топлива в энергетических установках, после регазификации удовлетворяющий требованиям ГОСТ 5542.

По физико-химическим показателям сжиженный природный газ должен соответствовать требованиям и нормам, приведенным в табл. 1.3.

По требованию потребителя СПГ может поставляться с массовой концентрацией общей серы не более $0,010 \text{ г/м}^3$.

Таблица 1.3

Показатели качества сжиженного природного газа (СПГ)

№	Наименование показателя	Значение для марки			Метод анализа или измерения
		А	Б	В	
1	Компонентный состав, молярная доля, %	Определение обязательно			по ГОСТ 31371.1-ГОСТ 31371.7
2	Область значений числа Воббе (высшего) при стандартных условиях, МДж/м³	от 47,2 до 49,2	не нормируется	от 41,2 до 54,5	по ГОСТ 31369
3	Теплота сгорания низшая при стандартных условиях, МДж/м³	не нормируется	от 31,8 до 36,8	не менее 31,8	по ГОСТ 31369
4	Молярная доля метана, %, не менее	99,0	80,0	75,0	по ГОСТ 31371.1-ГОСТ 31371.7
5	Молярная доля азота, %, не более	не нормируется	5,0	5,0	
6	Молярная доля диоксида углерода, %, не более	0,005	0,015	0,030	
7	Молярная доля кислорода, %, не более	0,020			
8	Массовая концентрация сероводорода, г/м³, не более	0,020			по 8.4 ГОСТ
9	Массовая концентрация меркаптановой серы, г/м³, не более	0,036			по 8.4 ГОСТ
10	Расчетное октановое число (по моторному методу), не менее	не нормируется	105	не нормируется	по ГОСТ 27577

Регазифицированный СПГ поставляют для коммунально-бытового назначения с интенсивностью запаха, при объемной доле 1% в воздухе, не менее трех баллов (определяют по ГОСТ 22387.5).

В каждой стране, импортирующей СПГ, существуют свои требования, предъявляемые к качеству и составу газа. В качестве примера в Приложении А приведены требования EN 1160:1996 «Установки и оборудование для сжиженного природного газа. Общие характеристики сжиженного природного газа». Этот европейский стандарт дает рекомендации по характеристикам сжиженного природного газа и криогенных материалов, используемых при производстве, хранении, транспортировке и выдаче СПГ.

1.4. Требования к сжиженным углеводородным газам

Сжиженные углеводородные газы по ГОСТ Р 53521-2009 – это сжиженные углеводородные смеси пропана, пропилена, бутанов и бутенов с примесями углеводородных и неуглеводородных компонентов, получаемые путем переработки природного газа и нефти, применяемые в качестве моторного топлива, для коммунально-бытового и промышленного потребления, отвечающие требованиям соответствующего нормативного документа.

Производимый в России сжиженный углеводородный газ используется преимущественно в трех направлениях:

- СУГ как сырье в нефтехимии;
- в коммунально-бытовом секторе;
- экспорт.

ГОСТ 27578-87 «Газы углеводородные сжиженные для автомобильного транспорта. Технические условия» распространяется на углеводородные сжиженные газы, предназначенные в качестве моторного топлива для автомобильного транспорта.

Для сжиженных углеводородных газов для автомобильного транспорта этим стандартом установлены следующие марки:

- ПА – пропан автомобильный;
- ПБА – пропан-бутан автомобильный.

Марка газа ПБА допускается к применению во всех климатических районах при температуре окружающего воздуха не ниже минус 20°C.

Марка ПА применяется в зимний период в тех климатических районах, где температура воздуха опускается ниже минус 20°C и рекомендуемый температурный интервал ее применения от ми-

нус 20°C до минус 35°C. В весенний период времени с целью полного израсходования запасов сжиженного газа марки ПА допускается ее применение при температуре до 10°C.

По физико-химическим показателям углеводородные сжиженные газы должны соответствовать требованиям и нормам, приведенным в табл. 1.4.

Таблица 1.4

Показатели качества СУГ для автомобильного транспорта

№	Наименование показателя	Норма для марки		Метод испытания
		ПА	ПБА	
1	Массовая доля компонентов, %:			ГОСТ 10679
	сумма метана, этана	Не нормируется		
	пропан	85±10	50±10	
	сумма углеводородов C ₄ и выше	Не нормируется		
	сумма непредельных углеводородов, не более	6	6	
2	Содержание жидкого остатка при 40 °С, свободной воды и щелочи	Отсутствие		ГОСТ 27578
3	Давление насыщенных паров, избыточное, МПа, при температуре			ГОСТ 27578
	плюс 45 °С, не более	–	1,6	
	минус 20 °С, не менее	–	0,07	
	минус 35 °С, не менее	0,07	-	
4	Массовая доля серы и сернистых соединений, %, не более	0,01	0,01	ГОСТ 22985
	в том числе сероводорода, не более	0,003	0,003	ГОСТ 22985 или ГОСТ 11382

При массовой доле меркаптановой серы менее 0,001% сжиженные газы должны быть одорированы.

ГОСТ 20448-90 «Газы углеводородные сжиженные топливные для коммунально-бытового потребления. Технические условия» распространяется на сжиженные углеводородные газы, предназначенные в качестве топлива для коммунально-бытового потребления и промышленных целей.

Для сжиженных углеводородных газов, предназначенных в качестве топлива для коммунально-бытового потребления и про-

мышленных целей, этим стандартом в зависимости от содержания основного компонента установлены следующие марки:

- ПТ – пропан технический;
- СПБТ – смесь пропана и бутана технических;
- БТ – бутан технический.

Применение различных марок сжиженных газов в зависимости от макроклиматических районов страны приведено в приложении к ГОСТ 20448–90.

По физико-химическим показателям эти сжиженные углеводородные газы должны соответствовать требованиям и нормам, приведенным в табл. 1.5.

По согласованию изготовителя с потребителем допускается вырабатывать газ марки СПБТ с массовой долей пропана и пропилена не менее 60%.

При массовой доле меркаптановой серы в сжиженном газе 0,002 % и более допускается не определять интенсивность запаха. При массовой доле меркаптановой серы менее 0,002% или интенсивности запаха менее 3 баллов сжиженные газы должны быть одорированы по методике, утвержденной в установленном порядке.

При выработке газа марки ПТ из дезанизированного сырья давление насыщенных паров при температуре 20°C допускается не менее 0,14 МПа.

Таблица 1.5

**Показатели качества сжиженных углеводородных газов,
используемых в качестве топлива
для коммунально-бытового потребления и промышленных целей**

№	Наименование показателя	Норма для марки			Метод испытания
		ПТ	СПБТ	БТ	
1	Массовая доля компонентов, %:				ГОСТ 10679
	сумма метана, этана и этилена	Не нормируется			
	сумма пропана и пропилена, не менее	75	Не нормируется		
	сумма бутанов и бутиленов, не менее	Не нормируется	—	60	
	не более		60	—	

Окончание табл. 1.5

№	Наименование показателя	Норма для марки			Метод испытания
		ПТ	СПБТ	БТ	
2	Объемная доля жидкого остатка при 20 °С, %, не более	0,7	1,6	1,8	ГОСТ 20448
3	Давление насыщенных паров, избыточное, МПа, при температуре:				ГОСТ 28656, ГОСТ Р 50994
	плюс 45 °С, не более	1,6	1,6	1,6	
	минус 20 °С, не менее	0,16	–	–	
4	Массовая доля сероводорода и меркаптановой серы, %, не более	0,013	0,013	0,013	ГОСТ 22985
	в том числе сероводорода, не более	0,003	0,003	0,003	ГОСТ 22985 или ГОСТ 11382
5	Содержание свободной воды и щелочи	Отсутствие			ГОСТ 20448
6	Интенсивность запаха, баллы, не менее	3	3	3	ГОСТ 22387.5 и ГОСТ 20448

Новый ГОСТ Р 52087-2003 «Газы углеводородные сжиженные топливные. Технические условия» объединяет в себе требования указанных выше ГОСТов и распространяется на углеводородные сжиженные топливные газы (далее – сжиженные газы), применяемые в качестве топлива для коммунально-бытового потребления, моторного топлива для автомобильного транспорта, а также в промышленных целях.

Физико-химические и эксплуатационные показатели сжиженных газов, регламентируемые этим стандартом, приведены в табл. 1.6.

Допускается не определять интенсивность запаха при массовой доле меркаптановой серы в сжиженных газах марок ПТ, ПБТ и БТ 0,002% и более, а марок ПА и ПБА – 0,001% и более. При массовой доле меркаптановой серы менее указанных значений или интенсивности запаха менее 3 баллов сжиженные газы должны быть одорированы в установленном порядке.

При температурах минус 20 °С и минус 30 °С давление насыщенных паров сжиженных газов определяют только в зимний период.

Таблица 1.6

Показатели качества сжиженных углеводородных газов

№	Наименование показателя	Норма для марки					Метод испытания
		ПТ	ПА	ПБА	ПБТ	БТ	
1	Массовая доля компонентов, %:						ГОСТ 10679
	сумма метана, этана и этилена	Не нормируется					
	сумма пропана и пропилена, не менее	75	—	—	Не нормируется		
	в том числе пропана	—	85±10	50±10	—	—	
	сумма бутанов и бутиленов:	Не нормируется			—	—	
	не более	—	—	—	60	—	
	не менее	—	—	—	—	60	
	сумма непредельных углеводородов, не более	—	6	6	—	—	
2	Объемная доля жидкого остатка при 20 °С, %, не более	0,7	0,7	1,6	1,6	1,8	ГОСТ Р 52087
3	Давление насыщенных паров, избыточное, МПа, при температуре:						ГОСТ Р 50994 или ГОСТ 28656
	плюс 45°С, не более	1,6					
	минус 20°С, не менее	0,16	—	0,07	—	—	
	минус 30°С, не менее	—	0,07	—	—	—	
4	Массовая доля сероводорода и меркаптано-вой серы, %, не более	0,013	0,01	0,01	0,013	0,013	ГОСТ 22985 или ГОСТ Р 50802
	в том числе сероводорода, не более	0,003					ГОСТ 22985 или ГОСТ Р 50802
5	Содержание свободной воды и щелочи	Отсутствие					ГОСТ Р 52087
6	Интенсивность запаха, баллы, не менее	3					ГОСТ 22387.5 или ГОСТ Р 52087

При применении сжиженных газов марок ПТ и ПБТ в качестве топлива для автомобильного транспорта массовая доля суммы непредельных углеводородов не должна превышать 6%, а давление насыщенных паров должно быть не менее 0,07 МПа для марок ПТ и ПБТ при температурах минус 30°C и минус 20°C соответственно.

Требования к сжиженным углеводородным газам (технический пропан, технический бутан и их смесь), поставляемым на экспорт, установлены двумя стандартами: межгосударственным стандартом ГОСТ 21443-75 «Газы углеводородные сжиженные, поставляемые на экспорт. Технические условия» и государственным стандартом Российской Федерации ГОСТ Р 51104-97 «Газы Российского региона углеводородные сжиженные, поставляемые на экспорт. Технические условия».

По межгосударственному стандарту сжиженные углеводородные газы, поставляемые на экспорт, должны по физико-химическим показателям соответствовать требованиям и нормам, приведенным в табл. 1.7.

Таблица 1.7

**Показатели качества сжиженных углеводородных газов,
поставляемых на экспорт**

№	Наименование показателя	Нормы			Методы испытаний
		ПТ	БТ	СПБТ	
1	Массовая доля компонентов, %:				ГОСТ 10679
	<i>метан-этан, не более</i>	2,0	—	4,0	
	<i>пропан, не более</i>	—	1,0	—	
	<i>не менее</i>	95,0	—	40,0	
	<i>сумма бутанов, не более</i>	5,0	—	60,0	
	<i>не менее</i>	—	98,0	—	
	<i>в том числе:</i>				
	<i>нормальный бутан, не менее</i>	—	96,0	—	
	<i>изобутан, не более</i>	—	2,0	—	
2	Давление насыщенных паров при 45°C, МПа (кгс/см ²), не более	1,6 (16)	0,6 (6,0)	1,6 (16)	ГОСТ 21443

Окончание табл. 1.7

№	Наименование показателя	Нормы			Методы испытаний
		ПТ	БТ	СПБТ	
4	Массовая доля общей серы (для неодорированного газа), %, не более	0,01	0,005	0,01	ГОСТ 21443
5	Испытание на медную пластинку (для неодорированного газа)	Выдерживает			ГОСТ 21443
6	Содержание свободной воды	Отсутствие			ГОСТ 21443
7	Содержание щелочи	Отсутствие			ГОСТ 21443
8	Массовая доля метанола, %, не более	0,005			ГОСТ 21443

По российскому стандарту сжиженные углеводородные газы, поставляемые на экспорт, должны по физико-химическим показателям соответствовать требованиям и нормам, приведенным в табл. 1.8.

Таблица 1.8

**Показатели качества сжиженных углеводородных газов,
поставляемых на экспорт**

№	Наименование показателей	Норма по маркам			Метод испытания
		ПТ	БТ	СПБТ	
1	Теплота сгорания низшая, МДж/кг	45,5	46,5	46,0	ГОСТ 22667 или ГОСТ 27193
2	Массовая доля компонентов, %,				ГОСТ 10679
	метана-этана, не более	2,0	—	—	
	пропана, не более	—	1,0	—	
	не менее	95,0	—	40,0	
	суммы бутанов, не более	5,0		60,0	
	не менее	—	98,0	—	
	в том числе:				
	нормального бутана, не менее	—	96,0	—	
	изобутана, не более	—	2,0	—	
	суммы непредельных углеводородов, не более	2,0	0,1	2,0	
3	Объемная доля жидкого остатка при 20°C, %, не более	отс.	2,0	2,0	ГОСТ Р 51104

№	Наименование показателей	Норма по маркам			Метод испытания
		ПТ	БТ	СПБТ	
4	Давление насыщенных паров при 45°C, МПа, не более	1,6	0,6	1,6	ГОСТ Р 50994 или ГОСТ 28656
5	Массовая доля общей серы (для неводородированного газа), не более	0,01	0,005	0,01	ГОСТ 22986
6	Испытание на медную пластинку (для неводородированного газа)	Выдерживает			ГОСТ Р 51104
7	Массовая доля метанола, %, не более	0,005	0,005	0,005	ГОСТ Р 51104
8	Содержание свободной воды и щелочи	Отсутствие			ГОСТ Р 51104

Оба стандарта допускают по соглашению с потребителем изменение соотношения пропана и бутана в смеси, а также не нормировать массовую долю суммы непредельных углеводородов при использовании сжиженного углеводородного газа на бытовые нужды.

По ГОСТ 21443-75 одоризацию сжиженного углеводородного газа можно проводить по соглашению с потребителем.

ГОСТ Р 51104-97 имеет еще ряд допущений, которые согласуются с покупателем:

- вместо массовой доли общей серы (для неводородированного газа) допускается определять массовую долю сероводорода и меркаптановой серы (для неводородированного газа) по ГОСТ 22985 без изменения нормы по маркам;
- допускается вырабатывать на бытовые нужды одорированный сжиженный газ с массовой долей сероводорода и меркаптановой серы не более 0,013 % по ГОСТ 22985, при этом массовая доля общей серы не определяется;
- допускается вырабатывать сжиженный газ марки БТ с массовой долей суммы непредельных углеводородов до 2 %;
- допускается вырабатывать на предприятии ООО «Газпром переработка» (Севергазпром) сжиженный газ марки СПБТ с со-

держанием массовой доли метана-этана не более 5,5 % и пропана не менее 35 %;

- допускается массовую долю метанола не определять.

Мировые требования схожи по многим показателям с требованиями стандартов, указанных выше. В качестве примера в Приложении Б приведены требования к СУГ, предназначенным для использования в качестве внутреннего, коммерческого и промышленного отопления и моторных топлив американского национального стандарта ASTM D1835-13 «Стандартные требования к сжиженным нефтяным (СН) газам».

1.5. Требования к стабильному газовому конденсату

Газовый конденсат – природная смесь легкокипящих нефтяных углеводородов, находящихся в недрах в газообразном состоянии, а при охлаждении и снижении давления до атмосферного (в условиях поверхности) распадающаяся на жидкую (конденсат) и газовую составляющие. Кроме того, газовые тяжелые углеводороды выделяются при добыче собственно природного газа, при перекачке природного газа по трубопроводам, так как перекачка идет под давлением до 25 МПа, а высококипящие углеводороды растворяются в метане под давлением.

При снижении давления из газа выделяется сырой (нестабильный) конденсат, содержащий, в отличие от стабильного наряду с углеводородами C_5 и выше, растворенные газы метан-бутановой фракции. Стабильным газовым конденсатом по ГОСТ Р 53521-2009 называется газовый конденсат, получаемый путем очистки нестабильного газового конденсата от примесей и выделения из него углеводородов C_1 – C_4 .

Нестабильный газоконденсат доставляется приобретателю по конденсатопроводам под собственным давлением, а стабильный газовый конденсат – по трубопроводам или наливным транспортом. На ГПЗ или НПЗ газоконденсаты разделяют на фракции, применяемые при производстве топлив и как сырье для нефтехимического синтеза. Наряду со стабильным газовым конденсатом популярной маркой признан и стабильный газовый конденсат компаундированный нефтью.

Требования к качеству стабильного газового конденсата, подготовленного на установках первичной переработки к транспортированию или к применению в качестве сырья для дальнейшей переработки в Российской Федерации и на экспорт, определены в ГОСТ Р 54389-2011 «Конденсат газовый стабильный. Технические условия».

По содержанию хлористых солей, сернистых соединений стабильный газовый конденсат подразделяют на группы 1 и 2 (см. табл. 1.9).

Таблица 1.9

Показатели качества сжиженного газового конденсата

№	Наименование показателя	Значение для группы		Метод испытания
		1	2	
1	Давление насыщенных паров, кПа (мм рт. ст.), не более	66,7 (500)		ГОСТ 1756, ГОСТ Р 52340 и ГОСТ Р 54389
2	Массовая доля воды, %, не более	0.5		ГОСТ 2477 и ГОСТ Р 54389
3	Массовая доля механических примесей, %, не более	0.05		ГОСТ 6370
4	Массовая концентрация хлористых солей, мг/дм ³ , не более	100	300	ГОСТ 21534 и ГОСТ Р 54389
5	Массовая доля серы, %	Не нормируют. Определение по требованию потребителя		ГОСТ Р 51947, ГОСТ 19121 и ГОСТ Р 54389
6	Массовая доля сероводорода, млн ⁻¹ (ppm), не более	20	100	ГОСТ Р 50802
7	Массовая доля метил- и этилмеркаптанов в сумме, млн ⁻¹ (ppm), не более	40	100	ГОСТ Р 50802
8	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Не нормируют. Определение обязательно		ГОСТ 3900 и ГОСТ Р 54389
	15 °С, кг/м ³	Не нормируют. Определение по требованию потребителя		ГОСТ Р 51069 и ГОСТ Р 54389

Окончание табл. 1.9

№	Наименование показателя	Значение для группы		Метод испытания
		1	2	
9	Выход фракций, % до температуры °С: 100 200 300 360	Не нормируют. Определение обязательно		ГОСТ 2177 (метод 6)
10	Массовая доля парафина, %	Не нормируют. Определение по требованию потребителя		ГОСТ 11851
11	Массовая доля хлорорганических соединений, млн ⁻¹ (ppm)	Не нормируют. Определение по требованию потребителя		ГОСТ Р 52247 и ГОСТ Р 54389

По согласованию с потребителями допускается выпуск стабильного газоконденсата с давлением насыщенных паров не более 93,3 кПа (700 мм рт.ст.). Для организаций, перерабатывающих сернистое сырье и введенных в эксплуатацию до 1990 г., допускается по согласованию с потребителями и транспортными компаниями превышение значения по показателю 6 для стабильного газоконденсата группы 2 до 300 млн⁻¹ (ppm) и по показателю 7 для группы 2 до 0,3%. Если хотя бы по одному из показателей конденсат относят к группе 2, а по другим – к группе 1, то его признают соответствующим группе 2. Показатели 5–7 определяют по требованию потребителя только для конденсатов с содержанием сернистых соединений (в пересчете на серу) более 0,01% массовых.

Стабильный газовый конденсат нашел широкое применение как сырье для производства автомобильного бензина, дизельного и реактивного топлива. Содержание светлых нефтепродуктов (бензиновых и дизельных фракций) в газовых конденсатах составляет 90...100 %, в то время как в типовой нефти их обычно не больше 30...40 %. Ввиду широкого использования газоконденсата для получения бензина и ДТ ниже рассматриваются еще и некоторые требования к качеству этих моторных топлив. Помимо это-

го, получение дизельных и бензиновых фракций возможно и из газа и угля по технологии GTL. Как товарный продукт они практически не используются, однако в смеси с «традиционными» нефтяными топливами применяются довольно широко.

1.6. Требования к автомобильным бензинам

В настоящее время автомобильный бензин в России производится по двум государственным (национальным) стандартам:

- ГОСТ Р 51105-97 «Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Неэтилированный бензин. Технические условия»;
- ГОСТ Р 51866-2002 (EN 228-2004) «Топливо моторное. Бензин неэтилированный. Технические условия».

Автомобильный бензин по ГОСТ Р 51105-97 – Нормаль-80 и Регуляр-92 – предназначен для использования в качестве моторного топлива на транспортных средствах с бензиновыми двигателями, сконструированными для работы на неэтилированном бензине.

Принципиальное отличие бензина для автомобилей экологического класса 2 от бензина для автомобилей экологических классов 3, 4, 5 заключается в различных нормах содержания вредных веществ (компонентов), в конечном итоге влияющих на токсичность отработавших газов автомобильной техники. Например, в бензине класса 2 по ГОСТ Р 51105-97 объемная доля бензола нормируется не более 5%, а в бензине классов 3, 4, 5 – не более 1%. Еще заметнее разница экологических классов, если сравнивать содержание (концентрацию) серы: в бензине класса 2 этот показатель нормируется не более 500 мг/кг (или 0,05 % масс.), а в бензине класса 3 – не более 150 мг/кг, класса 4 – не более 50 мг/кг, класса 5 – не более 10 мг/кг.

Согласно требованиям ГОСТ Р 51866-2002 бензины классифицируются на 3 вида. Разница в видах заключается в ограничении объемной доли ароматических углеводородов (для вида I – 42%, для видов II и III – 35%), концентрации серы (для вида I – 150 мг/кг, для вида II – 50 мг/кг и для вида III – 10 мг/кг) и объемной доли N-метиланилина (для вида I и II – 1%, для вида III – отсутствие).

В указанных стандартах есть отличия в классификации бензина по классам испаряемости (не путать с экологическими классами по предназначению для автомобильной техники). С учетом

классов испаряемости для бензина различных регионов России (с учетом периода применения ГОСТ Р 51866-2002) нормируются показатели испаряемости – давление насыщенных паров, фракционный состав и максимальный индекс паровой пробки (индекс испаряемости). В зависимости от климатического района применения автомобильный бензин подразделяют на следующие классы: А, В, С, D (для летнего периода), C1, D1, E1, F1 (для переходных весенний/осенний периодов), С, D, E, F (для зимнего периода).

Различия в характеристиках испаряемости бензинов по ГОСТ Р 51105-97 и ГОСТ Р 51866–2002 заключаются в разных объемных долях испарившегося бензина при температурах 70°C и 100 °С при определении фракционного состава. В бензинах по ГОСТ Р 51105-97 указанных фракций содержится меньше нежели в бензинах по ГОСТ Р 51866–2002.

Переход нефтеперерабатывающей промышленности России к производству высококачественного бензина (с требованиями Евро-3...Евро-5) требует кардинальных изменений в технологиях производства с большими финансовыми затратами. При этом существенно изменяется и компонентный состав бензина. Чтобы обеспечить улучшение качества автомобильного бензина, требуется решение следующих задач:

- снижение содержания сернистых соединений в бензиновых компонентах до уровня, при котором возможно производство товарного бензина с содержанием серы не более 150, 50, 10 мг/кг;
- деароматизация компонентов и ограничение содержания олефиновых и ароматических углеводородов (в первую очередь бензола) до норм Евро-3, Евро-4, Евро-5;
- применение в составе автомобильного бензина алкилатов, изомеризатов, оксигенатов (спиртов и эфиров), моющих и многофункциональных присадок.

В табл. 1.10 приведены требования к характеристикам автомобильного бензина, установленные Техническим регламентом «О требованиях к бензинам автомобильному и авиационному, дизельному и судовому топливам, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту».

Требования к характеристикам автомобильного бензина по ГОСТ Р 51105-97 и ГОСТ Р 51866-2002 приведены в приложениях В и Г и соответственно.

Таблица 1.10

Требования к характеристикам автомобильного бензина по ТР

Характеристики автомобильного бензина	Единицы измерения	Нормы в отношении			
		класса 2	класса 3	класса 4	класса 5
Массовая доля серы, не более	мг/кг	500	150	50	10
Объемная доля бензола, не более	%	5,0	1,0	1,0	1,0
Концентрация свинца, не более	мг/дм ³	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Массовая доля кислорода, не более	%	—	2,7	2,7	2,7
Объемная доля углеводородов, не более:	%	—	42	35	35
ароматические					
олефиновые		—	18	18	18
Давление паров, не более	кПа	—	45–80 50–100	45–80 50–100	45–80 50–100
в летний период					
в зимний период					
Объемная доля оксигенатов, не более	%				
метанол		—	отсутствие	отсутствие	отсутствие
этанол		—	5	5	5
изопропанол		—	10	10	10
третбутанол		—	7	7	7
изобутанол		—	10	10	10
эфиры, содержащие пять или более атомов углерода в молекуле		—	15	15	15
другие оксигенаты (с температурой конца кипения не выше 210 градусов Цельсия, %)		—	10	10	10
Объемная доля процентов монометиланилина, не более	%	1,3	1	1	отсутствие

В табл. 1.11 приведено сравнение норм по ГОСТ Р 51105-97 «Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Неэтилированный бензин. Технические условия», ГОСТ Р 51866-2002 (EN 228-2004) «Топливо моторное. Бензин неэтилированный. Технические условия» и Технического регламента «О требованиях к бензинам автомобильному и авиационному, дизельному и судовому топливам, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту».

Таблица 1.11

**Сравнение требований нормативных документов
к характеристикам автомобильного бензина**

№	Параметр топлива	ГОСТ Р 51105	ГОСТ Р 51866	ТР
1	Октановое число топлива по исследовательскому/моторному методу	92/83 80/76	95/85 98/88	Не нормируется
2	Фракционный состав: объемная доля испарившегося бензина, % при температуре:			
	70 °С (И70) класс A, B класс C, CI, D, DI, E, EI, F, FI	15–48 15–50	20–48 22–50	Не нормируется
	100 °С (И100)	40–70	46–71	
3	Давление насыщенных паров, кПа:			
	класс A	45–60	45–60	
	класс B	45–70	45–70	
	класс C, CI	50–80	50–80	
	класс D, DI	60–90	60–90	
	класс E, EI	65–95	65–95	
	класс F, FI	70–100	70–100	
	класс 2			-
	класс 3,4,5			45–80 (лет. период) 50–100 (зим. период)
4	Содержание фактических смол, мг/100 см ³ , не более	5	5	Не нормируется
5	Индукционный период бензина (устойчивость к окислению), мин, не менее	360	360	Не нормируется
6	Испытание на медной пластине	Класс 1	Класс 1	Не нормируется

Окончание табл. 1.11

№	Параметр топлива	ГОСТ Р 51105	ГОСТ Р 51866	ТР
7	Плотность	725–780 700–750 (для Нормаль-80)	720–775	Не нормируется
8	Объемная доля бензола, %, не более		1	
	класс 2	5		5
	класс 3,4,5	1		1
9	Объемная доля ароматических углеводородов, % не более			
	класс 2	–		–
	класс 3	42		42
	класс 4,5	35		35
	вид I		42	
	вид II,III		35	
10	Концентрация серы, мг/кг, не более			
	класс 2	500		500
	класс 3	150		150
	класс 4	50		50
	класс 5	10		10
	вид I		150	
	вид II		50	
	вид III		10	
11	Объемная доля монометиланилина, %, не более			
	класс 2	1,3		1,3
	класс 3,4	1		1
	класс 5	отс.		отс.
	вид I и II		1	
	вид III		отс.	

1.7. Требования к дизельному топливу

Одним из самых распространенных энергоносителей, наряду с бензином, является дизельное топливо (ДТ). Область применения дизельного топлива достаточно широка. Основные же его потребители – грузовой и легковой автотранспорт, водный и железнодорожный транспорт, сельскохозяйственная техника. Кроме того, дизельное топливо часто используется в качестве топлива

на энергетических установках, в смазочно-охлаждающих средствах при механической и закалочных жидкостях при термической обработке металлов, а также для пропитывания кож.

На мировом рынке все более и более повышаются экологические требования к моторным топливам (бензинам и дизельным топливам) по содержанию серы, ароматических углеводородов (в частности, бензола). Особо жесткие требования вводятся по содержанию серы, поскольку она отравляет катализаторы, способствующие полному сгоранию топлива и нейтрализующие вредные примеси в выхлопных газах, особенно окислы азота. В то же время синтетическая нефть и моторные топлива, производимые по существующим в мире технологиям GTL из природного газа, характеризуются экологической чистотой, так как не содержат ароматических углеводородов, серы и азота.

GTL-дизтопливо может быть с успехом применено в качестве «экологической добавки». Другими словами, более чистое GTL-дизтопливо может быть смешано с обычным дизтопливом с целью повышения качественных характеристик последнего.

Сегодня в России действуют два стандарта на дизельное топливо – ГОСТ 305-82 «Топливо дизельное. Технические условия» и ГОСТ Р 52368–2005 «Топливо дизельное Евро. Технические условия».

По Техническому регламенту «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» дизельное топливо должно соответствовать требованиям согласно табл. 1.12.

Дизельное топливо может содержать красители (кроме зеленого и голубого цвета) и вещества-метки. Дизельное топливо не должно содержать металлосодержащие присадки.

ГОСТ Р 52368 по показателям качества аналогичен европейскому стандарту EN 590 и предусматривает производство дизельного топлива с содержанием серы 10, 50 и 350 ppm, т. е. 0,001; 0,005 и 0,035% соответственно. К дизельному топливу по ГОСТ Р 52368 (EN 590) предъявляются более жесткие требования по цетановому числу, температуре вспышки; нормируются также окислительная стабильность топлива, содержание полициклических ароматических углеводородов и смазывающая способность (табл. 1.13).

Таблица 1.12

Требования ТР к характеристикам дизельного топлива

Характеристики дизельного топлива	Единица измерения	Нормы в отношении			
		класса 2	класса 3	класса 4	класса 5
Массовая доля серы, не более	мг/кг	500	350	50	10
Температура вспышки в закрытом тигле, не ниже:	°C				
дизельного топлива, за исключением дизельного топлива для арктического климата		40	40	40	40
дизельного топлива для арктического климата		30	30	30	30
Фракционный состав – 95 процентов объемных перегоняется при температуре не выше	°C	360	360	360	360
Массовая доля полициклических ароматических углеводородов, не более	процентов	–	11	11	11
Цетановое число, не менее	–	45	51	51	51
Цетановое число для дизельного топлива для холодного и арктического климата, не менее	–	–	47	47	47
Предельная температура фильтруемости, не выше:	°C				
дизельного топлива для холодного климата		минус 20	минус 20	минус 20	минус 20
дизельного топлива для арктического климата		минус 38	минус 38	минус 38	минус 38
Смазывающая способность, не более	мкм	460	460	460	460

Таблица 1.13

Сравнение требований ГОСТ 305 и ГОСТ Р 52368

Показатель	ГОСТ 305	ГОСТ Р 52368 (EN 590)
Цетановое число, ед.	Не менее 45	Не менее 51
Смазывающая способность, мкм	Не более 460*	Не более 460
Содержание полициклических ароматических углеводородов, %	Не нормируется	Не более 8
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	Не ниже 62 Не ниже 40	Выше 55
Окислительная стабильность, г/куб.м	Не нормируется	Не более 25

* Для топлива с содержанием серы менее 0,05%.

В дизелях топливо является смазочным материалом для деталей топливной аппаратуры, поэтому показателю «смазывающая способность» уделяется самое большое внимание.

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) ответственны за отложения в камере сгорания, на форсунках, а также токсичность отработавших газов. ПАУ содержатся как в самом топливе, так и образуются в камере сгорания двигателя. От содержания в топливе ПАУ зависит и количество твердых частиц в отработавших газах дизелей.

Ужесточение требований к температуре вспышки дизельного топлива снижает его пожароопасность.

Показатель «окислительная стабильность» характеризует способность топлива к смоло- и осадкообразованию. С увеличением давления впрыска повышается температура подаваемого топлива, это накладывает ограничения на стабильность топлива. Кроме того, этот показатель определяет срок хранения топлива.

ГОСТ Р 52368 по сравнению с ГОСТ 305 устанавливает более точные (зарубежные) методы оценки содержания воды, загрязнений и коррозии.

Требования к характеристикам дизельного топлива по ГОСТ 305-82, ГОСТ Р 52368-2005 приведены в приложениях Е и Ж соответственно.

Нормативные ссылки к разделу 1

1. *ГОСТ 5542-2014 Газы горючие природные для промышленного и коммунально-бытового назначения. Технические условия*
2. *ГОСТ 27577-2000 Газ природный топливный компримированный для двигателей внутреннего сгорания. Технические условия*
3. *ISO 15403-1:2006 Natural gas – Natural gas for use as a compressed fuel for vehicles – Part 1: Designation of the quality*
4. *ISO/TR 15403-2:2006 Natural gas – Natural gas for use as a compressed fuel for vehicles – Part 2: Specification of the quality*
5. *ГОСТ Р 56021-2014 Газ горючий природный сжиженный топливо для двигателей внутреннего сгорания и энергетических установок. Технические условия*
6. *EN 1160:1996 Installations and equipment for liquefied natural gas – General characteristics of liquefied natural gas*
7. *ГОСТ 27578-87 Газы углеводородные сжиженные для автомобильного транспорта. Технические условия*
8. *ГОСТ 20448-90 Газы углеводородные сжиженные топливные для коммунально-бытового потребления. Технические условия*
9. *ГОСТ Р 52087-2003 Газы углеводородные сжиженные топливные. Технические условия*
10. *ГОСТ 21443-75 Газы углеводородные сжиженные, поставляемые на экспорт. Технические условия*
11. *ГОСТ Р 51104-97 Газы Российского региона углеводородные сжиженные, поставляемые на экспорт. Технические условия*
12. *ASTM D1835-13 Standard Specification for Liquefied Petroleum (LP) Gases*
13. *ГОСТ Р 54389-2011 Конденсат газовый стабильный. Технические условия*
14. *ГОСТ 2084-77 Бензины автомобильные. Технические условия*
15. *ГОСТ Р 51105-97 Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Неэтилированный бензин. Технические условия*
16. *ГОСТ Р 51866-2002 (EN 228-99) Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия*
17. *Технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту»*
18. *ГОСТ 305-82 Топливо дизельное. Технические условия*
19. *ГОСТ Р 52368-2005 Топливо дизельное Евро. Технические условия*



2. ОТБОР ПРОБ ГАЗА

Отбор проб газа принципиально отличается от пробоотбора жидких продуктов и требует особых знаний, умений и навыков. Ниже рассматриваются принципы и методы отбора природных и сжиженных газов для дальнейшего анализа.

2.1. Способы отбора проб

Правильность отбора пробы газа имеет существенное значение; если проба отобрана неправильно, дальнейший анализ бесполезен. Так, например, при недостаточно продутой газоотборной трубке состав отобранной пробы изменяется за счет газа, оставшегося от предыдущей пробы. При подсосе воздуха в результате неплотности соединений, особенно в случае образования разрежения при охлаждении пробы, отобранной в горячем состоянии, изменяется концентрация компонентов исследуемого газа. Проба, отбираемая из больших камер с неодинаковым составом газа по всему объему, не характеризует среднего состава газа в контролируемом пространстве. Проба, быстро отобранная из газопровода с резко меняющимся составом газа, также не является характерной.

При выборе точек для отбора проб газа следует прежде всего установить, каким способом должна быть отобрана проба, чтобы она могла правильно отразить состав контролируемого газа.

В условиях химического производства наиболее часто отбирают следующие пробы.

Средняя проба отбирается так, чтобы она могла характеризовать средний состав потока газа за более или менее длительный период времени или за полный цикл, или период процесса; при этом следует иметь в виду, что скорость газа в процессе цикла или периода меняется и соответственно должна изменяться скорость отбора пробы, т.е. отбор пробы должен производиться не как функция от времени, а как функция от расхода потока газа.

Верхняя проба отбирается из верхней части горизонтальной трубы или аппарата, обычно в том случае, когда газовый поток достаточно однороден и требуется взять пробу, не содержащую конденсата.

Центральная проба отбирается из центра трубы или средней точки аппарата.

Нижняя проба отбирается в точке, расположенной в нижней части аппарата, расстояние этой точки от нижней кромки аппарата составляет примерно 1/10 общей высоты объекта.

Последние три вида проб отбираются в тех случаях, когда требуется проверить состав газа на разных уровнях аппарата большого объема (например, газгольдера) или трубы большого сечения.

Сложная проба – это смесь нескольких проб, взятых из разных объектов или в разное время из одного и того же объекта.

Периодические пробы отбираются через определенные промежутки времени.

Разовые пробы – быстро отбираемые – характеризуют состав газа в данном месте (например, при отборе газа в точке, обычно не контролируемой, или при отборе пробы из баллона, содержащего сжатый, не конденсирующийся газ).

Существуют два метода отбора проб: прямой и косвенный (рис. 1).

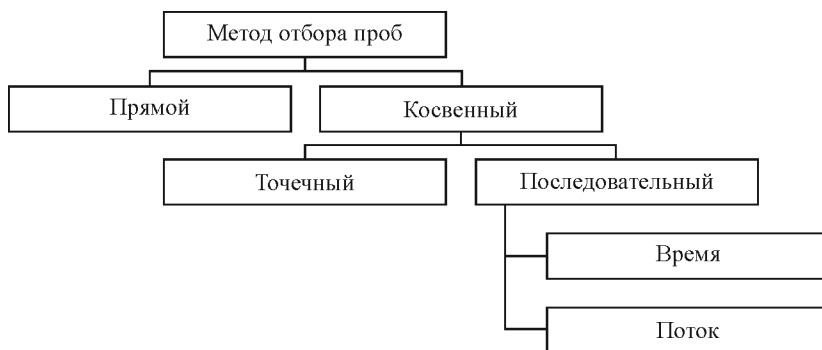


Рис. 1. Схема прямого и косвенного методов отбора проб

При прямом методе проба выводится из потока и прямо направляется на вход аналитического блока.

Отбор пробы газа осуществляется через пробоотборную трубку, которую врезают в стенку газопровода. К этой трубке при помощи резиновой трубки подсоединяют сосуд для отбора пробы. При открывании соответствующих кранов газ поступает в этот сосуд под собственным давлением или засасывается тем или иным способом.

Форма и расположение пробоотборной трубки определяются характером отбираемой пробы.

Пробы природного газа отбирают из газовых скважин, промысловых сборных линий, газопроводов и городских распределительных сетей, аппаратов, резервуаров хранения газа и других объектов.

Местом отбора проб из газовых скважин служит пробоотборный вентиль или манометрический штуцер с редукционным вентилем, установленным на головке скважины или выкидной линии фонтанной арматуры, или выкидной линии затрубья.

Местом отбора проб газа газоконденсатных скважин, дающих двухфазный поток, служит пробоотборный вентиль, установленный на выходе газа из первого после скважины сепаратора. Пробу жидкости отбирают из вентиля, установленного на уровнемере.

Пробы газа из скважин отбирают только в процессе непрерывного газообмена пласт-устье, когда достигается максимальное приближение к условиям, при которых на забое скважин и фонтанной арматуре не происходит скопления жидкости и в скважину не вносятся химические реагенты.

Местом отбора проб из газопровода, промышленного и технологического коллектора служит штуцер, снабженный запорным вентилем, или манометрический штуцер, расположенный в верхней части горизонтального участка или на вертикальном участке трубопровода.

Местом отбора проб газа из аппаратов служит вентиль, установленный на выходном трубопроводе основного потока газа возможно ближе к сепаратору. Пробы отбирают при установившихся технологических режимах работы аппарата.

Поток в газопроводе может быть ламинарным или турбулентным. Однако в системе отбора проб следует избегать образования ламинарного потока. Поток может быть однофазным или много-

фазным. Как правило, используют турбулентный однофазный поток газа. В газовых линиях также можно обнаружить двухфазные турбулентные потоки, когда текучая среда находится вблизи условий насыщения.

Например, если поток из сепаратора газа/жидкости будет находиться вблизи точки росы газа, то понижение температуры в линии будет приводить к конденсации и, следовательно, к образованию двухфазного потока.

Может случиться, что после узла смешения объединенные газовые потоки не полностью перемешались в газопроводе.

Если состав газа не полностью однороден, применение статического смесителя сможет улучшить однородность. Статический смеситель представляет собой камеру (полость), предназначенную для усреднения компонентного состава природного газа после узла смешения газовых потоков.

Ламинарный поток

Обычно в газопроводе ламинарный поток не образуется, поскольку вязкость газа мала, а скорости потока достаточно высоки для его образования. Однако конструкция системы отбора проб должна исключать возникновение ламинарного потока.

Турбулентный поток

Как правило, турбулентный поток является предпочтительным для системы отбора проб и в газовой линии, поскольку турбулентность обеспечивает хорошо перемешанную текучую среду.

Современная технология отбора проб природного газа недостаточно развита для того, чтобы выполнять отбор проб двухфазных (газ/жидкость) смесей с удовлетворительной точностью.

Газовая проба может частично конденсироваться в контейнере для пробы в процессе транспортирования или хранения до проведения анализа в лаборатории. Контейнеры с пробой высокого давления и газовые линии до аналитического блока всегда должны быть нагреты перед проведением анализа (за исключением газа, который не будет переходить границу фаз). Продолжительность и температура нагрева должны быть достаточны для того, чтобы обеспечить повторное испарение всех конденсированных углеводородов до начала проведения анализа.

Для того чтобы избежать проблем конденсации, температуру оборудования для обработки пробы следует поддерживать выше точки росы при любом давлении в системе отбора проб.

Процесс, при котором некоторые компоненты газа адсорбируются на твердых поверхностях или десорбируются с них, называется сорбцией. Сила притяжения между некоторыми компонентами газа и твердыми поверхностями является чисто физической и зависит от природы участвующих в этом процессе материалов.

Природный газ может содержать несколько компонентов, которые проявляют сильные сорбционные свойства. На это следует обратить особое внимание в случае определения тяжелых углеводородов или примесей на уровне следов.

Если газ не несет с собой большого количества механических примесей (пыли, масла, капель жидкости, туманов), пробоотборная трубка устанавливается так, чтобы конец ее находился в центре газопровода, где быстрее всего происходит смена газа (рис. 2). Пробоотборная трубка не должна оканчиваться около стенки трубы газопровода во избежание попадания в пробу застоявшегося около стенок газа.

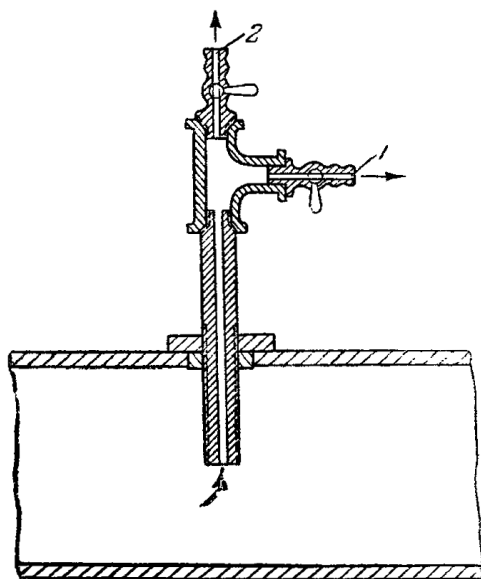


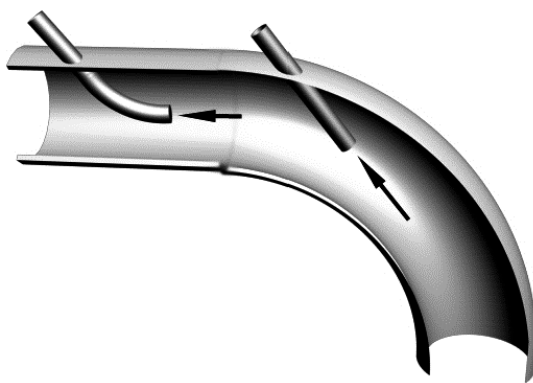
Рис. 2. Пробоотборная трубка:

1 – штуцер для отбора пробы, 2 – штуцер для продувки

При отборе пробы газа, несущего механические примеси, определение которых в данной пробе не предполагается, пробоотборная трубка должна быть согнута по ходу газа.

Если же проба отбирается для определения содержания в газе пыли, смолы или туманов, должны быть приняты меры, предупреждающие оседание взвешенных в газе частиц при входе в пробоотборную трубку и в ней самой. Для этой цели пробоотборная трубка должна быть установлена так, чтобы направление и скорость газового потока в ней были такими же, как в газопроводе.

Первое достигается изгибом пробоотборной трубки навстречу газовому потоку. Еще удобнее установка такой трубки на повороте газопровода (рис. 3).



**Рис. 3. Установка пробоотборных трубок
для определения пыли и туманов**

Для того чтобы скорость газового потока в пробоотборной трубке была такой же, как в газопроводе, пробоотборная трубка должна иметь соответствующее сечение.

Материал, из которого изготавливается пробоотборная трубка, определяется составом отбираемого газа и его температурой.

С одной стороны, нельзя допускать, чтобы материал трубки изменял состав отбираемого газа, как, например, это наблюдается в случае применения железных неохлаждаемых трубок для отбора проб при температурах выше 600° ; железо в этом случае может реагировать с двуокисью углерода и водяными парами, при-

чем образуется окись углерода и водород, и следовательно, изменяется состав газовой пробы.

С другой стороны, материал пробоотборной трубки не должен разрушаться под действием компонентов газовой смеси, вызывающих коррозию.

Химически активные компоненты могут вступать в реакции с материалом оборудования для отбора проб (например, реакции окисления) или проявлять хемосорбционные свойства. Кроме того, материалы, применяемые в таком оборудовании, могут оказаться катализаторами реакций в пробах (например, в смесях со следами сероводорода, воды и карбонилсульфида).

Стекланные тугоплавкие трубки можно применять при температурах до 500°; трубки из жаростойкого стекла (пирекс) устойчивы до 800°; трубки из кварца – до 1000° (выше этой температуры кварц становится пористым). При температурах выше 1000° можно применять трубки из глазурованного фарфора (неглазурованные фарфоровые трубки могут пропускать водород и метан). Общим недостатком этих материалов является их хрупкость.

Неохлаждаемые металлические трубки – железные, медные или свинцовые – можно применять при относительно низких температурах, приблизительно до 250°. При более высоких температурах эти трубки следует охлаждать, иначе вследствие большой теплопроводности металла будут разрушаться резиновые трубки, которыми газовые пипетки подсоединяются к пробоотборным трубкам. Охлаждение производится обычной водяной рубашкой (рис. 4).

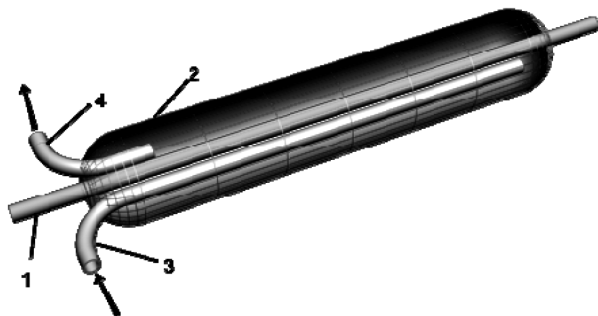


Рис. 4. Пробоотборная трубка с водяной рубашкой:
1 – медная пробоотборная трубка; 2 – водяная рубашка;
3 – поступление воды; 4 – выход воды

При отборе проб газа под высоким давлением устанавливают толстостенные металлические трубки с игольчатыми дроссельными вентилями (рис. 5).

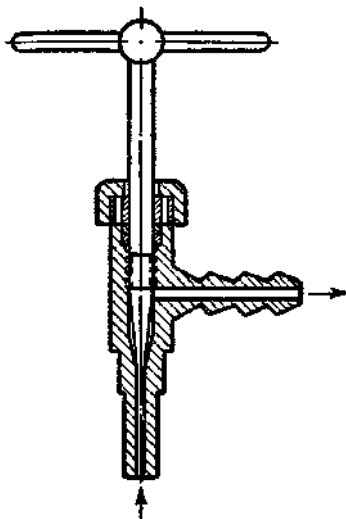


Рис. 5. Игольчатый вентиль

Пригодность материалов, применяемых в системах отбора проб, зависит от состава отбираемого газа. Обычно рекомендуют применять нержавеющую сталь для всех поверхностей, с которыми будет контактировать газ. Седла клапанов и уплотнения поршней должны быть изготовлены из упругого материала, удобного в обслуживании. При отборе проб влажных или высокотепляющих газов или газов, содержащих сероводород или диоксид углерода, возникают дополнительные проблемы с материалами. Для таких газов может потребоваться применение специальных материалов и покрытий в системе отбора проб. Рекомендуется покрывать внутренние поверхности баллонов для отбора газов с высоким содержанием сероводорода политетрафторэтиленом (ПТФЭ) или эпоксидной смолой. Химически активные компоненты, такие как сероводород и ртуть, следует определять на месте, используя методы прямого отбора проб, когда это практически выполнимо, поскольку даже применение баллонов с покрытиями не может гарантировать отсутствие адсорбции этих компонентов.

Применения таких мягких металлов как латунь, медь и алюминий следует избегать в тех случаях, когда могут возникнуть проблемы с коррозией и усталостью металла. Однако в некоторых случаях, когда реакционная способность имеет критическое значение, алюминий может быть использован в качестве материала контейнеров для проб.

Обычно материалы, входящие в контакт с пробами или градуировочными газами, должны иметь следующие характеристики:

- непроницаемость для всех газов;
- минимальная сорбция;
- химическая инертность по отношению к компонентам природного газа.

Из-за возможного присутствия в природном газе малых количеств соединений серы, ртути, диоксида углерода и др. все оборудование и фитинги должны быть изготовлены преимущественно из нержавеющей стали, а при низком давлении газа – из стекла. Однако имеются альтернативные материалы, перечисленные в табл. 2.1.

Таблица 2.1

**Совместимость материалов для систем отбора проб
с компонентами газа**

Материал	Совместимость ¹⁾ с компонентами газа							
	C _n H _m	COS, CO ₂	CH ₃ OH, O ₂	H ₂ S, RSH, THT	H ₂ O	He	Hg	H ₂ , CO
Нержавеющая сталь	a	a	a	b	b	a	b	a
Стекло ²⁾	a	a	a	a	a	a	a	a
ПТФЭ ³⁾	b	b	b	a	c	c	c	b
Полиамид	a	a	b	a	c	a	c	a
Алюминий	a	a	a	b	b	a	c	a
Титан	a	a	a	a	a	a	a	a

¹⁾ а – пригоден; b – пригоден условно; c – не рекомендуется.

²⁾ Стекло является высокоинертным материалом, но оно хрупкое и небезопасное для отбора проб при давлении выше атмосферного.

³⁾ Политетрафторэтилен (фторопласт) инертен, но может проявлять адсорбционные свойства. Кроме того, он проницаем, например для воды, He и H₂. ПТФЭ покрытия могут иметь дефекты, и поэтому части внутренней поверхности могут оказаться незащищенными.

Углеродистая сталь и другие относительно пористые материалы могут удерживать в потоке природного газа более тяжелые компоненты природного газа и загрязняющие его примеси, такие как диоксид углерода и сероводород, и не должны применяться в системе отбора проб.

Хотя нержавеющая сталь обычно является хорошим материалом при изготовлении оборудования для отбора проб, перед ее применением пользователю рекомендуется проконсультироваться с экспертами по коррозии.

Нержавеющая сталь обычно не годится для потоков, содержащих воду. Однако установлено, что некоторые марки нержавеющей стали, такие как 12X18H10T и 08X18H12T, могут быть признаны пригодными.

Эпоксидные (или фенольные) покрытия будут уменьшать или устранять адсорбцию соединений серы и других компонентов, содержащихся в небольших количествах. Ими непрактично покрывать небольшие фитинги, клапаны и другие детали малой площади. Потери газовых компонентов из-за таких незащищенных поверхностей можно, однако, обнаружить и измерить, если их объемная доля составляет миллиардные или миллионные доли (из-за незначительности таких потерь на практике ими можно пренебречь).

Применение других полимеров должно ограничиваться трубами или переходниками, соединяющими узлы оборудования, где отсутствует прямой контакт с пробой или такой контакт незначителен. Особое внимание на используемые полимеры следует обратить в случае анализа воды или соединений серы. Однако хорошие результаты можно получить, применяя полиамидный материал для коротких труб.

В некоторых случаях при низких давлениях можно применять мягкий поливинилхлорид (ПВХ).

Перед тем как применить в системе отбора проб новый полимерный материал, его следует испытать с помощью аттестованных смесей при ожидаемых концентрациях, чтобы установить, не влияет ли он на состав пробы.

Применение резиновых трубок или переходников не рекомендуется даже при низких давлениях из-за высокой реакционной способности и проницаемости резины.

Силиконовые резины известны своей высокой адсорбцией и проницаемостью для многих компонентов.

Применение в системе отбора проб разнородных металлов, контактирующих друг с другом, может привести к повышению скорости коррозии и, как следствие, к погрешностям при отборе проб и/или проблемам с безопасностью.

При установке пробоотборных трубок надо следить за тем, чтобы они были хорошо уплотнены. Всякая возможность подсоса газа в месте уплотнения трубок и поблизости от него должна быть исключена.

Для обнаружения утечек следует проводить регулярную проверку герметичности линий и оборудования. Незначительные утечки или диффузия могут влиять на состав газа в случае определения примесей на уровне следов (вода или атмосферный кислород могут диффундировать в трубу или в контейнер даже при высоком давлении: разность парциальных давлений компонентов определяет направление, в котором они будут диффундировать). При наличии водорода следует проявлять особую осторожность.

Утечки можно обнаружить с помощью растворов моющих средств, повышая давление в пробоотборной линии, или с помощью более сложных методов, например с помощью гелиевых те-чеискателей.

2.1.1. Коммуникации (соединительные трубки)

Когда пробу нельзя отбирать в непосредственной близости от газопровода, пробоотборную трубку приходится наращивать, иногда довольно значительно. Следует иметь в виду, что это создает дополнительный мертвый объем, и поэтому диаметр трубок должен быть как можно меньшим. Эти трубки надо располагать и укреплять так, чтобы их было удобно разбирать и чистить. Соединения должны быть плотными и предохранять от утечки газа или подсоса воздуха. При отборе пробы соединительные трубки необходимо хорошо продувать для удаления газа от предыдущей пробы. Если состав подлежащего контролю газа более или менее постоянный, то для промывки коммуникаций достаточно, чтобы объем протекающего по ним газа сменился 5–6 раз.

При резких колебаниях состава или при определении в газе следов примесей объем промываемого газа следует менять до 20 раз.

Для отбора пробы газа из производственных аппаратов и трубопроводов применяются стеклянные аспираторы, газовые пипетки, газометры с гидравлическим затвором, сухие газометры, сосуды шарообразной формы и реже резиновые баллоны. Выбор емкости зависит от количества и состава газа и от давления в системе.

2.1.2. Сосуды для отбора проб

Характер сосудов, применяемых для отбора проб, определяется качеством и объемом отбираемой пробы. Объем пробы может быть довольно большим, например в случае средних проб; но во всяком случае отобранной пробы должно быть достаточно для проведения анализа выбранным методом и для повторных определений.

Контейнер для проб не должен каким-либо образом изменять состав газа или влиять на отбор газовых проб. Материалы, клапаны, уплотнения и другие элементы контейнера для проб следует выбирать, имея в виду сохранность компонентного состава пробы.

Контейнеры для отбора проб обычно изготавливают из стекла (для очень низких давлений, избыточное давление ниже 0,2 МПа), нержавеющей стали, сплавов титана или алюминия. Специальные внутренние покрытия для металлических контейнеров обеспечивают минимальную химическую активность к соединениям серы. Именно такие покрытия и должны использоваться. Если контейнеры являются недостаточно герметичными по вакууму, то они должны быть оборудованы не менее чем двумя клапанами, позволяющими проводить продувку газовой пробой. Поверхность контейнера, контактирующая с газом, должна быть свободна от смазки, масла или любого другого загрязняющего продукта. Для исключения адсорбции поверхности следует тщательно очищать.

Для вентилях рекомендуется использовать мягкие уплотнительные прокладки вместо седел типа металл-металл.

Газовые пипетки. Чаще всего для отбора газовых проб применяется так называемая газовая пипетка. Она представляет собой трубку емкостью 250–500 мл, с затворами на концах. Этими затворами могут служить стеклянные трубки, запаиваемые после отбора пробы (рис. 6, 1), или резиновые трубки, закрытые стек-

лянными палочками (рис. 6, 2). Оба эти вида пипеток наиболее подходят для перевозки и хранения проб. Вместо стеклянных палочек резиновые трубки можно закрывать зажимами.

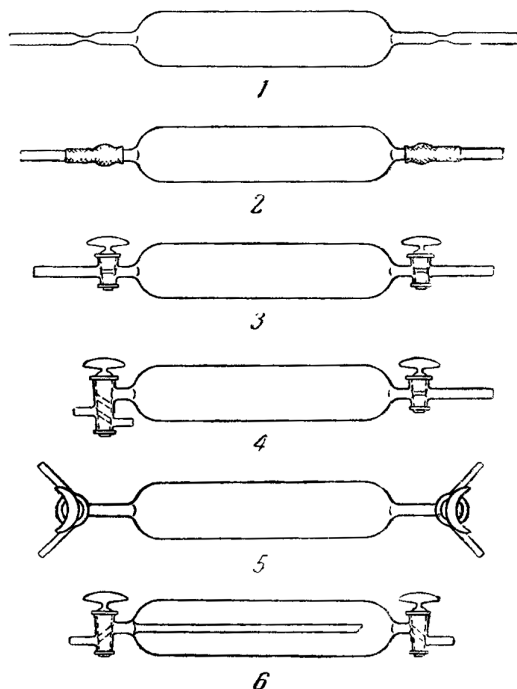


Рис. 6. Газовые пипетки:

- 1 – запаиваемая после отбора пробы;
2 – закрываемая стеклянными палочками; 3 – с двухходовыми кранами;
4 – с кранами, имеющими косые каналы; 5 – с серповидными кранами;
6 – для отбора пробы под постоянным давлением

Для проб, не подлежащих длительному хранению, удобнее пипетки с кранами: двухходовыми (рис. 6, 3), трехходовыми с двумя косыми ходами в корпусе крана (рис. 6, 4) и серповидными (рис. 6, 5). Пипетка с внутренней трубкой (рис. 6, 6) дает возможность отбирать пробу газа под постоянным давлением (при условии свободного вытекания жидкости).

Газовые пипетки бывают также металлические, медные или цинковые, с трубками или кранами на концах. Их емкость может достигать двух литров.

Всякий сосуд для отбора пробы должен быть чистым, не содержать жиров (легко попадающих в него из кранов), смол и сажи. Краны должны быть хорошо смазаны и плотно закрыты. Перед применением сосуд должен быть проверен на герметичность. Если пробу требуется хранить более или менее долго, затвор сосуда следует залить снаружи воском или другим подходящим для этой цели материалом.

Пробы веществ, разлагающихся или полимеризующихся на свету, должны содержаться в ящике, защищенном от света.

Отбор проб при большом избыточном давлении. В простейшем случае, при избыточном давлении и возможности выпуска газа в атмосферу помещения, пипетка подсоединяется на резиновой трубке к пробоотборной трубке и продувается газом до полной замены находившегося в пипетке газа.

Отбор проб при малом избыточном давлении. Если газ находится под давлением, близким к атмосферному, то пробу приходится засасывать в пипетку. Для этой цели можно использовать резиновую грушу (рис. 7), приводимую в действие от руки. Ею засасывается от 12 до 20 л газа в минуту. Можно пользоваться также поршневыми насосами. Большие количества газа можно просасывать при помощи стеклянного или металлического водоструйного насоса.

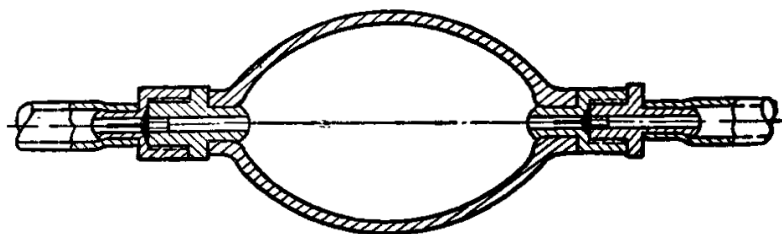


Рис. 7. Резиновая груша

Отбор проб при помощи запирающей жидкости. Газ можно засасывать в пипетку при помощи запирающей жидкости.

Отбор пробы при помощи запирающей жидкости является одной из основных операций в газовом анализе.

2.2. Отбор пробы при помощи запирающей жидкости

Из емкостей и газопроводов пробу газа отбирают в большинстве случаев в аспираторы (рис. 8) и газовые пипетки (рис. 9).

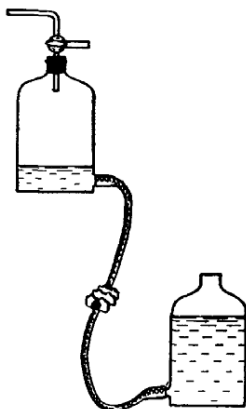


Рис. 8. Аспиратор для отбора пробы газа

Аспиратор – это прибор, состоящий из двух склянок с боковыми тубусами. Тубусы соединены между собой резиновым шлангом, на середине которого имеется винтовой зажим. Одна из склянок снабжена стеклянным краном и служит для забора газа. Другая является напорной уравнивающей склянкой.

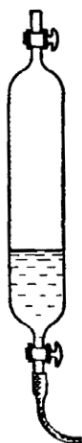


Рис. 9. Газовая пипетка для отбора пробы газа

Так как многие газы растворимы в воде, то в качестве напорной жидкости применяют насыщенный раствор поваренной соли или 10%-ный раствор серной кислоты. Перед отбором пробы склянку с краном заполняют напорной жидкостью доверху, а склянку без крана – до тубуса. Для насыщения напорной жидкостью исследуемым газом его набирают через кран в заборную склянку и встряхивают аппарат в течение 3–5 мин. Эту операцию повторяют 2–3 раза, беря каждый раз свежую порцию газа. Для уменьшения выделения газа из напорной жидкости уравнительную склянку аспиратора следует закрывать пробкой с капиллярной трубкой.

Для проверки аспиратора на герметичность заборную склянку заполняют напорной жидкостью до крана и при закрытом кране опускают уравнительную склянку вниз, наблюдая при этом за изменением уровня жидкости в заборной склянке. Если после некоторого снижения уровень жидкости станет постоянным, аспиратор герметичен. Такой же порядок соблюдают и при подготовке газовых пипеток.

В зависимости от вместимости бутылки в аспиратор можно набрать до 15 л газа. В газовые пипетки набирают 100–500 мл газа.

В качестве примера разберем порядок отбора пробы газа в аспиратор из газопровода, находящегося под разрежением. Как видно на рисунке 10, для присоединения аспиратора к газопроводу приварены два штуцера с кранами. Штуцеры следует располагать на прямом участке газопровода на расстоянии не менее пяти его диаметров от места поворота, отвода, изменения сечения и расположения задвижек на трубе, так как всякое изменение движения газового потока может изменить его состав, особенно в тех случаях, когда газ смешан с легкоиспаряющейся жидкостью (например, отбор пробы газа из газофракционирующей установки).

К одному из штуцеров присоединяют заборную склянку аспиратора, заполненную до трехходового крана жидкостью. Промывают трубку от трехходового крана до штуцера, открывая краны на газопроводе и заборной склянке. Опуская уравнительную склянку, набирают не более 1 л газа. Закрывают кран на газопроводе и, переключая трехходовой кран, выпускают газ в атмосферу

поднятием уравнильной склянки. Далее к другому штуцеру, расположенному на 40–60 см ниже по ходу газа, присоединяют уравнительную склянку, снабженную краном. Для отбора пробы газа открывают краны на газопроводе и на склянках. В результате создавшегося разрежения в заборную склянку набирается газ.

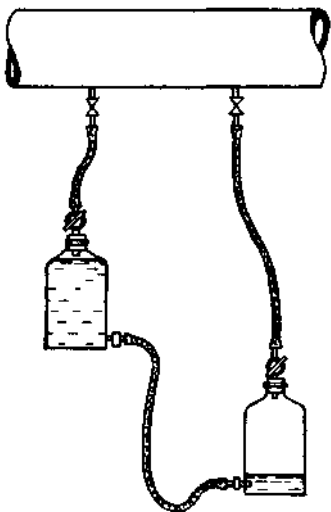


Рис. 10. Отбор проб газа в аспиратор из газопровода

Наполненный газом аспиратор отсоединяют от газопровода, предварительно закрыв краны в обратном порядке. Иногда для создания большего разрежения в аспираторе к горлу уравнильной склянки присоединяют водоструйный насос. С помощью емкостей с напорающей жидкостью можно отобрать пробу газа, находящегося как под разрежением, так и под давлением, близким к атмосферному.

В лабораториях довольно широкое применение нашел также газометр с напорной воронкой (рис. 11). Он состоит из удлиненной напорной воронки с краном 4, которая вставляется в горло бутылки с двумя тубусами. Нижний тубус снабжен краном 3, а верхний — краном 2 и манометром 1 для измерения давления газа в газометре. Подготовка газометра для взятия пробы проводится следующим образом. При открытых кранах 4 и 2 через напорную воронку наливают в бутылку газометра свежий насыщенный раствор поваренной соли, пока из нее не вытиснется весь воздух. В

воронке всегда оставляют раствор. Закрыв кран 4, присоединяют к источнику газа кран 2. Выпуская раствор через кран 3 засасывают газ в газометр. Прежде чем пользоваться газометром, следует свежий раствор поваренной соли насытить анализируемым газом. Эту операцию проводят так же, как при подготовке аспиратора. Выпуск газа из газометра осуществляется через кран 2 с помощью запорной жидкости, которая из воронки стекает в бутылку и создает в ней давление.

2.3. Отбор пробы в сухие газометры

Газовые смеси, содержащие хорошо растворимые в воде компоненты, отбирают в сухие газометры. Сухой газометр представляет собой двугорлую или одногорлую склянку с двумя отводами и кранами (рис. 12). Перед применением сухой газометр проверяют на герметичность. Для этого присоединяют один его отвод к вакуум-насосу, а другой к ртутному манометру и помещают в предохранительный чехол из плотной ткани, чтобы предохранить работающего от осколков в случае разрыва газометра. Откачивают воздух до остаточного давления 6500–8000 Па (50–60 мм рт. ст.) и наблюдают за манометром в течение 10 мин. Постоянство уровня ртути указывает на герметичность газометра.

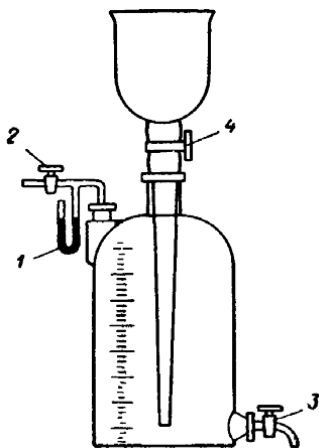


Рис. 11. Газометр с напорной воронкой:

1 – манометр, 2–4 – кран

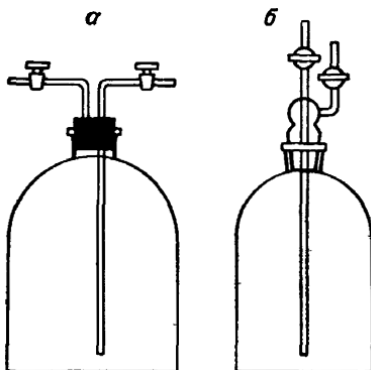


Рис. 12. Сухие газометры:

а – с резиновой пробкой, б – со шлифом

Для отбора пробы газа присоединяют один отвод газометра к источнику газа, находящегося под небольшим давлением. Открыв оба крана, продувают газометр десятикратным объемом газа. По окончании продувания закрывают кран газометра на выходе газа, затем быстро на входе и, наконец, перекрывают источник газа. При этих условиях газ в газометре будет находиться под небольшим давлением. Если в трубопроводе или аппарате смесь жидких и газообразных углеводородов находится под давлением, например в узлах газодиффузионной установки, то перед отбором пробы газ редуцируется вентилем высокого давления, установленным на заборном штуцере, а к обеим трубкам газометра прикрепляются игольчатые вентили.

Если давление в аппарате или газопроводе меньше атмосферного или равно ему, для отбора пробы газа применяются емкости, из которых предварительно откачан воздух. Газометры этого типа должны выдерживать вакуум, соответствующий остаточному давлению 400–650 Па (3–5 мм рт. ст.). Поэтому, как правило, они имеют сферическую форму.

Для отбора больших количеств газа применяют бутылки из толстого стекла. Эти бутылки снабжены резиновой пробкой с тремя отверстиями. Через одно из них на тройнике к газометру присоединен манометр. В другое отверстие вставляется термометр. Третье служит для забора и выпуска газа. Из таких бутылей откачка (эвакуация) газа допускается до остаточного давления 6500–8000 Па (50–60 мм рт. ст.).

Перед эвакуацией газометры помещают в чехол из плотной ткани для защиты работающего в случае разрыва прибора. В течение нескольких минут газометр продувают воздухом, а затем откачивают его, измеряя остаточное давление и температуру. Эвакуированный сосуд присоединяют к заборной трубке и осторожно набирают в него газ до выравнивания давления в газометре и аппарате, из которого отбирается газ. После отбора пробы вновь измеряют температуру и давление газа.

Зная объем газометра и приведенные к нормальным условиям объемы оставшегося в газометре после эвакуации воздуха и смеси воздуха с отобранном газом, подсчитывают объем отобранного газа.

Иногда для переноса и отбора проб используют резиновые баллоны: камеры футбольного мяча, шары-зонды, прорезиненные подушки и т. п. Перед отбором пробы резиновые баллоны продувают исследуемым газом не менее 4–5 раз. Баллон с отобранном газом закрывается специальным краном или зажимом. Резиновые баллоны имеют ограниченное применение из-за газопроницаемости резины и способности ее к химическому взаимодействию с некоторыми газами.

2.4. Отбор проб под давлением

Для отбора проб природных газов под давлением применяют металлические пробоотборники (контейнеры) объемом до 1 дм³, баллоны объемом до 40 дм³ по ГОСТ 9731-79 «Баллоны стальные бесшовные большого объема для газов $P_r = 24,5$ МПа (250 кгс/кв.см). Технические условия» с одним или двумя вентилями, изготовленными из стали или другого прочного газонепроницаемого металла, или сплава, не взаимодействующего с газом, и рассчитанные на рабочую температуру и максимальное рабочее давление отбираемого газа.

Баллоны должны изготавливаться следующих исполнений:

- одногорловые с внутренней резьбой со сферическим днищем (рис. 13а);
- двухгорловые с внутренней резьбой (рис. 13б);
- одногорловые с наружной резьбой и фланцем, со сферическим днищем (рис. 13в);

- двухгорловые с наружными резьбами и фланцами (рис. 13г).

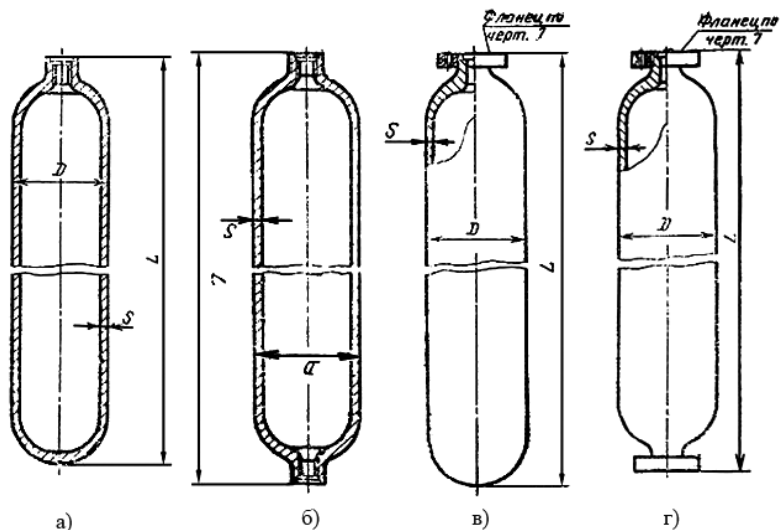


Рис. 13. Баллоны для пробоотбора газов

Контейнеры типа баллона с подвижным поршнем изготавливают из металлической трубы с выточенной и полированной внутренней поверхностью. Баллон предпочтительно снабжать съемными концевыми колпаками, чтобы обеспечить доступ для удаления и ремонта подвижного поршня. В колпаках высверливают отверстия и делают выводы с резьбой для клапанов, манометров и клапанов сброса. На рис. 14 приведен пример баллона с подвижным поршнем.

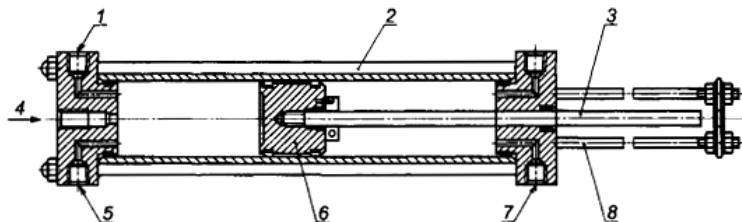


Рис. 14. Баллон с подвижным поршнем:

- 1 – отверстие сброса; 2 – стяжные болты; 3 – индикаторный стержень;
 4 – пробка; 5 – отверстие для манометра и клапана; 6 – поршень;
 7 – предварительная заправка; 8 – штатив-ограничитель
 (стержень поршня выдвигается на 80 %)

Наружная поверхность баллонов должна быть окрашена битумно-масляным лаком, масляной, эмалевой или нитрокраской. Цвет краски выбирается в зависимости от наполняемого газа согласно табл. 2.2.

Таблица 2.2

Цвет окраски пробоотборников для газа

Наименование газа	Окраска баллонов	Наименование газа	Окраска баллонов
Азот	Черная	Кислород	Голубая
Аммиак	Желтая	Кислород медицинский	Голубая
Аргон сырой	Черная	Сероводород	Белая
Аргон технический	Черная	Сернистый ангидрид	Черная
Аргон чистый	Серая	Углекислота	Черная
Ацетилен	Белая	Фосген	Защитная
Бутилен	Красная	Хладоны	Алюминиевая или светло-серая
Нефтегаз	Серая	Хлор	Защитная
Бутан	Красная	Циклопропан	Оранжевая
Водород	Темно-зеленая	Этилен	Фиолетовая
Воздух	Черная	Все другие горючие газы	Красная
Гелий	Коричневая	Все другие негорючие газы	Черная
Закись азота	Серая		

На сферической части у горловины каждого баллона должны быть отчетливо выбиты следующие данные:

- товарный знак предприятия-изготовителя;
- порядковый номер баллона по системе нумерации предприятия-изготовителя;
- дата (месяц, год) изготовления и испытания;
- вид термообработки;
- рабочее давление и пробное гидравлическое в МПа (кгс/см);
- номинальный объем баллона в л (По заказу потребителя на баллонах должно указываться вместо номинального объема его фактическое значение с точностью до 1 л);

- фактическая масса баллона в кг с точностью до 1 кг;
- клеймо ОТК;
- обозначение ГОСТ 9731-79.

Наружная резьба горловины баллонов должна быть предохранена от повреждения металлическими или полиэтиленовыми кольцами. Отверстия горловин баллонов с внутренней резьбой должны быть плотно закрыты металлическими резьбовыми пробками с резиновыми прокладками или полиэтиленовыми резьбовыми пробками. Отверстия горловин баллонов с наружной резьбой плотно закрывают полиэтиленовой заглушкой.

2.4.1. Отбор пробы из металлических баллонов

Баллон устанавливают и укрепляют в отведенном месте. Снимают с него пломбу и отворачивают колпак. Убедившись в исправности вентиля, к штуцеру головки баллона с помощью прокладки и накидной гайки присоединяют редукционный вентиль. Осторожно поворотом маховика открывают вентиль баллона. По манометру высокого давления устанавливают наличие газа в баллоне.

Пробы газа из баллонов отбирают в таком же порядке, как описано выше для отбора проб в сухие газометры или в газометры с запирающей жидкостью.

Давление при этом не должно значительно превышать атмосферное. Для регулирования давления и скорости отбираемого газа пользуются редукционным вентилем. Наблюдают за давлением по манометру низкого давления редуктора.

Отбор проб сжиженных углеводородных газов (пропана, бутана и их смесей) проводят металлическими пробоотборниками, рассчитанными на соответствующее давление, по ГОСТ 44921–69.

2.4.2. Отбор пробы непосредственно в газоаналитическую аппаратуру

Перед отбором пробы газа в газоаналитическую аппаратуру продувают газозаборные трубки, соединяющие прибор с источником испытуемого газа. Количество продуваемого газа должно составлять не менее десятикратного объема заборных трубок и емкостей. Для очищения от пыли, золы и смолистых веществ на

пути хода газа устанавливают трубку, наполненную ватой или асбестом.

2.5. Принцип отбора проб

Отбор проб для определения углеводородов, азота, кислорода, водорода, гелия, аргона и двуокиси углерода из системы с давлением газа выше атмосферного и точкой росы воды ниже температуры газа производят в контейнеры или баллоны способом сухой продувки и заполняют их до давления, равного давлению в точке отбора.

Перед отбором проб пробоотборную линию продувают газом в течение 1–2 мин до полного удаления остаточного газа (воздуха) и конденсирующихся веществ.

Выходной конец пробоотборной линии присоединяют к верхнему вентилю контейнера, установленного вертикально. При полностью открытом верхнем и частично открытом нижнем вентиле продувают контейнер в течение 10–15 мин со скоростью газа 2–3 дм³/мин, закрывают нижний вентиль пробоотборника, в течение 1–2 мин выравнивают давление в нем до давления в месте отбора, закрывают полностью верхний вентиль пробоотборника и вентиль на пробоотборной линии. Освободив одну из накидных гаек пробоотборной линии, сбрасывают давление и отсоединяют пробоотборник.

Контейнер проверяют на герметичность поочередным погружением вентиля в сосуд с водой или способом мыльной пленки. Вентили высушивают и по возможности закрывают предохранительными колпаками (гайками). Пробу маркируют.

При отборе больших объемов газа (определение теплоты сгорания газа, плотности и др.) пробы отбирают в стальные баллоны объемом до 40 дм³ способом сухой продувки и наполнения, не превышая допустимого давления.

Подключение и продувка пробоотборной линии осуществляются аналогичным образом. Выходной конец пробоотборной линии подключают к вентилю баллона, который должен быть полностью открыт. Открывают вентиль пробоотборной линии и регулируют скорость потока, заполняют баллон газом до соответствующего давления. Закрыв входной вентиль на пробоотборной

линии, медленно понижают давление в баллоне через вентиль приблизительно до атмосферного таким образом, чтобы не происходила конденсация газа. Наполняют и выпускают газ из баллона 5–8 раз в зависимости от давления газа в месте отбора, затем заполняют баллон газом до необходимого давления, закрывают вентиль баллона, отсоединяют его от пробоотборной линии, проверяют на герметичность и пробу маркируют.

Для определения содержания сероводорода, меркаптановой серы, паров воды, метанола, гликолей, других примесей и температуры точек росы влаги и углеводородов пробы отбирают непосредственно в прибор для анализа.

При отборе малых объемов газа (при содержании сероводорода в газе более 5%) пробы отбирают в сухие стеклянные тарированные пипетки способом сухой продувки и созданием небольшого (относительно атмосферного) избыточного давления. Для отбора проб верхний кран пипетки присоединяют встык резиновой трубкой к пробоотборной линии, изготовленной из коррозионностойкого материала (нержавеющей стали, алюминия, стекла). Открывают нижний, а затем верхний краны пипетки и пропускают газ до полного вытеснения воздуха (10–15-кратный объем пипетки). Закрывают нижний, а затем верхний краны пипетки (создают небольшое избыточное давление) и отсоединяют ее от пробоотборной линии. Пипетку проверяют на герметичность погружением кранов в сосуд с водой. Пробу маркируют.

Для определения органических соединений серы и двуокиси углерода при ее содержании в газе более 10% пробы отбирают в сухие пробоотборники из стекла или нержавеющей стали. Отбирают пробы газа способом сухой продувки в контейнеры или в стеклянные пипетки.

Пробы газа, содержащего конденсирующиеся углеводороды, отбирают в сухие, чистые пробоотборники с соблюдением мер, предупреждающих конденсацию фракции в процессе отбора.

Для предотвращения конденсации пробы газа температура пробоотборной линии и контейнера должна быть не ниже температуры газа. При вводе проб на анализ контейнер должен быть нагрет до температуры, превышающей температуру отбора проб.

При отборе проб газа из двухфазного потока предварительно, перед забором пробы газа в контейнер, выделяют из него жид-

кость. Для этого на линии отбора проб перед контейнером устанавливают каплеуловитель.

Для отбора проб газа присоединительный штуцер пробоотборной трубки устанавливают перпендикулярно оси трубопровода. Пробоотборную трубку присоединяют к входному вентилю каплеуловителя. При закрытом выходном вентиле каплеуловителя через открытый нижний вентиль продувают каплеуловитель и систему с постепенным восстановлением давления в нем до давления в точке отбора. При установившемся постоянном давлении и температуре к выходному вентилю каплеуловителя подключают контейнер, устанавливаемый в вертикальном положении, к нижнему вентилю которого присоединяют шлангом газовый счетчик для измерения объема газа, пропускаемого через систему в период отбора пробы газа.

Отбор проб в контейнер производят способом сухой продувки под давлением.

Если в улавливающем сосуде собирается жидкость, измеряют количество собранной жидкости в измерительном сосуде под давлением для последующего анализа газовой и жидкой части этой пробы фракционированием или другим способом.

Для определения содержания сероводорода, меркаптановой серы, гликолей и других примесей, которые определяют выделением их из газа поглотительными растворами, газ отбирают непосредственно в поглотительные сосуды без промежуточного отбора проб.

Пробоотборную линию непрерывно продувают тем же газом через тройник, установленный перед входом газа в поглотительные сосуды.

Для определения влажности и температуры точки росы углеводородов и воды отбирают газ непосредственно из контролируемой системы в измерительный прибор.

Трубки пробоотборной линии должны быть изготовлены из нержавеющей стали, внутренним диаметром 2–4 мм. Пробоотборная линия должна быть возможно короткой.

Если анализаторы устанавливают на расстоянии 10–20 м, то линии подвода газа оборудуют из труб диаметром 25,4–50,8 мм. По этим линиям осуществляется непрерывный газообмен при тех давлениях, что и в точке отбора газа, со сбросом газа на свечу или в коллектор.

При измерениях температура пробоотборных линий не должна быть ниже температуры газа в газопроводе. При необходимости пробоотборная линия теплоизолируется или подогревается.

Дополнительные требования к условиям отбора проб в приборы, измерения влажности и точек росы воды и углеводов, а также механических примесей устанавливаются в стандартах на методы испытания.

Отбор проб в стеклянные бутылки производят вытеснением воды с последующей их продувкой газом.

На выходной конец пробоотборной линии надевают резиновую трубку, устанавливают небольшой поток газа. Заполненную водой бутылку погружают в емкость с водой в вертикальном положении, затем, не вынимая бутылки из воды, ее перевертывают горлышком ко дну емкости. В бутылке не должно быть пузырьков воздуха. Резиновую трубку вводят в бутылку до дна. Скорость потока газа должна быть такой, чтобы вытеснение воды из бутылки проходило в течение 1 мин, после этого продувают бутылку еще 2–3 мин. Трубку вынимают, под водой закрывают бутылку пробкой, бутылку вынимают и высушивают.

Отобранные пробы должны иметь этикетки. На этикетке должны быть указаны:

- наименование объекта, где произведен отбор проб (месторождение, скважина, газопровод, технологическая установка);
- линия, из которой отобрана проба;
- условия отбора (давление, температура газа в точке отбора), давление в пробоотборнике;
- вид газа;
- дата и время отбора пробы;
- кем отобрана проба.

Каждый пробоотборник, в который произведен отбор пробы газа, должен быть тщательно проверен на утечку газа погружением вентилей в сосуд с водой или использованием мыльного раствора. При обнаружении утечки газа пробу бракуют.

Для транспортировки проб газа вентили контейнеров и баллонов закрывают предохранительными колпаками.

Для транспортировки контейнеры помещают в специальные ящики с перегородками, в которых они жестко укрепляются или

перекладываются мягким упаковочным материалом для предупреждения соударений.

Баллоны с пробами газа, находящегося под давлением, следует транспортировать в соответствии с действующими инструкциями.

Баллоны с подвижным поршнем всегда должны помещаться в транспортировочный контейнер. В противном случае может произойти повреждение самого баллона и/или клапанов, манометров и др.

Во время транспортировки контейнеры с пробами также следует защищать от воздействия температуры, которая может привести к повышению давления или конденсации пробы.

Контейнер должен быть маркирован в соответствии с применяемыми правилами.

При транспортировке бутылок с пробой газа на дальние расстояния пробки заливают парафином или другим восковым продуктом. Транспортируют стеклянные сосуды с пробами газа в перевернутом виде (вверх дном) в специальных деревянных ящиках с гнездами.

Хранение пробы и забор ее в анализатор должны производиться при температуре, равной или превышающей температуру, при которой отобрана проба, чтобы не допустить возможности конденсации компонентов газа в пробоотборнике.

Помещение, в котором хранят пробы, должно быть снабжено приточно-вытяжной вентиляцией.

2.6. Отбор проб сжиженных углеводородных газов

Метод отбора проб сжиженных углеводородных газов, газового конденсата и ШФЛУ, находящихся под избыточным давлением собственных паров из стационарных емкостей (цилиндрических, шаровых), железнодорожных цистерн, баллонов, а также из трубопроводов при перекачке газов регламентируется ГОСТ 14921-78 «Газы углеводородные сжиженные. Методы отбора проб» (ГОСТ Р 55609-2013 «Отбор проб газового конденсата, сжиженного углеводородного газа и широкой фракции легких углеводородов. Общие требования»). Пробоотбор осуществляет-

ся в герметичный металлический пробоотборник путем продувки его сжиженным газом.

Настоящий стандарт устанавливает метод отбора проб неохлажденных сжиженных нефтяных (углеводородных) газов (пропан, бутан или смеси из них). Отбор проб для проведения лабораторных испытаний проводят в контейнеры (пробоотборники). Для уменьшения изменений в составе пробы рекомендуется использовать контейнер с изменяющимся объемом.

Пустые чистые пробоотборники хранят с открытыми запирающими втулками и закрытыми заглушками с целью сохранения свойств уплотнительных колец.

Место для отбора проб должно быть удобным и оборудовано пробоотборным устройством для подсоединения входного штуцера пробоотборника. При этом пробоотборник должен быть в вертикальном положении. Сжиженный газ должен проходить через пробоотборник снизу вверх.

Для отбора проб сжиженных углеводородных газов применяют пробоотборники типа ПУ и ПГО, изготовленные из стали 12Х18Н10Т и рассчитанные на рабочее давление 4,9 МПа (50 кгс/см^2), которое указывается на корпусе пробоотборника.

Для определения микропримесей (общей серы, сероводорода, влаги и др.) в сжиженных углеводородных газах пробы отбирают в пробоотборники ПУ-400 (рис. 15), ПУ-50 (рис. 16), ПГО-400 (рис. 17) или ПГО-50 (рис. 18).

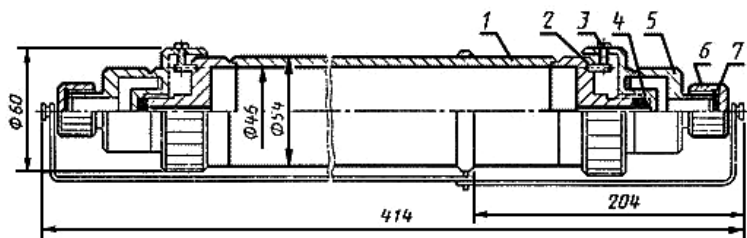


Рис. 15. Пробоотборник ПУ-400:

- 1 – корпус; 2 – штифт; 3 – винт; 4 – уплотнительное кольцо;
5 – запирающая втулка; 6 – заглушка; 7 – резиновая прокладка

Принцип работы уплотнительного кольца. При повороте по часовой стрелке запирающей втулки 5 происходит сначала

уплотнение торцовых поверхностей штуцера корпуса и втулки, а затем, при дальнейшей деформации кольца, отверстие в нем перекрывается.

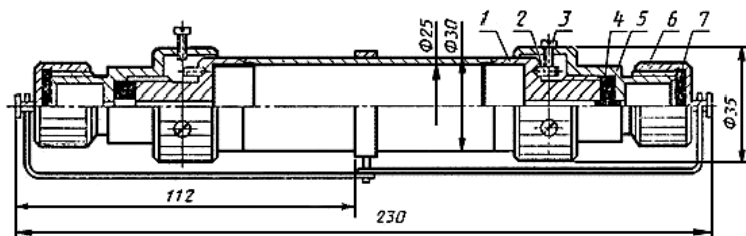


Рис. 16. Пробоотборник ПУ-50:

1 – корпус; 2 – штифт; 3 – винт; 4 – уплотнительное кольцо;
5 – запирающая втулка; 6 – заглушка; 7 – резиновая прокладка

Запирающие втулки 5 имеют шесть равно расположенных по окружности резьбовых отверстий для установки винта 3. Винт ограничивает ход вращательного движения запирающей втулки 5 за счет упора в штифт 2 на корпусе пробоотборника в момент перекрытия проходного отверстия в уплотнительном кольце 4.

Винт может быть ввернут в любое из шести резьбовых отверстий запирающей втулки таким образом, чтобы в момент перекрытия проходного отверстия в уплотнительном кольце 4 винт упирался в штифт 2 с одной стороны, и, наоборот, при повороте против часовой стрелки запирающей втулки на один оборот открывается проходное отверстие в уплотнительном кольце, винт 3 упирается в штифт с другой стороны.

Таким образом происходит открытие и закрытие пробоотборника и фиксация запирающих втулок. Для надежной герметизации штуцеров пробоотборник снабжен заглушками 6.

Для определения углеводородного состава сжиженных газов пробы отбирают в пробоотборник ПУ-50, допускается отбирать пробы в пробоотборник ПУ-400, ПГО-50 и ПГО-400.

Пробоотборники подлежат осмотру перед каждым отбором пробы. Поверхность пробоотборника осматривают визуально; она не должна иметь вмятин, трещин и других дефектов, влияющих на качество и ухудшающих внешний вид пробоотборника.

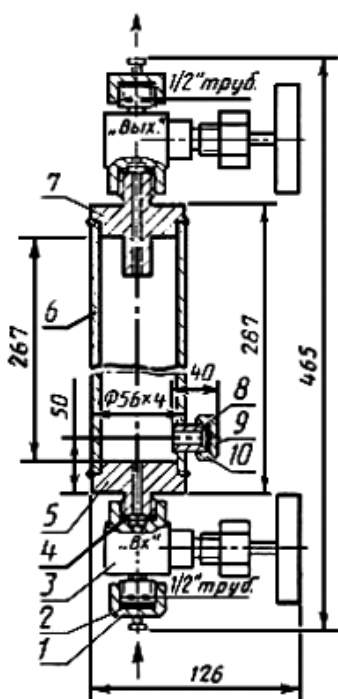


Рис. 17. Пробоотборник ПГО-400:

- 1, 9 – гайки накидные;
- 2, 4 – прокладки; 3 – впускной и выпускной вентили;
- 5 – днище нижнее; 6 – труба;
- 7 – днище верхнее;
- 8 – патрубок;
- 10 – мембрана резиновая

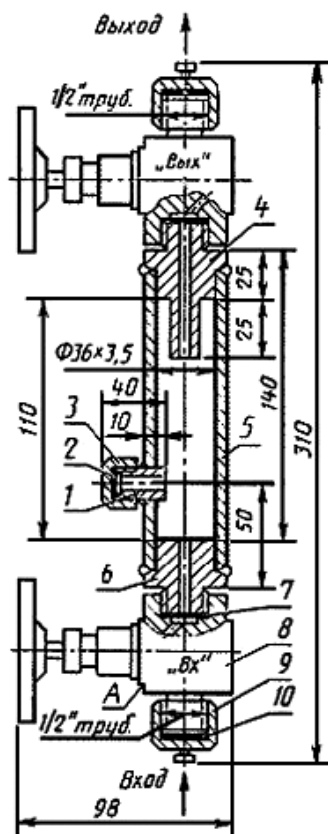


Рис. 18. Пробоотборник ПГО-50:

- 1 – патрубок; 2 – резиновая мембрана; 3, 9 – гайки накидные;
- 4 – днище верхнее; 5 – корпус;
- 6 – днище нижнее;
- 7, 10 – прокладки;
- 8 – вентиль цапковый

Проверяют наличие уплотнительных колец и прокладок в запирающих втулках и заглушках.

При каждой смене резинового уплотнительного кольца проверяют состояние резьбы запирающей втулки и резьбы штуцера

корпуса пробоотборника. Резьба на всех втулках и штуцерах должна быть цельной и чистой, смазанной смазкой ЦИАТИМ-221 или смазкой аналогичного типа.

Проверяют наличие дополнительной прокладки в месте соединения пробоотборника с пробоотборным устройством. Утечка в соединениях при отборе проб недопустима.

Перед присоединением пробоотборника продувают пробоотборную линию отбираемым продуктом для слива отстоявшейся воды и промывки линии до появления ровной струи продукта.

Баллон постоянного давления поршневого типа: контейнер для отбора проб под высоким давлением, со свободно плавающим внутри поршнем, который разделяет контейнер на два разных отделения: камеру с продуктом и камеру с инертным газом (рис. 19).

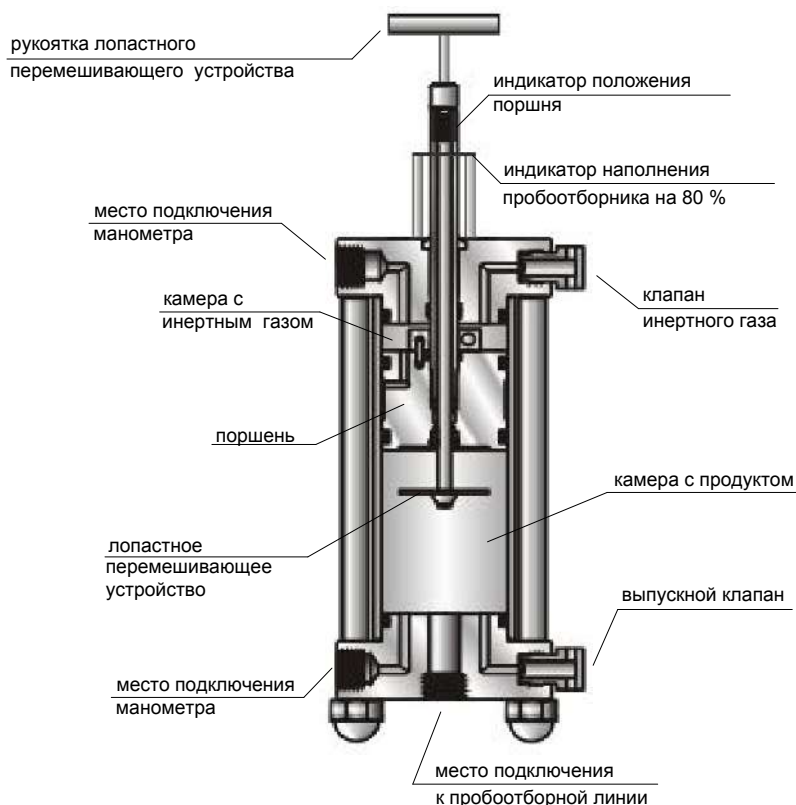


Рис. 19. Баллон постоянного давления поршневого типа

Баллон постоянного давления поршневого типа изготавливают из коррозионнстойкой нержавеющей стали. Его конструкция должна быть рассчитана на давления, при которых производится отбор проб и их транспортировка. Допускается защитное внутреннее покрытие или пропитка поверхности, если это не мешает свободному перемещению поршня и работе затворов.

Баллон постоянного давления поршневого типа должен иметь указатель расположения поршня, такой как магнитный поплавок, шток поршня или другое аналогичное устройство для индикации налитого объема в процентах наполнения.

Баллон постоянного давления поршневого типа без указателя расположения поршня и устройства для индикации налитого объема применяют только при выполнении оператором проверки степени заполнения пробоотборника после отбора пробы и перед ее транспортировкой.

Для смазки плавающего поршня и кольцевой перемычки не допускается использовать материал, растворимый в продукте.

Баллон постоянного давления поршневого типа должен быть оснащен предохранительным устройством, предотвращающим разрыв пробоотборника в результате повышения давления в пробоотборнике выше допустимого.

С помощью камеры с инертным газом в баллоне постоянного давления поршневого типа при хранении и транспортировке пробы должно поддерживаться давление, превышающее давление в линии отбора пробы на 0,5 МПа. Чрезмерно высокое давление при длительном хранении может привести к утечке инертного газа внутрь камеры с продуктом (например, проходя через изношенные или поврежденные уплотнения).

Продукт в пробоотборнике должен постоянно находиться в однофазном жидком состоянии. Не допускается даже кратковременное понижение давления в пробоотборнике ниже давления насыщенных паров.

Баллон постоянного давления поршневого типа должен включать устройство для перемешивания пробы в камере с продуктом. Это устройство предназначено для приведения продукта в однородное состояние перед передачей пробы. Для качественного смешивания продукта рекомендуется применять пробоотборники с лопастным перемешивающим устройством. Другие виды пере-

мешивающих устройств (свободно плавающий шарик, ползун, парная магнитная мешалка и т.д.) не перемещаются через жидкую пробу с достаточно большой скоростью и не могут привести к получению однородной пробы продукта.

Ареометр давления (рис. 20) изготавливают из стекла или прозрачной пластмассы, например полиметилметакрилата или другого аналогичного материала. Основания ареометра давления герметично закрыты прокладками из хлоропрена и тонколистового металла.

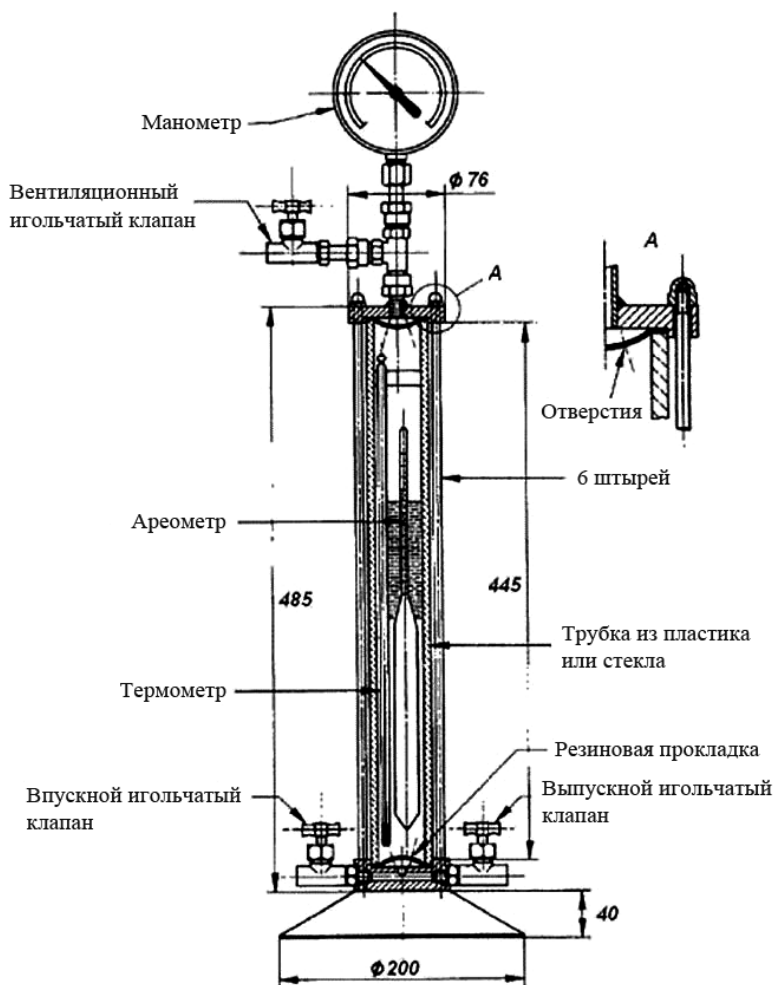


Рис. 20. Ареометр давления

В целях безопасности вокруг ареометра давления помещают защитный экран. Нельзя применять ареометры давления, имеющие дефект (потускнение, трещину, надлом и т. д.).

После проведения каждого анализа ареометр давления тщательно очищают. Для его очистки нельзя использовать кетоны и спирты, так как они разъедают пластмассу. Также запрещается использовать ароматические соединения, так как они способствуют затемнению поверхности пластмасс. Для очистки ареометров давления рекомендуется применять легкие алифатические углеводороды (например, этан, этилен, пропан, пропилен, бутан, изобутан, нормальный бутан, изобутилен, пентан, изопентан и бутадиев). При этом должны быть учтены соответствующие меры безопасности.

На каждом конце сквозного канала в нижнем основании ареометра давления устанавливают впускной и выпускной игольчатый клапаны (диаметром 6 мм). Вентиляционный клапан должен быть прочно установлен на верхнем основании ареометра давления.

Ареометр давления укомплектован термометром и ареометром. Цилиндр ареометра давления должен быть таких размеров, чтобы ареометр мог в нем свободно плавать с зазорами 5 мм от стенок и 25 мм сверху и снизу. Термометр должен прочно удерживаться внутри ареометра давления зажимом и не препятствовать свободному движению ареометра.

Баллон постоянного давления с сифонным устройством

Постоянное давление в баллоне (см. рис. 21) поддерживают рабочим газом (азот или гелий), подаваемым по линии газа двухпортового вентиля. Контроль давления в баллоне осуществляют по манометру редуктора на баллоне с рабочим газом.

Пробоотборники ПУ-400, ПУ-50, ПГО-400, ПГО-50, контейнер для проб с двумя клапанами и баллон постоянного давления с сифонным устройством применяют для отбора проб продукта, анализ состава которых не предполагает измерений молярной доли метана и этана.

Для получения достоверных результатов измерений молярной доли метана и этана в составе продукта используют специализированные баллоны постоянного давления поршневого типа, их применяют и в автоматических пробоотборниках.

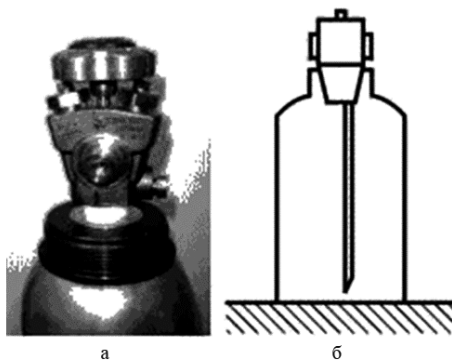


Рис. 21. Баллон постоянного давления с сифонным устройством:

- а) общий вид баллона постоянного давления с сифонным устройством;
б) схема баллона постоянного давления с сифонным устройством

Ареометры давления применяют для определения плотности продукта при измеренных значениях давления и температуры.

Для определения микропримесей (общей серы, сероводорода, влаги и др.) в продукте пробы отбирают в пробоотборники ПУ-400, ПУ-50, ПГО-400 или ПГО-50.

Для определения углеводородного состава продукта пробы отбирают в пробоотборник ПУ-50, допускается отбирать пробы в пробоотборник ПУ-400, ПГО-50 и ПГО-400.

2.6.1. Отбор проб в пробоотборник типа ПУ

Снимают заглушки с пробоотборника.

Подсоединяют пробоотборник вертикально пробоотборному устройству любым штуцером, затем открывают на один оборот выпускную и впускную запирающие втулки.

Открывают запорную арматуру на пробоотборном устройстве и продувают пробоотборник отбираемым продуктом. Продувку заканчивают после появления ровной струи жидкости, затем закрывают последовательно выпускную, впускную запирающие втулки и запорную арматуру пробоотборного устройства.

Отсоединяют пробоотборник и наворачивают на оба штуцера запирающих втулок заглушки.

Открывают на один оборот поочередно запирающие втулки на 4–5 с для создания в корпусе газовой «подушки» и вновь их

закрывают. При этом пробоотборник удерживают вертикально, открываемая втулка должна находиться внизу.

2.6.2. Отбор проб в пробоотборник типа ПГО

Пробоотборник подсоединяют к пробоотборному устройству вертикально выпускным вентилем вверх, открывают выпускной и впускной вентили пробоотборника, затем открывают запорную арматуру пробоотборного устройства. После появления из пробоотборника ровной струи жидкости закрывают выпускной, затем впускной вентили и запорную арматуру источника газа. Пробоотборник отсоединяют от пробоотборного устройства и для создания газовой «подушки» сразу же удаляют 15–20% пробы. При этом пробоотборник удерживают вертикально, а выпускной штуцер должен находиться внизу.

2.6.3. Подготовка к отбору и отбор проб продукта в баллон постоянного давления поршневого типа

Очистку баллона постоянного давления поршневого типа осуществляют чистящим средством, соответствующим рекомендациям производителя. Очистку необходимо производить перед первым использованием, после планового обслуживания, или после ремонта. Во время проведения очистки должны быть удалены следы чистящего средства полосканием, газовой продувкой или промывкой растворителем. Не допускается осуществлять очистку баллона постоянного давления поршневого типа с помощью водяного пара.

Баллон постоянного давления поршневого типа, регулярно обслуживаемый в соответствии с рекомендациями производителя, обычно не требует демонтажа и очистки перед каждым использованием. Его необходимо промыть жидкой фазой отбираемого продукта, чтобы избавиться от остатков предыдущего продукта. Элементы соединительных линий также должны быть очищены от остатков предыдущего продукта промывкой жидкой фазой отбираемого продукта, промывкой растворителем, продувкой газом или аналогичной процедурой, не влияющей на представительность отбираемой пробы.

В случае получения неприемлемых результатов анализа соединительные линии и баллон постоянного давления поршневого

типа должны быть тщательно отчищены, чтобы остатки продукта не повлияли на представительность следующей пробы.

Пустой и промытый пробоотборник с открытым клапаном В наполняют инертным газом со стороны соответствующей камеры и создают давление, превышающее давление в линии отбора пробы согласно ГОСТ Р 54484 не менее чем на 0,2 МПа (рис. 22).

На малый промежуток времени открывают клапан А, чтобы стравить любой мусор, который может присутствовать в точке отбора пробы.

Подключают цилиндр к точке отбора пробы.

С закрытым клапаном В пробоотборника открывают клапан А в точке отбора пробы, а затем выпускной клапан Б, чтобы прочистить линию выше клапана В. Закрывают выпускной клапан Б. Сводят к минимуму мертвый объем на промежутке от точки отбора проб до камеры с продуктом. Этого добиваются за счет установки второго клапана, соединенного на резьбе с клапаном В, путем временного ослабления резьбовых соединений, либо за счет частичного заполнения и опустошения пробоотборника, либо за счет заполнения соединительных линий, не открывая клапан В.

Во время отбора пробы контролируют, чтобы продукт постоянно находился в жидкой фазе.

Открывают клапан В и медленно стравливают инертный газ из камеры через клапан Г пробоотборника. Когда давление со стороны камеры с инертным газом приблизится к давлению в месте отбора пробы, проба начнет поступать в баллон постоянного давления поршневого типа, толкая при этом плавающий поршень назад.

Пробоотбор останавливают на желаемом уровне наполнения, не превышающем 80% объема пробоотборника при 15 °С.

Закрывают клапаны Г, В и А, и открывают клапан Б для вентилирования пробоотборной линии.

Отсоединяют баллон постоянного давления поршневого типа.

Перед отбором пробы из емкости сжиженные газы отстаивают и удаляют отстой воды и загрязнений. Пробу отбирают с середины высоты налива емкости.

Пробы сжиженных газов из железнодорожных цистерн отбирают с помощью контрольного вентиля опорожнения цистерн, находящегося на уровне низа сливно-наливных труб.

Производитель отбирает пробу из стационарной емкости. Результаты испытаний распространяются на все цистерны, заполняемые из этой емкости.

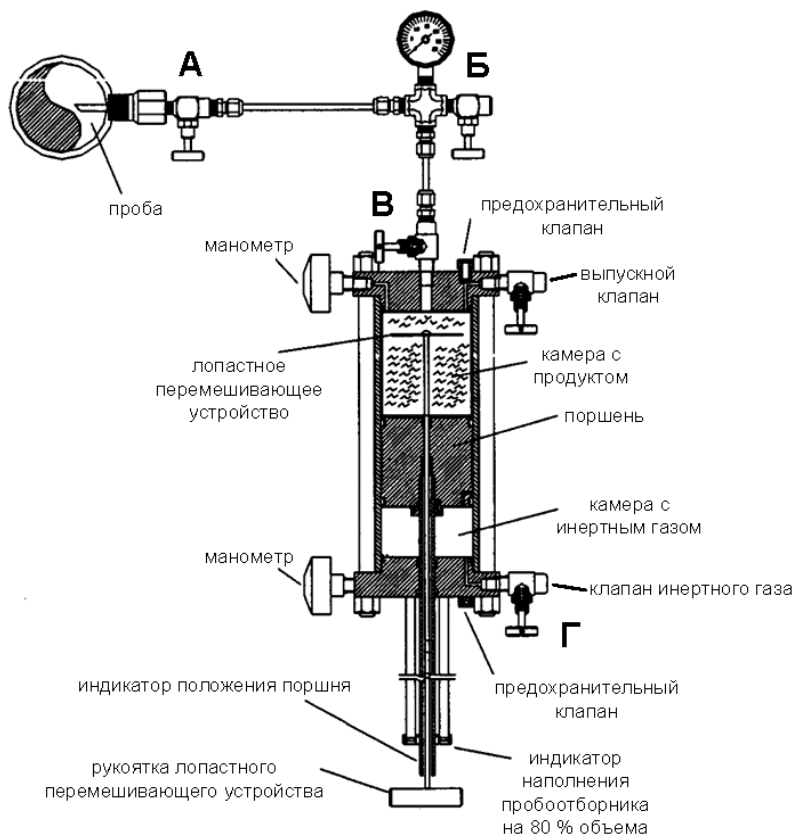


Рис. 22. Схема подключения баллона постоянного давления поршневого типа к трубопроводу

При возникновении разногласий пробы отбирают из первой и каждой четвертой цистерны железнодорожного маршрута, но не менее чем из двух цистерн, если в маршруте семь или менее цистерн.

Пробу сжиженного газа, перекачиваемого по трубопроводу, отбирают из вертикального участка трубопровода.

Пробу в жидкой фазе отбирают из баллонов, находящихся в горизонтальном положении. Пробу продукта отбирают от 1% баллонов, но не менее чем из трех, если в партии менее 300 баллонов.

При отборе представительной пробы из продукта, представляющего смесь сжиженных газов, необходимо принимать во внимание следующее:

- а) пробы отбирают только из жидкой фазы;
- б) не допускается отбирать пробу со дна источника;
- в) из-за многообразия конструкций резервуаров для хранения и транспортирования сжиженных газов трудно установить общий метод отбора представительных проб неоднородных смесей. При отборе из источников большого объема повысить однородность пробы можно циркуляцией содержимого перед отбором;
- г) указания по отбору проб не могут предусмотреть все случаи, поэтому при отборе пробы необходимы исключительное внимание и умение;
- д) чтобы избежать двухфазного состояния при отборе проб на потоке из трубопровода давление в пробоотборной линии должно быть выше давления насыщенных паров.

При отборе проб сжиженных нефтяных газов следует соблюдать три требования техники безопасности:

- а) безопасность при отборе пробы;
- б) безопасность контейнера;
- в) безопасность при транспортировании.

2.6.4. Безопасность при отборе проб

Во избежание контакта сжиженных газов с кожей необходимо использовать перчатки и защитные очки, избегать вдыхания паров. Перед началом и во время отбора пробы оборудование должно быть заземлено. Во время продувки и сброса части пробы необходимо обеспечить меры техники безопасности по защите от сбрасываемых паров и жидкости.

Безопасность контейнера

Контейнеры для проб испытывают на давление в соответствии с национальными или местными правилами, максимальное безопасное рабочее давление должно быть указано на контейнере. Контейнеры должны быть проверены на герметичность.

После отбора проб контейнеры как можно быстрее помещают в прохладное место. Пробу хранят охлажденной до завершения испытания или предусматривают вспомогательные средства, чтобы избежать чрезмерного изменения температуры пробы.

Безопасность при транспортировании

При транспортировании контейнер помещают в решетчатую тару с ячейками и используют защитный колпачок на вентилях во избежание случайного открытия или повреждения их. Вентили рекомендуется всегда закрывать колпачками.

Отобранные пробы сжиженных углеводородных газов транспортируют и хранят в пробоотборниках. Пробоотборники необходимо оберегать от резких ударов.

Хранение проб осуществляется в помещениях, оборудованных приточно-вытяжной вентиляцией на расстоянии не менее 1 м от отопительных приборов.

Перед отбором пробы на анализ снимают заглушки с пробоотборников. Для предотвращения выброса части пробы в помещение лаборатории заглушки снимают в вытяжном шкафу.

Нормативные ссылки к разделу 2

1. *ГОСТ 18917-82 Газ горючий природный. Методы отбора проб*
2. *ГОСТ 31370-2008 Газ природный. Руководство по отбору проб*
3. *ISO 10715:1997 Natural gas – Sampling guidelines (MOD)*
4. *ГОСТ 14921-78 Газы углеводородные сжиженные. Методы отбора проб.*
5. *ГОСТ Р 55609-2013 Отбор проб газового конденсата, сжиженного углеводородного газа и широкой фракции легких углеводородов. Общие требования*
6. *ASTM D 3700-01 Standard Practice for Obtaining LPG Samples Using a Floating Piston Cylinder*
7. *ISO 4257:2001(E) Liquefied petroleum gases – Method of sampling*
8. *ASTM D 1657–02 Standard Test Method for Density or Relative Density of Light Hydrocarbons by Pressure Hydrometer*
9. *ASTM D 1265-05 Standard Practice for Sampling Liquefied Petroleum (LP) Gases, Manual Method*



3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ГАЗОВ, ГАЗОКОНДЕНСАТОВ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

3.1. Определение плотности газов

Плотность – это масса единицы объема газа, выражаемая в кг/м^3 (кг/л , г/мл). Знание плотности газа необходимо при эксплуатации газовых месторождений, при контроле работы отдельных газовых установок, где требуется определить массу или объем газа, при различных технических расчетах, а также для подсчета состава двух- или многокомпонентного газа.

Наряду с этим для характеристики газа иногда еще пользуются понятием относительной плотности газа по воздуху, которая представляет собой отношение массы газа к массе такого же объема воздуха при одинаковых условиях. Относительная плотность – величина безразмерная, показывающая, насколько газ легче или тяжелее воздуха, масса которого принята за единицу.

Определение плотности (ρ) и относительной плотности (d) газов и газовых смесей, которые в условиях опыта не изменяют своего состава, осуществляется в газовом пикнометре, который представляет собой круглодонную колбу из довольно толстого стекла вместимостью не менее 150 мл с одним или двумя капиллярными крапами. Метод определения регламентируется ГОСТ 17310-2002 «Газы. Пикнометрический метод определения плотности». Стандарт не распространяется на газы, насыщенные влагой, температура которых выше 40°C .

Сущность метода заключается во взвешивании стеклянного пикнометра (рис. 23) последовательно с осушенным воздухом и осушенным газом при одинаковой температуре и давлении.

Для определения плотности пробу газа из газопровода, аппарата или другой емкости отбирают непосредственно в пикнометр способом сухой продувки. При определении плотности природного газа, транспортируемого по газопроводам, особое значение

имеет представительность пробы, которая обеспечивается правильным выбором точки отбора газа. Точка отбора должна быть расположена на непрерывно работающем участке газопровода перед диафрагмой, устанавливаемой для измерения расхода газа, на расстоянии более 5–10 м от нее.

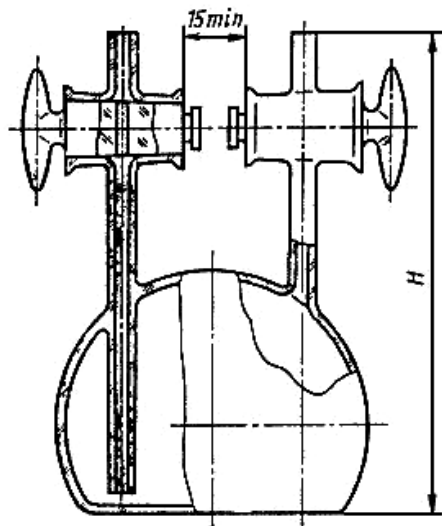


Рис. 23. Пикнометр типа ПГ для определения плотности газов

Точку отбора не оборудуют на нитках газопровода с неравномерным пульсирующим двухфазным потоком, на плохо продуваемых участках газопровода, байпасных линиях.

Пробу газа отбирают через штуцер на пробоотборной линии, снабженной вентилем тонкой регулировки. Пробоотборная линия должна быть по возможности короткой, изготовленной из стальных, медных или латунных трубок внутренним диаметром 2–4 мм.

При отборе пробы температура газа в пробоотборной линии должна быть не ниже температуры газа в газопроводе. При необходимости линию теплоизолируют или подогревают.

Пробу в пикнометр отбирают из пробоотборной линии, соединяющей установку для заполнения пикнометра (рис. 24) с газопроводом.

Перед отбором пробы пробоотборную линию продувают испытуемым газом через тройник, соединяющий ее с установкой

для заполнения пикнометра с помощью резиновых или полиэтиленовых трубок.

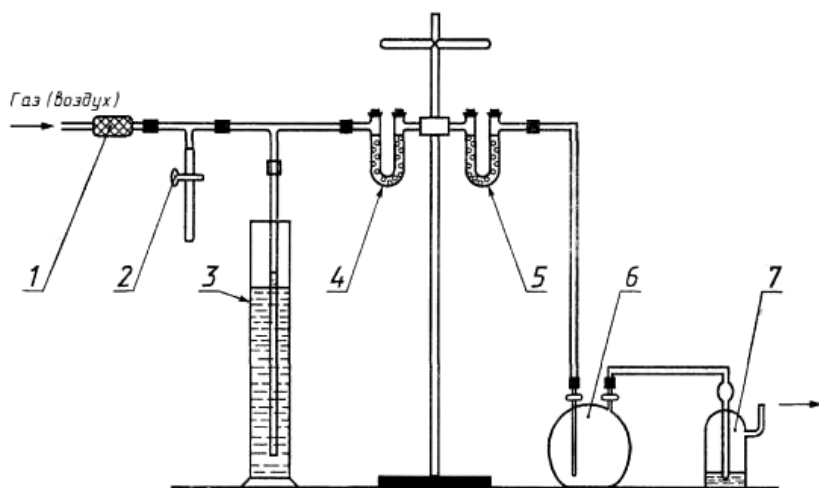


Рис. 24. Установка для заполнения пикнометра:

- 1 – трубка с гигроскопической ватой; 2 – винтовой зажим;
- 3 – маностат; 4, 5 – U-образные трубки; 6 – пикнометр;
- 7 – склянка (счетчик пузырьков)

Давление в пробоотборной линии должно превышать атмосферное примерно на 10 кПа.

Пробы в контейнеры отбирают способом сухой продувки под давлением, соответствующим давлению газа в месте отбора. Контейнеры должны быть испытаны на давление, превышающее рабочее в 1,25 раза. Перед отбором пробы газа в контейнер пробоотборную линию продувают газом в течение 1–2 мин для удаления остаточного газа (воздуха). Пробоотборную линию присоединяют к входному вентилю контейнера, установленного вертикально или горизонтально.

При закрытых вентилях контейнера открывают вентиль пробоотборной линии и плавно открывают входной вентиль контейнера, чтобы контейнер заполнялся газом постепенно. Когда давление газа в контейнере и точке отбора пробы выравняется, плавно открывают выходной вентиль контейнера и продувают его газом так, чтобы давление в нем поддерживалось на уровне полного

давления газа в газопроводе. В процессе отбора пробы через контейнер необходимо пропустить газ в объеме, в 10–15 раз превышающем вместимость контейнера. После окончания продувки контейнера газом закрывают его выходной вентиль, затем – входной и вентиль на пробоотборной линии. Контейнер отсоединяют от пробоотборной линии и проверяют на герметичность погружением его в воду или обмыванием.

Контейнер транспортируют в лабораторию, соблюдая правила безопасности. Пробы хранят в отопляемом помещении.

Перед отбором пробы газа в пикнометр контейнер выдерживают в помещении лаборатории не менее 2 ч. Не допускается применять вытесняющие жидкости для перевода газа из пробоотборника в пикнометр.

Подготовка пикнометра

Пикнометр промывают хромовой смесью, водой, ополаскивают дистиллированной водой, этиловым спиртом и высушивают продувкой сухим воздухом. Муфты и пробки кранов пикнометра протирают ватным тампоном, смоченным в ацетоне, и смазывают тонким слоем вакуумной смазки, краны притирают.

Пикнометр проверяют на герметичность погружением в воду, создавая в нем избыточное давление нагнетанием воздуха при закрытом выходном кране.

Подготовка установки для заполнения пикнометра газом (воздухом)

Для заполнения пикнометра осушенным газом (воздухом) собирают установку по схеме (см. рис. 24) с помощью резиновых или полиэтиленовых муфт.

U-образные трубки заполняют прокаленным хлористым кальцием и оба конца уплотняют гигроскопической ватой.

Маностат, представляющий собой цилиндр с капиллярной трубкой (диаметром 2–4 мм), заполняют трансформаторным или вазелиновым маслом на 150–200 мм его высоты. Маностат предусмотрен для безопасной работы и служит для сброса через него избыточного давления в системе.

Склянку для счетчика пузырьков заполняют трансформаторным или вазелиновым маслом так, чтобы капиллярная трубка была погружена в масло на 1 см. В качестве счетчика пузырьков может быть использована любая склянка, в которую опущена ка-

пиллярная трубка, желателно с оттянутым на конус концом. Счетчик пузырьков служит для визуального наблюдения за прохождением газа через пикнометр и его скоростью, а также его используют при выравнивании давления в пикнометре с атмосферным.

На входе к установке подсоединяют U-образную или прямую стеклянную трубку, заполненную гигроскопической ватой.

Определение вместимости пикнометра

Определение массы пикнометра с осушенным воздухом:

Пикнометр продувают воздухом через установку в течение 10–15 мин с рекомендуемой скоростью 100–120 см³/мин, которую предварительно устанавливают по одному из средств измерения расхода газа. Газообмен в пикнометре должен быть 10–15-кратной его вместимости.

Скорость воздуха не является строго регламентируемой величиной и для лучшего газообмена может быть несколько увеличена, если не возникает осложнений из-за сопротивления в узких каналах кранов пикнометра. Скорость менее 100 см³/мин не рекомендуется из-за плохого газообмена и более длительного в этом случае времени продувки пикнометра. Поток воздуха регулируют винтовым зажимом.

Затем в пикнометре создают избыточное давление, закрывая сначала кран на выходе, а затем – на входе пикнометра. Пикнометр отсоединяют от U-образных трубок и счетчика пузырьков и переносят к аналитическим весам.

U-образные трубки изолируют от контакта с воздухом, закрывая краны трубки, или с помощью заглушки (в зависимости от их исполнения).

При визуальном обнаружении наличия влаги (капельки воды на стенках или обводнение верхнего слоя осушителя) в первом отводе U-образной трубки хлористый кальций заменяют на свежепрокаленный.

При всех операциях пикнометр берут за концы отводных трубок, вытирают снаружи лучше всего льняной тканью, не дающей ворсинок.

Пикнометр выдерживают около весов 20–30 мин, соединяют со счетчиком пузырьков, открывают кран и выравнивают давление внутри пикнометра с атмосферным (до прекращения выделе-

ния пузырьков). Затем кран закрывают, пикнометр отсоединяют от счетчика пузырьков, взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Записывают барометрическое давление и температуру окружающей среды (около весов).

Определение массы пикнометра с дистиллированной водой:

Пикнометр заполняют свежепрокипяченной и охлажденной до комнатной температуры дистиллированной водой. Следят за тем, чтобы на стенках внутри пикнометра, в отводных трубках и каналах кранов не оставалось пузырьков воздуха.

Заполненный пикнометр оставляют с открытыми кранами около весов на 20–30 мин. Затем краны закрывают, излишки воды из отводных трубок удаляют фильтровальной бумагой.

Пикнометр с дистиллированной водой взвешивают на аналитических весах с погрешностью не более 0,0001 г, если масса не превышает 200 г, и на технических весах с погрешностью не более 0,001 г, если масса превышает 200 г.

Записывают барометрическое давление и температуру окружающей среды (около весов).

Вместимость V пикнометра, дм^3 , вычисляют по формуле 1:

$$V = \frac{m - m_{\text{в}}}{\rho - 1,2047 \cdot K}, \quad (1)$$

где m – масса пикнометра с дистиллированной водой, г;

$m_{\text{в}}$ – масса пикнометра с сухим воздухом, г;

ρ – плотность дистиллированной воды при температуре опыта, кг/м^3 ;

1,2047 – плотность сухого воздуха при стандартных условиях ($t = 20^\circ\text{C}$, $P = 101,325 \text{ кПа}$), кг/м^3 ;

K – коэффициент для приведения плотности сухого воздуха при стандартных условиях ($T = 293 \text{ К}$, $P = 101,325 \text{ кПа}$) к условиям опыта (T , P); находят по таблице приложения Б ГОСТ 17310-2002 или вычисляют по формуле 2:

$$K = \frac{293 \cdot P}{(273 + t) \cdot 101,325}, \quad (2)$$

где t – температура окружающей среды (около весов) при взвешивании пикнометра с сухим воздухом, $^\circ\text{C}$;

P – барометрическое давление, кПа .

Результаты отдельных определений вместимости пикнометра вычисляют с точностью до 0,0001 дм³ и округляют до третьего десятичного знака.

За результат определения вместимости пикнометра принимают среднее арифметическое результатов двух определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать 0,001 дм³.

Периодичность проверки вместимости пикнометра – не реже одного раза в шесть месяцев.

Определение плотности газа

При каждом определении плотности газа измеряют массу осушенного газа и воздуха в объеме пикнометра при одних и тех же температуре и барометрическом давлении.

При определении плотности газа для легких газов выбирают пикнометр большей вместимости, для более тяжелых газов – пикнометр меньшей вместимости.

Проводят определение массы пикнометра с воздухом. Взвешивание пикнометра с воздухом необходимо проводить параллельно взвешиванию пикнометра с газом.

Аналогично проводят определение массы пикнометра с газом с учетом следующих изменений:

- источник воздуха заменяют источником газа;
- используют U-образные трубки с прокаленным хлористым кальцием, предназначенные только для осушки газа;
- газы плотностью меньше плотности воздуха направляют в пикнометр через короткую отводную трубку, газы плотностью больше плотности воздуха – через длинную отводную трубку;
- газ на выходе из счетчика пузырьков направляют в вытяжной шкаф или за пределы помещения.

Плотность газа ρ_{20} при температуре 20°C и давлении 101,325 кПа, кг/м³, вычисляют по формуле 3:

$$\rho_{20} = \frac{m_{\Gamma} - m_{\text{B}}}{K \cdot V} + 1,2047, \quad (3)$$

где m_{Γ} – масса пикнометра с газом, г;

m_{B} – масса пикнометра с воздухом, г;

V – вместимость пикнометра, дм³;

K – коэффициент для приведения объема газа (воздуха) при условиях опыта (P , t) к стандартным условиям ($T = 293\text{K}$,

$P = 101,325$ кПа) находят по приложению Б ГОСТ 17310-2002 или вычисляют по формуле (2).

Результаты отдельных определений плотности газа вычисляют с точностью до $0,0001 \text{ кг/м}^3$ и округляют до третьего десятичного знака.

За результат определения принимают среднее арифметическое результатов двух определений, допускаемое расхождение между которыми не превышает $0,004 \text{ кг/м}^3$.

Пересчет плотности газа при температуре 20°C и давлении $101,325$ кПа, а также расчет относительной плотности газа при соответствующих условиях приведены в приложении В ГОСТ 17310-2002.

3.2. Определение плотности жидких продуктов

При всем многообразии методов контроля качества продукции, определение плотности является наиболее простым, быстрым и точным. Для него не требуется большое количество образца, оно не изменяет компонентный состав смесей и не требует дополнительных реактивов.

Плотность является ключевым параметром и для коммерческого учета нефтепродуктов. Традиционно плотность нефтепродуктов определяется при температуре окружающей среды ареометром в цилиндре с образцом (ГОСТ 3900, ГОСТ Р ИСО 3675-2007, ASTM D1298). Затем, при помощи пересчетных таблиц, измеренная плотность приводится к плотности при нужной температуре. Поскольку пересчетные таблицы составлены на основе усредненных данных, их использование для приведения плотности реального нефтепродукта может давать ощутимую погрешность. Для повышения точности определения плотности используются системы термостатирования образца.

3.2.1. Определение плотности ареометром

Метод применяется для определения плотности стабильного газоконденсата, нефти и нефтепродуктов ареометром для нефти.

Испытание регламентируется ГОСТ 3900-85 «Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности», ГОСТ Р ИСО 3675-

2007 «Нефть сырая и нефтепродукты жидкие. Лабораторный метод определения плотности с использованием ареометра» (рис. 25).



Рис. 25. Ареометр для определения плотности жидких продуктов

Сущность методов заключается в погружении ареометра в испытуемый продукт, снятии показания по шкале ареометра при температуре определения и пересчете результатов на плотность при температуре 20 °С или 15 °С.

Плотность, относительная плотность (удельный вес) или плотность в градусах API является фактором, определяющим качество сырой нефти, необходимым для пересчета измеренных объемов в объемы при стандартной температуре, при расчетных операциях при поставках на экспорт нефти и нефтепродуктов. Цены на сырую нефть часто указывают рядом со значениями плотности в градусах API.

ГОСТ Р 51069-97 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром» регламентирует соответствующие испытания.

Плотность в градусах API – специальная функция относительной плотности (удельного веса) (60/60) °F (15/15 °C), которую вычисляют по формуле (4):

$$\begin{aligned} & \text{плотность в градусах } API = \\ & = \left(\frac{141,5}{\text{относительная плотность } (60/60)^\circ F} \right) - 131,5. \end{aligned} \quad (4)$$

При записи результата стандартную температуру не указывают, так как в определение включена температура 60°F.

Пробу доводят до заданной температуры и переносят в цилиндр. В пробу погружают соответствующий ареометр. После достижения температурного равновесия отмечают показания ареометра и температуру испытуемой пробы. При необходимости цилиндр с испытуемым продуктом помещают в баню с заданной постоянной температурой во избежание значительной погрешности во время испытания.

Отмечают показания ареометра при температуре испытания. Затем плотность приводят к температуре 15°C, а относительную плотность (удельный вес) и плотность в градусах API приводят к температуре 60°F с помощью международных стандартных таблиц. С помощью этих таблиц значения, определенные в одной из трех систем измерения, можно перевести в эквивалентные значения другой. Это позволяет проводить измерения в принятых национальных единицах.

3.2.2. Определение плотности и относительной плотности пикнометром

Метод основан на определении относительной плотности – отношения массы испытуемого продукта к массе воды, взятой в том же объеме и при той же температуре. Так как за единицу массы принимается масса 1 см³ воды при температуре 4°C, то плотность, выраженная в г/см³, будет численно равна плотности по отношению к воде при температуре 4°C.

Испытание регламентируется ГОСТ 3900-85 «Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности».

Определение плотности и относительной плотности пикнометром с капилляром в пробке и меткой

Метод применяется для определения плотности нефти, жидких и твердых нефтепродуктов, а также гудронов, асфальтов, битумов, креозота и смеси этих продуктов с нефтепродуктами, кроме сжиженных и сухих газов, получаемых при переработке нефти

и легколетучих жидкостей, давление насыщенных паров которых превышает 50 кПа, или начало кипения которых ниже 40°C.

Плотность продуктов определяют при температуре 20°C. Пикнометр (рис. 26) и пробку с капилляром тщательно моют хромовой смесью, затем водой, ополаскивают дистиллированной водой, потом ацетоном или спиртом. Таковую промывку ведут перед калибровкой или при неравномерном смачивании пикнометра жидкостью.

Перед повторным испытанием пикнометр промывают бензином или другим растворителем, затем высушивают.

Для предотвращения появления статического заряда поверхность пикнометра протирают слегка увлажненным куском ткани. Статический заряд можно снять, если подуть на пикнометр.

Устанавливают «водное число» пикнометра, то есть массу воды в объеме пикнометра при температуре 20 °С.

Подготовленный пикнометр взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г, наполняют при помощи пипетки дистиллированной свежепрокипяченной и охлажденной до 18–20 °С водой (пикнометр типов ПЖ-1, ПЖ-2, ПТ – немного выше метки, пикнометр типа ПЖ-3 – до полного заполнения), следя за тем, чтобы в пикнометр не попали воздушные пузырьки, и погружают до горловины в термостат или баню с температурой 20°C.

Пикнометр выдерживают при 20°C в течение 30 мин. Когда уровень воды в шейке пикнометра меткой перестанет изменяться, избыток воды отбирают пипеткой или фильтровальной бумагой и вытирают шейку пикнометра внутри. Уровень воды в пикнометре устанавливают по верхнему краю мениска.

В пикнометре с капилляром в пробке вода выступает из капилляра, избыток ее снимают фильтровальной бумагой.

Пикнометр с установленным при 20°C уровнем воды тщательно вытирают снаружи безворсовой тканью, снимают статический заряд и взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г. «Водное число» пикнометра m вычисляют по формуле 5:

$$m = m_c - m_0, \quad (5)$$

где m_c – масса пикнометра с водой, г;

m_0 – масса пустого пикнометра, г.

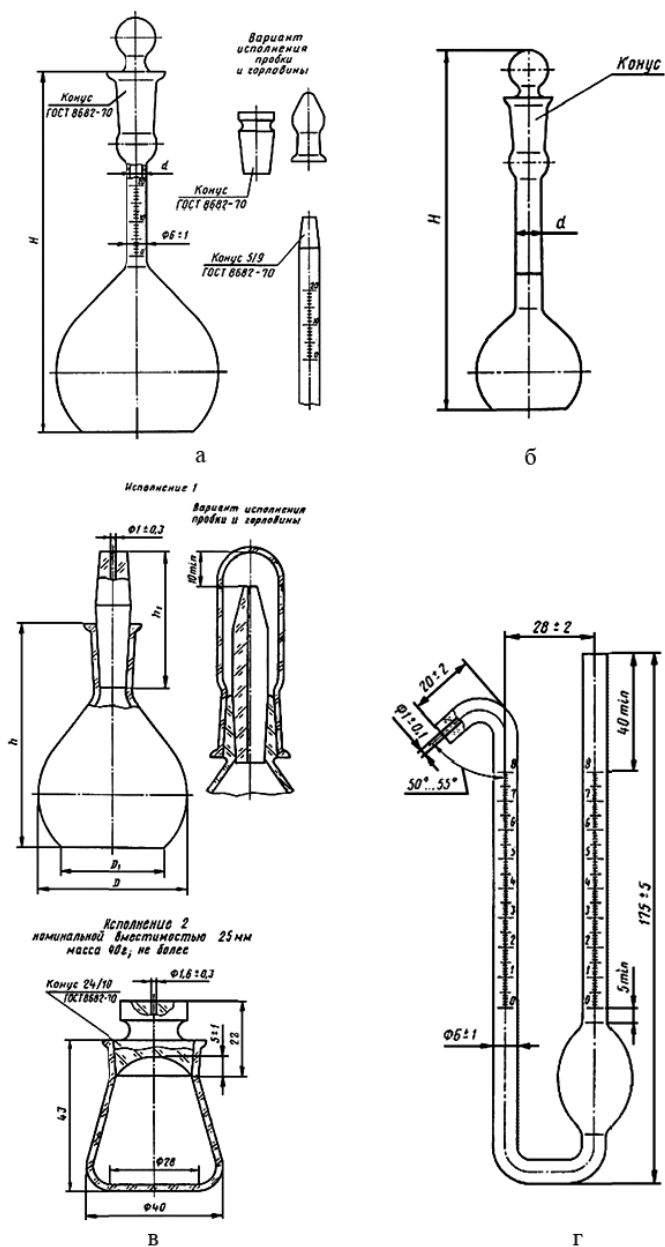


Рис. 26. Пикнометр типа а-ПЖ-1, б-ПЖ-2, в-ПЖ-3, г-ПЖ-4 для измерения плотности жидкостей

«Водное число» пикнометра устанавливают перед первым использованием пикнометра и не реже одного раза после 20 определений плотности продуктов.

При установлении «водного числа» пикнометра проводят не менее трех определений. За результат испытаний принимают среднее арифметическое трех последовательных определений.

При необходимости определения плотности или относительной плотности при температуре выше или ниже 20 °С пикнометр градуируют и проверяют при той же температуре, при которой определяют плотность.

Проведение испытания

Пикнометр, подобранный и подготовленный в зависимости от свойств испытуемого продукта, взвешивают с погрешностью не более 0,0005 г, если вместимость пикнометра более 25 см³, и с погрешностью не более 0,0002, если вместимость пикнометра менее 25 см³.

Пикнометр, с установленным «водным числом», заполняют испытуемым продуктом с помощью пипетки при температуре 18–20 °С (пикнометр типов ПЖ-1, ПЖ-2, ПТ – немного выше метки, а пикнометр типа ПЖ-3 – до полного заполнения), стараясь не задеть стенки пикнометра, не допуская возникновения пузырьков. Пикнометр закрывают пробкой, погружают до горловины в термостат или баню с температурой 20 °С и выдерживают до тех пор, пока уровень испытуемого продукта не перестанет изменяться (как правило, не менее 30 мин). Избыток продукта отбирают пипеткой или фильтровальной бумагой. Уровень продукта в пикнометре устанавливают по верхнему краю мениска. В пикнометре с капилляром в пробке продукт выступает из капилляра и избыток его снимают фильтровальной бумагой.

Пикнометр с испытуемым нефтепродуктом вынимают из бани, охлаждают при температуре, которая немного ниже заданной температуры, тщательно вытирают снаружи, удаляют статическое электричество и взвешивают с указанной выше погрешностью.

Вычисление плотности жидких нефтепродуктов

Если температура определения одинакова с температурой определения водного числа ($t_i = t_c$), плотность вычисляют по формуле (6), если температура определения отличается от темпера-

туры определения водного числа ($t_i \neq t_c$), плотность вычисляют по формуле (7)

$$\rho_t = \frac{(m_t - m_0) \cdot \rho_c}{m_c - m_0} + C, \quad (6)$$

$$\rho_t = \left(\frac{(m_t - m_0) \cdot \rho_c}{m_c - m_0} + C \right) \cdot \left(\frac{1}{1 - \alpha \cdot (t_c - t_t)} \right), \quad (7)$$

где ρ_t – плотность образца при температуре определения, кг/м³;

ρ_c – плотность воды при температуре определения водного числа, кг/м³;

t_c – температура, при которой определяется водное число, °C;

t_t – температура, при которой проводится испытание, °C;

m_0 – масса пустого пикнометра на воздухе, г;

m_c – масса пикнометра с водой на воздухе при температуре определения водного числа, г;

m_t – масса пикнометра с образцом на воздухе при температуре испытания, г;

C – поправка на давление воздуха, кг/м³;

α – коэффициент объемного расширения стекла, из которого изготовлен пикнометр.

При расчете плотности и относительной плотности по измерениям, проведенным при температуре t_i , отличающейся от температуры t_c , при которой калиброван пикнометр, учитывают поправку на объемное расширение стекла, из которого изготовлен пикнометр.

Коэффициенты объемного расширения боросиликатного стекла известны, зависят от его изготовления и относятся к трем основным категориям, имеющим коэффициент объемного расширения 10×10^{-6} , 14×10^{-6} и $19 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

При использовании пикнометров из боросиликатного стекла и для получения большей точности определения необходимо:

а) обеспечить $t_i = t_c$ или

б) использовать пикнометр с известным коэффициентом объемного расширения.

Если это невозможно, то удовлетворительная точность достигается при учете коэффициента $10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Коэффициент расширения для пикнометров из натриевого стекла $25 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

3.2.3. Определение плотности осцилляционным методом в U-образной трубке

Наиболее эффективный способ определения плотности – с помощью электронных плотномеров (рис. 27), работа которых основана на измерении периода собственных колебаний полый U-образной трубки, заполненной исследуемой жидкостью. Компактность измерительной ячейки позволяет таким приборам иметь встроенный термостат на термоэлектрических элементах. Измерение плотности при помощи вибрационных плотномеров позволяет получать точные результаты при минимальной трудоемкости и незначительных временных затратах.



Рис. 27. Общий вид электронного плотнмера

Принцип действия измерителей плотности основан на измерении резонансной частоты механических колебаний чувствительного элемента, выполненного в виде U-образной стеклянной трубки-камертона, заполненной образцом испытуемой жидкости.

С физической точки зрения, этот процесс аналогичен опыту с тонкой металлической пластинкой, один конец которой неподвижно закреплен, а на другом располагается грузик. Если слегка ударить по грузику, пластинка начнет вибрировать. Чем больше масса грузика, тем меньше будет частота колебаний, и наоборот (рис. 28).

Электромагнитный привод заставляет трубку-камертон колебаться с резонансной частотой (рис. 29). Поскольку объем жидкости в трубке всегда постоянный, частота колебаний зависит только от плотности жидкости, заполняющей трубку. Данная зависимость и используется для расчета плотности образца.

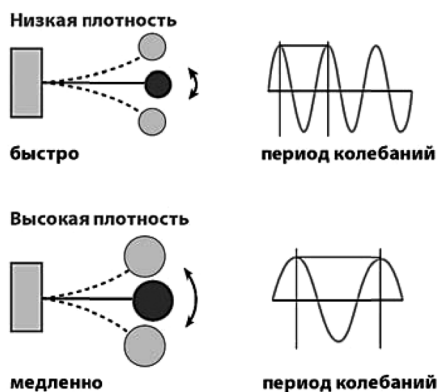


Рис. 28. Изменение частоты колебаний в зависимости от массы

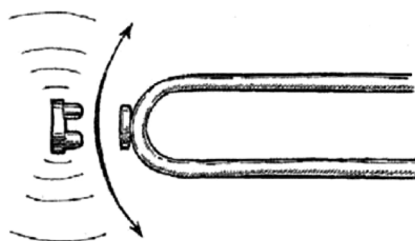


Рис. 29. Колебание измерительной трубки

По измеренному значению периода колебаний вычисляется плотность заполняющей жидкости. Для этого используются результаты предварительной калибровки плотномера по двум веществам известной плотности. Как правило, в качестве веществ для калибровки используются сухой воздух и дистиллированная вода.

Необходимость в периодической калибровке датчика может возникнуть из-за образования нерастворимых отложений в измерительной ячейке, старения материала датчика и т.п. Перед калибровкой следует тщательно вымыть и высушить измерительную ячейку.

Проведение измерений

Проба должна находиться в однородном состоянии и быть свободной от газовых пузырьков. Суспензии или эмульсии могут

подвергаться разделению в измерительной ячейке, что приведет к ошибочным результатам измерения. Такие пробы следует держать в измерительной ячейке короткое время, а перед заполнением ячейки их рекомендуется подвергать предварительному термостатированию. Если проба имеет тенденцию к образованию пузырьков, то перед проведением измерения необходимо дегазировать данный образец. В случае если данная процедура невозможна, то пробу следует вводить после нагрева выше температуры датчика.

Для забора пробы удобно использовать шприц объемом 5 см³ с иглой. Для ввода пробы в плотномер, после присоединения шприца к входному патрубку, необходимо медленно, без остановок, перемещать поршень, осуществляя заполнение измерительной ячейки до момента появления жидкости в выходном патрубке. После заполнения датчика, во избежание утечки пробы, шприц следует оставить в положении загрузки.

Считывание результата можно производить после того, как на дисплее появится индикатор выравнивания температур датчика и введенной пробы. При температуре термостата датчика 20°C и температуре окружающей среды 22–25°C продолжительность измерения составляет 5–7 минут.

Для ввода в измерительную ячейку проб, содержащих легкокипящие компоненты (например, бензины или стабильный газовый конденсат), лучше использовать метод всасывания.

Некоторые пробы, например парафинированная нефть, могут оставлять в измерительной ячейке твердые отложения, накопление которых приведет к значительной ошибке измерения. Поэтому для подобных проб метод вытеснения без промывки растворителями неприемлем.

Использование вибрационного метода измерения для светлых нефтепродуктов дает более точные результаты в сравнении с другими методами определения плотности. Для темных нефтепродуктов и сырой нефти сходимость и воспроизводимость результатов при вибрационном методе измерения хуже, чем при использовании ареометра или пикнометра.

Основные нормативные документы по измерению плотности с помощью электронных плотномеров приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Основные нормативные документы по измерению плотности

Документ	Название
ASTM D4052-11	Стандартный метод анализа плотности, относительной плотности и API-удельного веса жидкостей с помощью цифрового измерителя плотности
ASTM D5002-99(2013)	Стандартный метод измерения плотности и относительной плотности сырой нефти с помощью цифрового анализатора плотности
ASTM D4806-09	Стандартные технические условия для денатурированного топливного этанола, предназначенного для смешивания с бензинами для двигательных топлив
ASTM D5798-09B	Стандартные технические условия для топливного этанола для двигателей
ASTM D5931-96(2007)	Стандартный метод измерения плотности и относительной плотности концентратов хладагентов и водных хладагентов для двигателей с помощью цифрового измерителя плотности
EN ISO 12185	Сырая нефть и нефтепродукты. Определение плотности с помощью осцилляционного метода с использованием U-образной трубки

В соответствии с российской нормативной системой определение плотности осцилляционным методом в U-образной трубке может осуществляться по:

- ГОСТ Р 51105-97 «Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Неэтилированный бензин»
- ГОСТ Р 51858-2002 «Нефть. Общие технические условия»
- ГОСТ Р 51866-2002 «Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия»
- ГОСТ Р 52050-2006 «Топливо авиационное для газотурбинных двигателей Джет А-1 (Jet A-1)»
- ГОСТ Р 52368-2005 «Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия»

3.3. Измерение плотности сжиженных газов

Определение плотности и относительной плотности сжиженных газов осуществляется в соответствии с ГОСТ Р 55609-2013 «Отбор проб газового конденсата, сжиженного углеводородного газа и широкой фракции легких углеводородов. Общие требования», ASTM D 1657 «Стандартный метод испытания для определения плотности или относительной плотности легких углеводородов ареометром под давлением» (рис. 30) и ИСО 3993:1984 «Сжиженные нефтяной газ и легкие углеводороды. Определение плотности или относительной плотности. Метод с использованием ареометра давления».

Измерения плотности и относительной плотности легких углеводородов, включая сжиженный нефтяной газ, проводятся при транспортировке, хранении и паспортизации.



Рис. 30. Аппарат для определения плотности сжиженных углеводородных газов под давлением

Испытание проводится в прозрачном цилиндре высокого давления с армированной защитной оболочкой для прямого измерения плотности и удельного веса легких углеводородов и сжиженных углеводородных газов ареометром (см. раздел 2.6).

Измерение проводится свободно плавающим ареометром (термогидрометром) в образце, которым заполнен цилиндр. Цилиндр из прозрачного пластика имеет защитный кожух, а также входной и выходной вентили для заполнения сжиженным газом. Цилиндр монтируется на платформе из нержавеющей стали.

В верхней части устанавливается манометр для контроля давления. Внутри цилиндра имеется зажим для крепления термометра. Для термостатирования цилиндра при заданной температуре используется термостатическая баня.

3.4. Расчетные методы определения плотности

Методы вычисления значений показателей качества на основе молярной доли или массовой концентрации применимы к любому составу природного газа, имитатора природного газа или другого горючего топлива, которое обычно находится в газообразном состоянии.

По сравнению с молекулами жидкости молекулы газов удалены друг от друга на неизмеримо большие расстояния, чем их собственные размеры. С этим связаны некоторые особые свойства газов, например способность к сжатию со значительным изменением объема, заметное повышение давления с ростом температуры и т.д.

Группа стандартов ГОСТ 30319.0-96–30319.3-96 устанавливает методы косвенного определения коэффициента сжимаемости и плотности природного газа по измеренным значениям температуры, давления, компонентного состава и плотности при стандартных условиях. Стандарт устанавливает методы косвенного определения физических свойств компонентов природного газа и продуктов его переработки по измеренным значениям температуры и давления.

Указанный расчетный метод необходимо применять для расчета физических свойств только газовой фазы природного газа, его компонентов и продуктов его переработки. Также стандарт может быть использован для расчета физических свойств газовых смесей, подобных по составу природному газу.

При определении относительной плотности газов и паров нефтепродуктов в качестве стандартного вещества берется воздух при нормальных условиях ($T=273\text{ К}$, $p=101,3\text{ кПа}$). Отношение

массы газа m к массе воздуха $m_{\text{в}}$, взятых в одинаковых объемах и при тех же температуре и давлении, дает относительную плотность газа: $\rho_{\text{в}} = m/m_{\text{в}}$

Реальные газовые смеси, встречающиеся на практике, могут иметь более или менее значительные отклонения от свойств идеальных газов. Поэтому для технологических расчетов часто используют уравнения Клайперона–Менделеева с поправкой z : $pV = zNRT$. Здесь z , безразмерная эмпирическая поправка, называемая коэффициентом (фактором) сжимаемости.

Допускается применять любые методики и формулы расчета фактора и коэффициента сжимаемости при рабочих условиях, однако погрешность этих методик и формул должна определяться в сопоставлении с методами, указанными в ГОСТ 30319.2.

3.4.1. Расчет плотности природного газа

Алгоритмы вычисления значений плотности и относительной плотности природных газов, имитаторов природного газа и других горючих газообразных топлив по известному компонентному составу газа при стандартных условиях измерений установлены ГОСТ 31369-2008 (ИСО 6976:1995) «Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава». Стандарт распространяется также и на другие физико-химические показатели качества природного газа.

Относительная плотность идеального газа не зависит от выбора стандартного состояния и ее вычисляют по формуле:

$$d^0 = \sum_{j=1}^N x_j \cdot \frac{M_j}{M_{\text{air}}}, \quad (8)$$

где d^0 – относительная плотность идеального газа;

M_j – молярная масса j -го компонента;

M_{air} – молярная масса сухого воздуха стандартного состава.

Плотность идеального газа зависит от его температуры t и давления p , и ее вычисляют по формуле:

$$\rho^{\circ}(t, p) = \left(\frac{p}{R \cdot T}\right) \sum_{j=1}^N [x_j \cdot M_j], \quad (9)$$

где $\rho^{\circ}(t, p)$ – плотность идеального газа;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314510 Дж·моль⁻¹·К⁻¹;

$T = (t + 273,15)$ – абсолютная температура, К.

Относительную плотность реального газа вычисляют по формуле:

$$d(t, p) = \frac{d^0 \cdot Z_{air}(t, p)}{Z_{mix}(t, p)}, \quad (10)$$

где $d(t, p)$ – относительная плотность реального газа;

$Z_{air}(t, p)$ – коэффициент сжимаемости сухого воздуха стандартного состава приведен в приложении В ГОСТ 31369-2008;

$Z_{mix}(t, p)$ – коэффициент сжимаемости газа.

Коэффициент сжимаемости $Z_{mix}(t, p)$ вычисляют по формуле (11) с использованием значений коэффициентов суммирования $\sqrt{b_j}$, приведенных для индивидуальных чистых веществ в разделе 10 ГОСТ 31369-2008:

$$Z_{mix}(t_2, p_2) = 1 - [\sum_{j=1}^N (x_j \cdot \sqrt{b_j})]^2, \quad (11)$$

Плотность реального газа вычисляют по формуле:

$$\rho(t, p) = \frac{\rho^0(t, p)}{Z_{mix}(t, p)}, \quad (12)$$

где $\rho(t, p)$ – плотность реального газа.

3.4.2. Расчет плотности сжиженных газов

ГОСТ 28656-90 «Газы углеводородные сжиженные. Расчетный метод определения плотности и давления насыщенных паров» распространяется на углеводородные сжиженные газы, содержащие углеводороды C_2 – C_6 , и устанавливает расчетные методы определения плотности.

Плотность вычисляют по компонентному составу, определенному хроматографическим методом, и плотности индивидуальных углеводородов, входящих в состав сжиженных газов при данной температуре. Плотности индивидуальных углеводородов в жидком состоянии в зависимости от температуры приведены в справочных таблицах.

Расчетный метод определения плотности может быть применен для широкой фракции легких углеводородов.

Нормативные ссылки к разделу 3

1. *ГОСТ 17310-2002 Газы. Пикнометрический метод определения плотности*
2. *ASTM D1070 – 03(2010) Standard Test Methods for Relative Density of Gaseous Fuels*
3. *ГОСТ 3900-85 Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности*
4. *ГОСТ Р ИСО 3675-2007 Нефть сырая и нефтепродукты жидкие. Лабораторный метод определения плотности с использованием ареометра*
5. *ГОСТ Р 51069-97 Нефть и нефтепродукты. Метод определения плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром*
6. *ASTM D1298 Standard Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method*
7. *ASTM D4052 – 11 Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter*
8. *ASTM D5002 – 13 Standard Test Method for Density and Relative Density of Crude Oils by Digital Density Analyzer*
9. *ASTM D4806 – 13a Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel*
10. *ASTM D5931 – 13 Standard Test Method for Density and Relative Density of Engine Coolant Concentrates and Aqueous Engine Coolants by Digital Density Meter*
11. *EN ISO 12185:1996 Crude petroleum and petroleum products – Determination of density – Oscillating U-tube method*
12. *ГОСТ Р 55609-2013 Отбор проб газового конденсата, сжиженного углеводородного газа и широкой фракции легких углеводородов. Общие требования*
13. *ASTM D1657-12e1 Standard Test Method for Density or Relative Density of Light Hydrocarbons by Pressure Hydrometer*
14. *ISO 3993:1984 Liquefied petroleum gas and light hydrocarbons – Determination of density or relative density – Pressure hydrometer method*
15. *ГОСТ 30319.0-96 Газ природный. Методы расчета физических свойств. Общие положения*
16. *ГОСТ 30319.1-96 Газ природный. Методы расчета физических свойств. Определение физических свойств природного газа, его компонентов и продуктов его переработки*

17. ГОСТ 30319.2-96 Газ природный. Методы расчета физических свойств. Определение коэффициента сжимаемости

18. ГОСТ 30319.3-96 Газ природный. Методы расчета физических свойств. Определение физических свойств по уравнению состояния

19. ГОСТ 31369-2008 (ИСО 6976:1995) Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава



4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАГИ И ВОДЫ

Природный газ, добываемый из подземных источников, насыщен жидкой водой и тяжёлыми углеводородами. Для того чтобы удовлетворить требованиям, предъявляемым к чистому, сухому и абсолютно газообразному топливу, пригодному для передачи по трубопроводам и поставки конечным пользователям для сжигания, газ должен пройти несколько стадий переработки, включая удаление жидкостей, захваченных газом, с последующим высушиванием для снижения содержания водяных паров. Осушка природного газа имеет наиважнейшее значение для успешной работы всей системы подготовки газа и его транспорта к конечному потребителю.

Присутствие водяных паров в концентрациях больше нескольких десятых долей ppm может иметь самые неприятные последствия. Срок службы трубопровода определяется скоростью коррозии, которая напрямую связана с присутствием влаги в газе, поскольку она способствует окислению. Кроме того, образование гидратов может снизить пропускную способность трубопровода, что способно привести к закупорке и повреждению фильтров, кранов и компрессоров. Гидраты являются соединением избыточной воды с парами жидких углеводородов, которые могут конденсироваться из газа при транспортировке, образуя эмульсии, которые при рабочем давлении представляют собой твердые массы. Кроме того, при предтранспортирной переработке газа чаще всего используется низкотемпературный сепаратор, который удаляет тяжелые компоненты с тем, чтобы избежать образования такого жидкого углеводородного конденсата в трубопроводе при изменениях температуры в связи с климатическими условиями. Осушка природного газа до точки росы ниже рабочей температу-

ры вымораживающей установки, несомненно, представляет большую важность для предотвращения проблем с закупориванием в результате замерзания, что отрицательно сказывается на эффективности.

По упомянутым выше причинам, обычной практикой на скважинах, как наземных, так и шельфовых, является постоянное измерение содержания влагосодержания с тем, чтобы обеспечить эффективную переработку и надежную работу всех установок.

Измерение содержания влаги в природном газе имеет большое значение как с технической точки зрения, так и для обеспечения соответствия техническим требованиям контракта. Определение содержания воды (влаги) составляет важную часть технического анализа, так как оно проводится на всех стадиях производства: при анализе сырья, вспомогательных материалов, полупродуктов и готовой продукции.

Лабораторные методы определения влаги разделяются на качественные и количественные.

Качественные методы обнаружения влаги

1. Проба на содержание влаги, основанная на гидролизе этилата алюминия. Метод заключается в том, что при смешении толуольного раствора этилата алюминия с испытуемым веществом при наличии влаги в нем в зависимости от ее содержания образуется слабая муть или осадок гидрата окиси алюминия:



Реакция дает положительный результат при содержании влаги в веществе 0,05% и более.

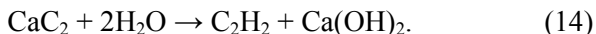
2. Проба на содержание влаги в органических растворителях алифатического ряда. Определение основано на том, что в присутствии следов воды взаимная растворимость алифатических (например, ацетон) и ароматических (бензол, толуол) растворителей понижается. Это можно наблюдать визуально по помутнению раствора. С повышением температуры взаимная растворимость повышается и муть исчезает. Проба очень чувствительна и дает возможность определить следы влаги.

3. Проба с безводным сульфатом меди. В присутствии влаги безводный сульфат меди переходит в кристаллогидрат, вследствие чего окраска соли меняется – становится голубой.

Количественные методы обнаружения влаги

1. Определение влаги высушиванием. В веществах, стойких к повышенной температуре, влагу определяют высушиванием до постоянной массы в сушильном шкафу, как правило, при температуре на 10–15 °С ниже температуры плавления.

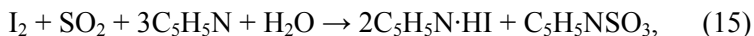
2. Карбидный метод. В основе метода лежит реакция между водой, содержащейся в исследуемом веществе, и карбидом кальция:



Выделяющийся газ – ацетилен – собирают в газосборную трубку, измеряют объем и по нему рассчитывают содержание влаги.

3. Метод дистилляции (Дина-Старка). Метод относится к прямому определению влаги путем измерения количества воды, отогнанной с органическим растворителем (толуол, ксилол). Метод позволяет определять содержание влаги в твердых веществах и жидкостях.

4. Йодометрическое определение влаги (метод Фишера). Реактив Фишера представляет собой раствор двуокиси серы, йода и пиридина в метаноле. Реакция с водой протекает стехиометрически по уравнению:



5. Газохроматографический метод. Данный метод позволяет точно и быстро определить содержание воды в химических веществах. Определение производят способом нормализации пиков или способом внутреннего стандарта на газовых хроматографах с детектором по теплопроводности (см. раздел 5).

Определение влаги в углеводородных жидкостях методом кулонометрического титрования по Карлу Фишеру – один из самых надежных и достоверных методов, поэтому в данном разделе он будет рассмотрен подробно.

4.1. Определение влаги титрованием по Карлу Фишеру

Титрование по Карлу Фишеру – классический метод титрования в аналитической химии, используемый для определения ма-

лого количества воды в анализируемой пробе. Метод был разработан в 1935 г. немецким химиком Карлом Фишером.

Существуют две модификации метода:

- классическое (волютометрическое) титрование реагентом Фишера с помощью дозирующей бюретки;
- кулонометрическое титрование, при котором реагент Фишера генерируется под действием электрического тока непосредственно в ячейке для титрования.

«Классический» или волютометрический метод

В ячейку для титрования подается реактив К. Фишера, который вступает в реакцию с водой, содержащейся в образце. Одновременно на платиновые электроды, находящиеся в ячейке, подается поляризационный потенциал. Пока в ячейке присутствует вода, свободного йода в ней практически не остается и требуется значительный потенциал для поддержания определенного тока поляризации. После того как вся вода прореагировала с йодом, в ячейке появляется свободный йод, что вызывает рост ионной проводимости. Для поддержания заданного тока поляризации требуется снижение потенциала, подаваемого на электроды. Когда напряжение падает ниже определенной величины, определяемой собственным дрейфом ячейки, процесс титрования считается завершенным. По объему реагента Карла Фишера рассчитывается количество воды, содержавшейся в образце.

Кулонометрический метод

В основе метода лежит генерация йода в ячейке титрования путем анодного окисления. Содержание воды в анализируемой пробе прямо пропорционально количеству электричества, прошедшего через ячейку до остановки анализа. Прибор автоматически распознает конечную точку титрования по величине тока поляризации и рассчитывает искомую концентрацию воды.

Оба метода реализуются с помощью автоматических титраторов (рис. 31), которые объединяют в себе последние достижения в методиках и передовые технические решения, представляют собой высококачественные кулонометрические приборы для титрования влаги по методу Карла Фишера.

Титраторы Фишера используются для количественного определения воды в нефти, нефтепродуктах, природном газе, органических растворителях, трансформаторных маслах и др.



Рис. 31. Общий вид автоматического титратора по методу К. Фишера

Кулонометрический метод определения воды в жидкостях и газах, не взаимодействующих с реактивом Фишера, устанавливает ГОСТ 24614-81 «Жидкости и газы, не взаимодействующие с реактивом Фишера. Кулонометрический метод определения воды».

Этот метод позволяет определять массовую долю воды в жидкостях от 0.0001 до 100 %, в газах – от 0.0001 до 0.1 %.

Метод основан на реакции взаимодействия между водой и реактивом Фишера (метанольнопиридиновый раствор йода и сернистого ангидрида). Допускается применение модифицированного реактива Фишера, в котором вместо метанола используется этиловый эфир этиленгликоля (этилцеллозольв). Реактив пригоден для определения массовой доли воды карбонилсодержащих соединений. Конечную точку титрования определяют биамперометрически или бипотенциометрически. Предел обнаружения по воде составляет 0,00005 %.

Для анализа жидкого продукта с температурой кипения не ниже 40°C пробу отбирают шприцем из пробоотборника, указанного в нормативно-технической документации на продукт. Шприц предварительно промывают анализируемым продуктом.

Для анализа газообразного продукта пробу из баллона со скоростью не более 200 см³/мин (по газовому счетчику) подают непосредственно в кулонометрическую ячейку.

Анализ сжиженных газов проводят из жидкой фазы. Для этого баллон с пробой устанавливают вентилем вниз и через кран тонкой регулировки газ подают непосредственно в кулонометрическую ячейку.

Аналогичным образом происходит определение влаги в газах по одному из способов ГОСТ 20060-83 «Газы горючие природные. Методы определения содержания водяных паров и точки росы влаги».

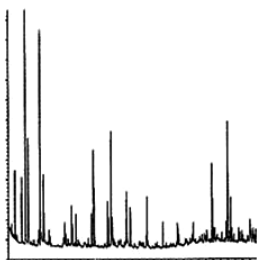
В нефтепродуктах метод определения влаги регламентируется EN ISO 12937:2000 «Нефтепродукты. Определение содержания воды. Кулонометрический метод титрования по Карлу Фишеру». Стандарт предусматривает метод прямого определения содержания воды в нефтепродуктах с температурой кипения ниже 390°C методом кулонометрического титрования Карла Фишера. Он охватывает нефтепродукты с процентным содержанием воды от 0,003% (по массе) до 0,100% (по массе). Данный стандарт не распространяется на нефтепродукты, содержащие кетоны и тяжелые нефтяные остатки. EN ISO 12937:2000 может применяться для базовых смазочных масел. Однако точность для этих продуктов не установлена.

Ряд веществ и классы соединений, для которых характерны конденсация или окислительно-восстановительные реакции, препятствуют определению содержания воды в нефтепродуктах методом титрования Карла Фишера. Из таких веществ в нефтепродуктах часто встречаются сероводород и меркаптановая сера. При их содержании менее 0,003 % (по массе) в пересчете на серу погрешности, вносимые этими соединениями в результаты измерений, незначительны при определении содержания воды в диапазоне от 0,003% (по массе) до 0,100% (по массе). Другие органические сернистые соединения, обычно присутствующие в виде сульфидов, дисульфидов и тиофенов, не мешают определению содержания воды.

Нормативные ссылки к разделу 4

1. *ГОСТ 20060-83 Газы горючие природные. Методы определения содержания водяных паров и точки росы влаги*

2. *EN ISO 12937:2000 Petroleum products. Determination of water. Coulometric Karl Fischer titration method*



5. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Современный анализ газов немислим без газовой хроматографии, с помощью которой выполняется не менее половины всех аналитических определений газообразных и легколетучих соединений в промышленности, научных исследованиях, технике и экологии. При исследованиях загрязнений окружающей среды неорганическими газами газовая хроматография уступает лишь спектральным методам анализа, а при определении органических газов она не имеет конкурентов среди всех остальных методов из арсенала аналитической химии.

Газохроматографические измерения основаны на использовании различных приемов и методов качественной и количественной интерпретации хроматографических сигналов, получаемых в результате хроматографического анализа.

Газохроматографический анализ с позиций метрологии – измерение химического состава вещества, причем это измерение является косвенным, так как определяется не число частиц того или иного вида, а некие физические величины или параметры, пропорциональные массе. Хроматографы, выпускаемые приборостроительными заводами, не являются средством измерения. Измерительным прибором хроматограф становится только тогда, когда в нем используется конкретная методика выполнения хроматографических измерений, в которой нормируется погрешность измерения хроматографических сигналов на выходе прибора и анализируемых компонентов пробы на входе. Необходимым условием обеспечения единства и достоверности газохроматографических измерений является метрологическая аттестация методики выполнения хроматографических измерений.

Метрологическая аттестация методики выполнения хроматографических измерений – это исследование, направленное на

определение такой процедуры, условий и режимов выполнения всех стадий анализа, которые обеспечивают минимальные погрешности, априорную оценку значений этих погрешностей и оформление документа с указанием полученных результатов. Основная цель аттестации – подтверждение возможности измерений по рассматриваемой методике выполнения хроматографических измерений с погрешностью, не превышающей указанную.

В международном стандарте (ГОСТ Р ИСО 5725-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений») для описания точности метода измерений используют два термина: «правильность» и «прецизионность». Термин «правильность» характеризует степень близости среднего арифметического значения большого числа результатов измерений к истинному или принятому опорному значению (систематические составляющие погрешности); термин «прецизионность» – степень близости результатов измерений друг к другу (случайные составляющие погрешности).

5.1. Принципиальная схема, основные системы и узлы газового хроматографа

Газовый аналитический хроматограф представляет собой совокупность взаимодействующих систем, предназначенных для проведения анализа в оптимальном режиме хроматографического разделения исследуемой смеси с целью определения ее состава.

Принципиальная (функциональная) схема аналитического лабораторного газового хроматографа представлена на рис. 32. Установка, стабилизация и очистка потоков газа-носителя и дополнительных газов (если они необходимы для питания детектора) выполняются системой подготовки газов. Дозирующее устройство позволяет вводить в поток газа-носителя непосредственно перед колонкой определенное количество анализируемой смеси в газообразном состоянии. В колонке осуществляется разделение смеси на отдельные составляющие компоненты. Последнее в смеси с газом-носителем подаются в детектор, который преобразует возникающие изменения физических или физико-химических свойств бинарных смесей компонент – газ-носитель (по сравнению с чистым газом-носителем) в электрический сиг-

нал. Величина сигнала зависит как от природы компонента, так и от содержания его в анализируемой смеси. Детектор с соответствующим блоком питания составляет систему детектирования.

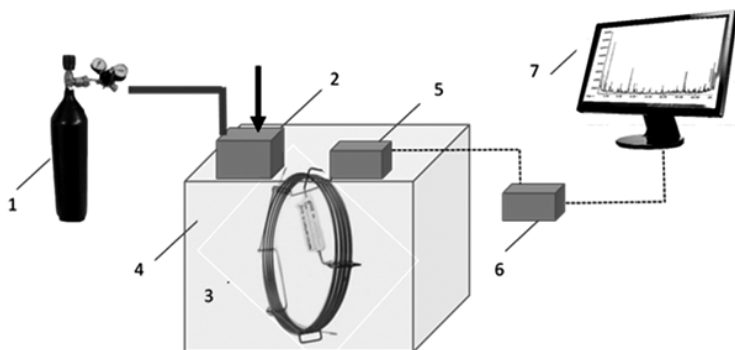


Рис. 32. Принципиальная схема газового хроматографа:

1 – баллон с инертным газом; 2 – устройство для ввода пробы в хроматографическую колонку; 3 – хроматографическая колонка; 4 – термостат; 5 – детектор; 6 – преобразователь сигналов; 7 – регистратор

Требуемые температурные режимы колонки, детектора и дозирующих устройств достигаются помещением их в термостаты, управляемые терморегулятором. Если необходимо повышать температуру колонки в процессе анализа, используют программатор температуры термостата. Терморегулятор с программатором составляет систему термостатирования, в которую может также входить устройство для измерения температуры.

После получения сигнала с детектора происходит усиление и аналого-цифровое преобразование полученного сигнала. Регистрирующий прибор (компьютер или самописец) строит график зависимости сигнала детектора от времени, называемый хроматограммой. Количественную обработку хроматограмм выполняют с помощью специализированного программного обеспечения, которое измеряет параметры хроматографических пиков и производит расчет результатов анализа.

Все функциональные системы хроматографа взаимосвязаны, поэтому работа прибора может быть удовлетворительной лишь при условии четкой и правильной работы каждой системы в отдельности.

5.1.1. Система подготовки газов

Система подготовки газов служит для стабилизации и очистки потоков газа-носителя и дополнительных газов. Она включает блок регулировки расходов газов, обеспечивающий очистку, подачу и стабилизацию скорости и расхода газа-носителя в колонку, а также других газов, необходимых для работы детектора, например воздуха и водорода для пламенно-ионизационного детектора. Особенно важное значение имеют установка и стабилизация оптимального для данного анализа расхода газа-носителя, оказывающего непосредственное влияние на параметры удерживания и размеры пиков анализируемых веществ. Важно также исключить влияние колебаний расходов газа-носителя и дополнительных газов на чувствительность детекторов, чтобы не допустить связанного с этим неконтролируемого изменения параметров пиков. Кроме того, недостаточная стабильность газовых потоков часто является причиной неустойчивости нулевой линии, что затрудняет количественную обработку хроматограмм.

Установка и необходимая стабилизация газовых потоков осуществляются совокупностью нескольких элементов, основными из них являются дроссель, регулятор давления и регулятор расхода.

Дроссель представляет собой устройство, позволяющее изменять расход (объемную скорость) газа путем изменения аэродинамического сопротивления канала, по которому проходит газ. Схема конструкции дросселя приведена на рисунке 33. Входная и выходная камеры сообщаются каналом, в котором находится исполнительный элемент, жестко связанный с задающим элементом с помощью пружины. Изменение сопротивления канала, по которому газ перетекает из входной камеры в выходную, достигается перемещением исполнительного элемента, открывающего или закрывающего канал.

Для каждого дросселя имеется определенная зависимость расхода газа от величины перемещения исполнительного элемента (его характеристика) при постоянном входном давлении газа.

Дроссель не стабилизирует давление на выходе, он лишь снижает входное давление. Использование этого устройства для установки расхода возможно только при постоянном входном давлении газа (от индивидуального газового баллона).

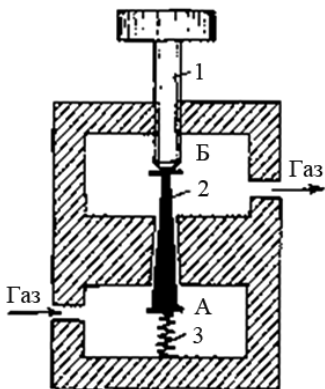


Рис. 33. Схема дросселя:

А – входная камера; Б – выходная камера. 1 – задающий элемент (винт);
2 – исполнительный элемент; 3 – пружина исполнительного элемента

Поскольку требующаяся точность качественной и количественной информации является функцией постоянного перепада давления и постоянной скорости потока газов, все газы проходят через регуляторы давления, а газ-носитель проходит еще и через регулятор скорости потока.

Роль стабилизатора давления выполняет *регулятор давления*, значительно снижающий изменение давления на входе в колонку, вызванное колебаниями внешнего давления газа. Конструктивно регулятор давления (рисунок) аналогичен дросселю с той лишь разницей, что в нем отсутствует жесткая связь между задающим элементом и исполнительным, в качестве которого используется дроссель. Мембрана в регуляторе давления воспринимает изменение давления газа и передает соответствующее смещение исполнительному элементу.

Работа всех регуляторов давления основана на принципе равновесия сил. Для изготовления всех деталей выбирают материалы с минимальным коэффициентом теплового расширения. Если возникает необходимость прецизионной работы, регулятор давления следует термостатировать.

Регулятор расхода газа (скорости потока) представляет собой устройство, которое поддерживает постоянную скорость потока газа даже при изменении величины пневматического сопротив-

ления на выходе из регулятора. Обычно используют два принципа конструкции регуляторов: мембранный и с вставной микроафрагмой, которые применяются совместно с регуляторами давления. В обоих случаях отмечается, что изменения объемной скорости потока не превышают 0,2%.

Регулятор расхода (рис. 34) имеет три камеры: входная и промежуточная камеры разделены мембраной и сообщаются регулирующим дросселем, выходная и промежуточная камеры также сообщаются регулирующим дросселем, связанным с мембраной, воспринимающей разницу входного и промежуточного давлений.

Необходимый расход газа задается открытием установочного дросселя. При постоянном входном давлении регулятор поддерживает расход, заданный суммой сопротивлений обоих дросселей и хроматографической колонки. Сопротивление установочного дросселя определяется его начальным положением и не изменяется. Регулятор расхода реагирует на изменение сопротивления регулирующего дросселя, так что их сумма всегда остается постоянной и расход не меняется.

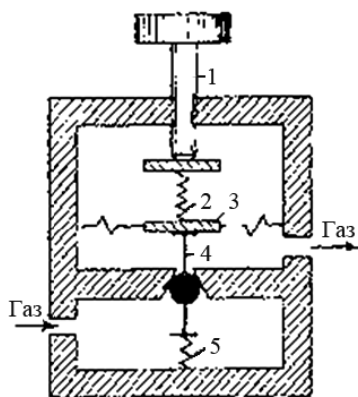


Рис. 34. Схема регулятора расхода газа:

- 1 – задающий элемент (винт); 2 – пружина задающего элемента;
3 – мембрана; 4 – исполнительный элемент (дроссель);
5 – пружина дросселя

Поскольку регулятор расхода реагирует на изменение выходного давления, время его реакции зависит от объема газовых ли-

ний после регулятора: чем меньше этот объем, тем быстрее меняется в нем давление до порога срабатывания регулятора. Для уменьшения инерционности регулятора следует стремиться к сокращению этого объема, который складывается из объемов фильтров, манометров, дозаторов, соединительных линий и колонки.

Инерционность регуляторов расхода газов приводит к неудовлетворительной стабилизации расхода через колонку. Отклонение текущего значения расхода от первоначального из-за температурного изменения сопротивления колонки может доходить до нескольких процентов, а восстановление расхода занимает десятки секунд. Совершенствование конструкции этих регуляторов не позволяет существенно улучшить их динамические характеристики.

Эффективное решение задачи установки и стабилизации расхода газа достигается с помощью схем, составленных из унифицированных элементов пневмоавтоматики. На этой основе созданы оригинальные газовые блоки, обеспечивающие точную установку и высокую стабильность расходов.

Принципиально иным подходом к решению проблемы является использование для управления расходами газов микропроцессоров в совокупности с соответствующими измерительными и исполнительными устройствами. Созданная на этой основе автоматизированная система регулирования обладает необходимой универсальностью и достаточным быстродействием. Общий вид регулятора давления представлен на рис. 35.

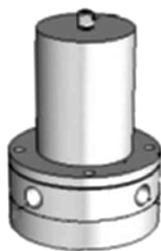


Рис. 35. Регулятор давления. Общий вид

Регулятор расхода газа состоит из калориметрического преобразователя расхода газа с усилителем, регулятора, электромагнитного клапана. Задание расхода осуществляется с помощью системы управления хроматографа.

Очистка газовых потоков от пыли, влаги и органических соединений выполняется с помощью *фильтров*, заполненных достаточно активными адсорбентами (силикагель, уголь, молекулярные сита). Чистота газов особенно важна при работе с высокочувствительными ионизационными детекторами (пламенно-ионизационным, электронозахватным), где примеси могут являться дополнительным источником искажений нулевой линии.

В общем, фильтры, используемые с газовым хроматографом, применяются для следующих задач:

- очистка газов носителей и вспомогательных газов от влаги и углеводородов, диоксида углерода на входе в хроматограф;
- дополнительная очистка газов после регуляторов расхода;
- очистка сбросного газа от компонентов пробы;
- очистка анализируемого газа от нежелательных компонентов пробы, механических частиц.

Фильтры, применяемые на входе линий газа-носителя, водорода и воздуха, могут быть объединены в блок фильтров (рис. 36).

Допустимый уровень загрязнения газов зависит от стабильности газовых потоков, так как колебания расхода газа могут фиксироваться детектором в виде переменного фоновых потока, создаваемого примесями, и приводят к нарушению устойчивости нулевой линии.



Рис. 36. Общий вид блока фильтров

5.1.2. Дозирующие устройства

Дозирующие устройства (дозаторы) предназначены для введения в хроматографическую колонку определенного количества анализируемой смеси (пробы).

При введении пробы должны выполняться несколько общих требований.

1. Состав пробы, введенной в колонку, должен быть идентичен составу анализируемой смеси, за исключением некоторых специальных случаев, когда не требуется определять полный состав смеси. Если при дозировании не удастся достичь полной идентичности количественного состава анализируемой смеси и введенной пробы, важно обеспечить его постоянство при многократном дозировании. В этом случае можно избежать ошибки анализа, связанной с искажением состава пробы, путем выбора соответствующего метода градуировки прибора. Нарушение идентичности состава пробы и анализируемой смеси может быть вызвано многими причинами, в частности: наличием в дозаторе непродуваемых («мертвых») объемов, потерей части пробы при введении ее в колонку, химическими реакциями между компонентами пробы или термодеструкцией их, вызванными высокой температурой дозатора и каталитическим действием материалов дозатора, имеющих контакт с пробой.

2. При многократном введении одной и той же пробы в постоянных условиях величина пробы (ее объем или масса) должна изменяться лишь незначительно в заданных пределах (обычно 1–3%), т. е. она должна воспроизводиться. Изменение величины пробы обуславливается недостатками конструкции дозирующего устройства, непостоянством условий дозирования и субъективной ошибкой оператора, производящего дозирование. Требования к воспроизводимости могут существенно различаться в зависимости от выбранных способов градуировки хроматографа и обработки хроматограмм, а также от требуемой точности анализа.

3. При введении пробы ее размывание и разбавление газом-носителем должны быть минимальными, так как в общем случае чем меньшую начальную часть колонки занимает проба, тем большей эффективности разделения можно достичь. Размывание пробы зависит от конструкции дозатора и температурного режи-

ма. Последний фактор имеет значение при введении жидких и твердых проб и связан с необходимостью их быстрого испарения. Однако температура дозатора не должна быть слишком высокой, чтобы исключить возможность термической деструкции различных веществ.

4. Введение пробы не должно вызывать изменения установленного режима систем хроматографа (зашкаливания нулевой линии в момент введения, резкого изменения давления газ-носителя и температуры дозатора), что может быть обусловлено разгерметизацией системы при введении слишком большой пробы, изменением сопротивления линии газ-носителя при дозировании.

5. Величина пробы выбирается с учетом сорбционной емкости колонки так, чтобы не вызвать перегрузки колонки (ограничение максимальной величины) и с учетом чувствительности детектора, который должен четко зарегистрировать соответствующие количества разделенных веществ (ограничение минимальной величины пробы). На практике приходится иметь дело с пробами, разнообразными как по величине, так и по агрегатному состоянию, однако универсального дозирующего устройства, позволяющего эффективно вводить большие и малые газообразные, жидкие и твердые пробы, не имеется.

Существует несколько типов дозаторов, конструкции которых определяются агрегатным состоянием вводимых проб.

Для дозирования газообразных смесей используют газовые краны-дозаторы, позволяющие включать градуированную емкость, предварительно заполненную анализируемой газовой смесью, в поток газ-носителя, который переносит дозу в виде газовой «пробки» в хроматографическую колонку.

Поворотный газовый кран (рис. 37) состоит из корпуса (неподвижной детали) со штуцерами, через которые подводятся газ-носитель и анализируемый газ, и подвижной детали – поворотной втулки с каналами, соединяющими линии газ-носителя и анализируемого газа. Величина пробы определяется объемом градуированной трубки (дозы), которая может устанавливаться на штуцерах корпуса (рис. 37, а). Иногда градуированный объем (доза) заключен в самой поворотной втулке (рис. 37, б). В одном из фиксированных положений (положение I) поворотной втулки

происходит заполнение дозы анализируемым газом, после поворота втулки (положение II) газ-носитель перемещает анализируемый газ в колонку. Для повторного дозирования необходимо вернуть кран в положение I и вновь заполнить дозу анализируемым газом. Для измерения величины пробы в первом случае (рис. 37, а) достаточно лишь заменить сменную дозирующую трубку, в то время как изменение дозируемого объема во втором случае (рис. 37, б) связано с разборкой всего крана-дозатора и заменой поворотной втулки.

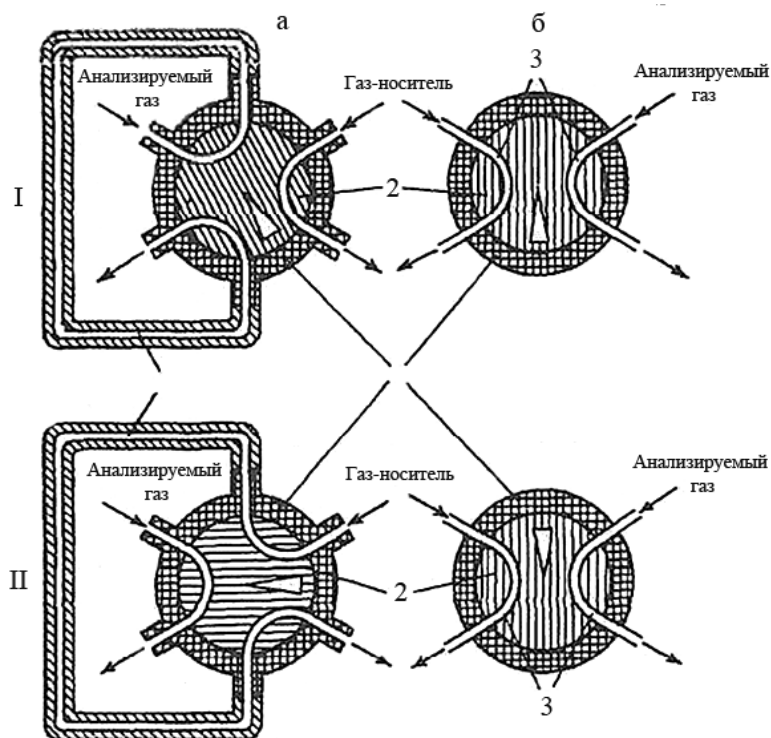


Рис. 37. Схема поворотного газового крана-дозатора с дозируемым объемом, заключенным в трубке, установленной на штуцерах корпуса крана (а) или в канале поворотной втулки (б):
1 – корпус; 2 – поворотная втулка; 3 – доза

В хроматографе в соответствии с газовой схемой применяют краны, которые отличаются:

- количеством и внутренним диаметром портов (4-х, 6-ти или 10-ти портовые; 1,6 мм или 3 мм) (рис. 38);
- автоматизацией (ручные или автоматические);
- наличием термостатирования (необогреваемые или термостатируемые);
- управляемые электроприводом или пневматически.



Рис. 38. Общий вид газовых кранов

Описанные газовые краны используются не только для дозирования, но также для переключения потоков газа-носителя, когда требуется изменить последовательность соединения хроматографических колонок, порядок их соединения с детектором, направление потока газа-носителя в колонках (варианты обратной продувки). Эти схемы, составленные с помощью четырех-, шести- и других многоходовых кранов, применяются для сокращения времени анализа или эффективного разделения сложных многокомпонентных смесей.

Ручные необогреваемые краны-переключатели могут располагаться как в необогреваемой зоне в хроматографе, так и в пассивно обогреваемой зоне. Краны-переключатели, расположенные в необогреваемой зоне, служат для переключения потоков питающих газов (например, детекторов) или переключения потоков испарителя при работе с внешними устройствами (например, с термодесорбером).

Ручные необогреваемые краны-переключатели для переключения колонок устанавливаются в модуле или в пассивно обогреваемой зоне – на платформе хроматографа. Такие краны не имеют собственного канала нагрева, но имеют температуру выше комнатной, нагреваясь от других термостатов (детекторов, испарителей, термостата колонок). Расположение необогреваемых кранов-дозаторов на платформе недопустимо, т.к. не обеспечивается стабильность температуры крана и дозы.

Автоматические и (или) термостатированные краны оснащены электроприводом и нагревательной платформой. Автоматические и (или) термостатированные краны устанавливаются на платформе или в модуле хроматографа, управляются контроллером хроматографа.

Рекомендуется использовать термостатированный кран-дозатор для анализов проб, содержащих более тяжелые компоненты, например ароматические углеводороды, гептан и выше (при условии точки росы пробы выше 0 °C). Для анализов легких компонентов краны обычно используются в необогреваемом исполнении.

Алюминиевые краны для анализа серосодержащих компонентов рекомендуется обогревать, если проба содержит влагу.

Краны для переключения колонок обычно термостатируются во избежание конденсации компонентов пробы и неподвижной фазы колонки в портах крана. В случае анализов легких продуктов и использования малолетучих неподвижных фаз (газожидкостная хроматография) или адсорбентов (газоадсорбционная хроматография) в колонках, можно использовать необогреваемые краны, расположенные в пассивно обогреваемой зоне.

Введение жидких смесей в колонку производят специальными шприцами через термостойкое резиновое уплотнение испарителя. Испаритель представляет собой нагреваемый до определенной температуры металлический блок (рис. 39) с каналом для ввода и испарения жидкой пробы. В канал подается поток предварительно нагретого газа-носителя. С одной стороны канал закрыт пробкой из термостойкой резины, с другой стороны к нему присоединена хроматографическая колонка. Иглу шприца с анализируемой жидкостью вводят через термостойкое уплотнение в канал испарителя, введенная проба быстро испаряется и переносится потоком газа-носителя в колонку. Для эффективного введения пробы очень важно, чтобы в канале испарителя не было непродуваемого объема, так как попадание части пробы в такой объем приводит к длительному диффузионному вымыванию ее в колонку, что вызывает значительную асимметрию пиков.

Температура испарителя влияет на начальную ширину полосы пробы в колонке и эффективность разделения. Обычно температура испарителя выбирается равной или на 30–50°C выше тем-

пературы кипения наиболее высококипящих компонентов смеси, чтобы обеспечить быстрое испарение. Если повышение температуры испарителя приводит к увеличению эффективности разделения, значит, первоначально выбранная температура испарителя мала. Однако излишнее ее повышение нежелательно, так как оно может вызвать термодеструкцию анализируемых компонентов или перегрев начальной части колонки, если последняя присоединена непосредственно к испарителю.

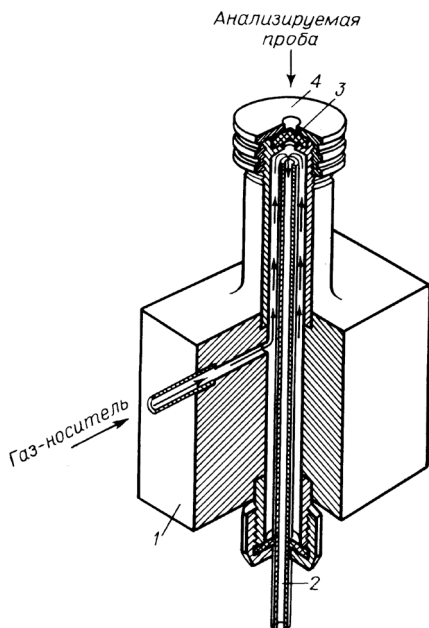


Рис. 39. Общий вид испарителя:

1 – корпус, 2 – канал испарения пробы; 3 – термостойкое уплотнение из силиконовой резины; 4 – прижимная гайка

Конструктивно (рис. 40) испаритель содержит корпус 1, на котором устанавливается нагреватель 3. Корпус 1 с нагревателем 3 крепится на платформе хроматографа посредством кожуха 2. Корпус 1 имеет штуцер 8, предназначенный для подключения трубопровода сброса пробы при использовании насадочного испарителя в качестве капиллярного. Штуцер 8 заглушается заглушкой 7. В нижней части корпуса к штуцеру 14 крепится адаптер 15 для подключения насадочной колонки.

Лайнер 6, устанавливаемый внутри корпуса 1, представляет собой стеклянную трубку длиной 120 мм, внутри которой происходит испарение введенной пробы. На корпусе 1 устанавливается адаптер 10, закрепляемый гайкой 5. Ввод пробы в испаритель осуществляется с помощью микрошприца через мембрану 4, устанавливаемую на адаптере 10. Для герметизации мембрана 4 прижимается гайкой 9. Тепловая шайба 13 может быть установлена для получения высокой температуры в верхней части испарителя с целью исключения потерь высококипящих соединений.

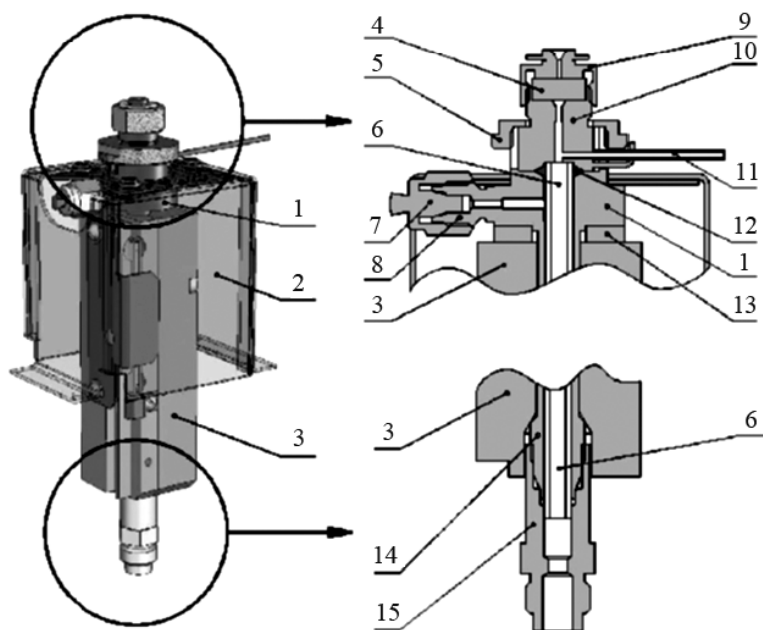


Рис. 40. Конструкция испарителя:

- 1 – корпус, 2 – кожух, 3 – нагреватель, 4 – мембрана, 5 – гайка адаптера, 6 – лайнер, 7 – заглушка, 8 – сбросной штуцер корпуса, 9 – гайка мембраны, 10 – адаптер, 11 – трубопровод газа-носителя, 12 – уплотнение лайнера, 13 – тепловая шайба, 14 – нижний штуцер корпуса испарителя, 15 – штуцер насадочной колонки

В испаритель жидкие пробы вводят специальными шприцами, позволяющими дозировать пробы объемом от 0,1 до нескольких микролитров. Обычно используют шприцы с номинальными объ-

емами 1, 10 и 50 мкл. Наибольшее распространение получили микрошприцы объемом 10 мкл. В этих шприцах в качестве поршня используется калиброванная проволока из вольфрама или нержавеющей стали. Поршень и цилиндр взаимно притерты и не требуют смазки. Герметичность шприца достигается за счет самой дозируемой жидкости, смачивающей сопряженные поверхности цилиндра и плунжера.

Для автоматического отбора и ввода жидких проб с помощью шприца используются автоматические дозаторы. Они являются незаменимым инструментом для ввода точного объема пробы при необходимости проведения большого количества анализов. Общий вид автоматического дозатора жидких проб представлен на рис. 41. Такие дозаторы с успехом применяются при анализе серий проб, аналогичных по составу. Емкости с пробами помещают в коллектор, который вращательным или поступательным движением перемещает одну пробу за другой под иглу микрошприца, укрепленного в устройстве, погружающем под действием электрического импульса иглу в пробу. Это же устройство набирает пробу, перемещает шприц, располагает его непосредственно над инжектором, прокалывает иглой перегородку инжектора, вводит пробу, устанавливает шприц над коллектором с чистым растворителем, промывает иглу и ждет следующей команды. Воспроизводимость площадей пиков соответствующих веществ, дозируемых таким способом, составляет примерно 1%.



Рис. 41. Общий вид автоматического дозатора жидких проб

5.1.3. Хроматографические колонки

Различают три основных типа аналитических колонок – насадочные (наполненные), микронасадочные и капиллярные. На первых этапах развития газовой хроматографии ввиду простоты приготовления и возможности применения детекторов средней чувствительности наибольшее распространение получили насадочные колонки. Эти колонки до сих пор изготавливаются из металлических (нержавеющая сталь), стеклянных или фторопластовых трубок с внутренним диаметром от 2 до 4 мм и длиной от 0,5 до 3 м, которым в настоящее время чаще всего придается спиральная форма. Микронасадочные колонки отличаются от насадочных только диаметром трубок, равным 0,8–1,0 мм. Длина таких колонок обычно не превышает 2 м. Форма насадочных и микронасадочных колонок практически не влияет на эффективность разделения и определяется размерами термостата.

Чаще всего хроматографы комплектуются колонками из нержавеющей стали, антикоррозионные свойства которой допускают длительную эксплуатацию без специальной обработки и очистки металла.

Заполнитель насадочных и микронасадочных колонок в литературе на русском языке принято называть насадкой, иногда – сорбентом, (соответствующий английский термин – *packing*).

Капиллярные колонки изготавливают обычно из трубки (нержавеющая сталь, стекло или кварц) внутренним диаметром 0,25–0,5 мм и длиной от 10–20 до 100–200 м. Отличаются они от насадочных и микронасадочных колонок тем, что неподвижная фаза (в виде тонкой пленки нелетучего растворителя или тонкого слоя адсорбента) не заполняет всей внутренней полости, а покрывает лишь внутреннюю поверхность трубки, остающейся, по существу, «полой» и после нанесения неподвижной фазы. Эта особенность капиллярных колонок подчеркивается и в принятом для них в литературе на английском языке названии «*open tubular columns*», часто используемом в последние годы вместо первоначального термина «*capillary columns*».

Поток газа движется по такой колонке с большой линейной скоростью, не встречая значительного сопротивления. Поэтому, несмотря на большую длину (десятки и даже сотни метров), для обеспечения необходимых расходов газа-носителя через капил-

лярную колонку оказывается достаточным примерно такое же входное давление, что и при работе с насадочными колонками.

Капиллярные колонки делят на:

- открытые (незаполненные) – wall-coated open tubular columns (WCOT columns) – классические;
- открытые с пористым слоем – porous-layer open tubular columns (PLOT columns);
- открытые с твердым носителем – support-coated open tubular columns (SCOT columns).

Для газожидкостного варианта хроматографии предназначены капиллярные колонки с неподвижной фазой, покрывающей собственно поверхность внутренней стенки трубки (так называемые классические капиллярные колонки, wall-coated open tubular columns, или WCOT columns), и капиллярные колонки с неподвижной фазой, покрывающей слой мелкодисперсного пористого носителя, закрепляемого на внутренней поверхности трубки (так называемые твердослойные капиллярные колонки, support-coated open tubular columns, или SCOT columns).

В газодсорбционной хроматографии очень хорошо зарекомендовали себя кварцевые капиллярные колонки, на внутренние стенки которых нанесен слой адсорбента (например, оксида алюминия, модифицированного неорганическими солями, или какого-либо пористого синтетического сорбента). В англоязычной литературе их называют porous-layer open tubular columns, или PLOT columns.

Замечательной особенностью капиллярных колонок является весьма высокая эффективность (до нескольких тысяч тарелок на метр длины). Эффективность работы капиллярной колонки в значительной мере определяется чистотой и однородностью внутренней поверхности капилляра. Одним из первых относительно инертных материалов для изготовления капиллярных колонок стали применять нержавеющую сталь.

В 70-е годы большое распространение получили стеклянные капиллярные колонки, позволяющие анализировать термически и каталитически неустойчивые, а также высокополярные соединения. Стекло – наиболее дешевый и доступный материал. Колонки из натриевых и боросиликатных стекол более инертны и стабильны, чем металлические, и могут быть изготовлены практически в любой лаборатории.

В хроматографе колонки устанавливаются между дозатором и детектором. Концы колонок должны закрепляться в этих элементах хроматографа таким образом, чтобы полностью отсутствовало «мертвое пространство», непродуваемое газом-носителем. Следовательно, в случае насадочной колонки игла микрошприца должна достигать насадки, а конец капиллярной колонки должен при введении пробы находиться на расстоянии 10–15 мм от конца иглы. Выходной конец капиллярной колонки вводится в горелку пламенно-ионизационного детектора непосредственно под форсунку или пропуская через нее на уровень среза пламени.

Современные газовые хроматографы позволяют применять одновременно две и более колонки. Колонки можно устанавливать либо параллельно, либо последовательно. В случае параллельного соединения можно получать большую информацию о качестве анализируемого компонента (если в каждой колонке разная неподвижная фаза). Колонки соединяют последовательно при необходимости применения некоторых методик, согласно которым в процессе одного анализа требуется изменять направление потока газа-носителя и вспомогательного газа. Этой цели служит дополнительное оборудование, состоящее из многоходовых кранов или из сдвоенных тройников с подводимыми капиллярными или соленоидными клапанами. В этом случае можно применять метод обратной промывки для быстрого удаления компонентов с большим временем удерживания, либо определять эти компоненты суммарно, либо выделять из всего хроматографического спектра только интересующий нас участок.

5.1.4. Детекторные системы

Хроматографический детектор представляет собой устройство, предназначенное для обнаружения и количественного определения выходящих из колонки в потоке газа-носителя компонентов анализируемой смеси. Регистрация вещества осуществляется за счет преобразования в электрический сигнал изменений химических или физико-химических свойств газового потока, выходящего из хроматографической колонки.

Все серийно выпускаемые газохроматографические детекторы являются дифференциальными. Сигнал таких детекторов про-

порционален мгновенному изменению значения какого-либо свойства газового потока, а его аналоговая запись имеет вид пика. Хроматограмма, полученная с таким детектором, представляет ряд пиков (рис. 42), причем количество каждого компонента пропорционально площади S соответствующего пика.

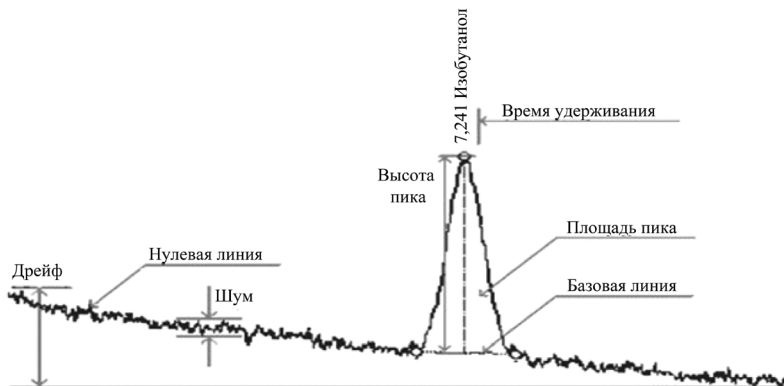


Рис. 42. Структура хроматограммы

Критерии оценки детекторов общеприняты для всех систем детектирования; к ним относятся:

- чувствительность;
- минимально детектируемая концентрация (предел обнаружения);
- фоновый сигнал;
- уровень шума;
- скорость дрейфа нулевой линии;
- диапазон линейности детектора;
- эффективный объем и время отклика (быстродействие);
- селективность.

Чувствительность отражает степень взаимодействия анализируемого вещества с детектором и определяет величину сигнала, соответствующего содержанию (концентрации и потоку) вещества в газе-носителе.

Сигнал, который дает детектор хроматографа, работающего в каком-либо режиме, в отсутствие анализируемых веществ, называется фоновым. Графическим отражением фонового сигнала является нулевая линия, регистрируемая компьютером.

Фоновый сигнал — это реакция детектора на состав газового потока, поступающего в детектор. Фоновый сигнал есть у каждого детектора, однако нельзя измерить фоновый сигнал ДТП, т.к. его измерительная схема построена на разностном (компенсационном) принципе и на выходе детектора регистрируется результат сравнения сигналов двух линий.

Из-за естественной нестабильности параметров хроматографического режима и воздействия на сигнал детектора различных помех фоновый сигнал детектора проявляет различной степени нестабильность, что отражается на качестве нулевой линии. Быстрое хаотическое изменение фонового сигнала называется шумом.

Таблица 5.1

**Характеристики ряда детекторов,
используемых в газовой хроматографии**

Детектор	Область применения	Селективность	Газ-носитель	Чувствительность	Линейный диапазон	Недостатки
ДИП	Органические соединения	Универсальный	He, H ₂ , N ₂	10 ⁻¹⁰ г 10 ⁻⁶ – 99%	10 ⁶ –10 ⁸	Особые условия стабильности и постоянство потока газа-носителя и воздуха; слабый отклик на соединения, насыщенные кислородом
ДТИ	Фосфор-, серо- и азотсодержащие соединения	Селективен 10 ² –10 ⁵	He, N ₂	10 ⁻¹² г 10 ⁻⁶ %	10 ³ –10 ⁴	Необходимость калибровки
ПФД (394 нм)	Серо-содержащие соединения	Высокоселективен 10 ³ –0 ⁴	He, N ₂	10–11 г 10 ⁻⁶ –10 ⁻² %	10 ² –10 ³	
ПФД (526 нм)	Фосфор-содержащие соединения	Высокоселективен 10 ⁵ –10 ⁷	He, N ₂	10 ⁻¹¹ г 10 ⁻⁷ – 0,1%	10 ³ –10 ⁴	
ДТП	Соединения различных классов	Универсальный	He, N ₂	10 ⁻⁶ –10 ⁻⁹ г 10 ⁻³ – 100%	10 ⁴	Чувствительность к температуре; используется только для некорродирующих веществ

Шум оказывает заметное влияние на результаты анализа при определении малых количеств веществ, т.к. полезные хроматографические сигналы приходится выбирать на фоне колебаний (флуктуаций) нулевой линии. Принято считать, что минимальный сигнал, доступный обнаружению, должен по высоте превышать уровень шума (δ) в два раза (рис. 43).

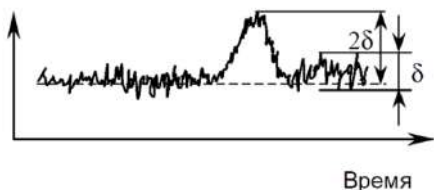


Рис. 43. Наименьший детектируемый полезный сигнал

Концентрация, или поток, или количество вещества, вызывающее сигнал детектора, в два раза превышающий уровень шума, называют пределом обнаружения. Он зависит от процесса отбора пробы, ее обработки, устройства ввода пробы, типа колонки, уровня шума.

Если связь сигнала детектора с концентрацией вещества выражается прямой линией, то детектор называется линейным. Линейный диапазон детектора – отношение максимальной концентрации вещества к минимальной ($C_{\text{макс}}/C_{\text{мин}}$) в потоке газ-носителя на выходе из колонки и сигналом детектора.

Селективность – характеристика, определяющая сигнал детектора по отношению к различным соединениям. Селективные детекторы имеют повышенную чувствительность (как правило, не меньше, чем на порядок) к некоторым классам или группам соединений. Например, детектор электронного захвата (ДЭЗ) избирательно регистрирует галоген- и азотсодержащие соединения, пламенно-фотометрический детектор (ПФД) – фосфор- и серосодержащие вещества.

Детектор по теплопроводности (ДТП)

Принцип действия ДТП основан на регистрации изменений температуры нагретых термочувствительных элементов в зависимости от теплопроводности окружающего газа, которая зависит от его состава.

ДТП измеряет различие в теплопроводности чистого газа-носителя и смеси газа-носителя с веществом, выходящим из хроматографической колонки. С изменением состава газового потока меняется его теплопроводность, т.е. количество тепла, отводимое от чувствительного элемента. Это, в свою очередь, приводит к изменению температуры, а следовательно, и электрического сопротивления чувствительного элемента. В измерительной схеме ДТП возникает сигнал в виде разности потенциалов (напряжения), величина которого пропорциональна концентрации анализируемого вещества в газе-носителе.

ДТП обладает чувствительностью ко всем соединениям, теплопроводность которых отличается от теплопроводности газа-носителя. Наибольшая чувствительность может быть получена в случае, когда теплопроводность анализируемого вещества сильно отличается от теплопроводности газа-носителя.

Большинство органических веществ имеют низкую теплопроводность, и для их анализа целесообразно использовать газы-носители с возможно более высокой теплопроводностью. В качестве газа-носителя обычно применяется гелий, аргон, азот. Так как гелий является довольно дефицитным и дорогим газом, а работа с водородом небезопасна, в некоторых случаях в качестве газа-носителя может использоваться азот, аргон, углекислый газ или воздух, однако характеристики детектора по теплопроводности (чувствительность, линейность) при работе с этими газами значительно ухудшаются. Кроме того, при анализе веществ с большей теплопроводностью, чем у газа-носителя, появляются отрицательные пики.

Конструктивно ДТП представляет собой металлический блок, в цилиндрических камерах которого расположены два термочувствительных элемента – элемент сравнения и рабочий элемент (рис. 44). Камеры детектора через входной и выходной канал продуваются газом-носителем или смесью газа-носителя с исследуемым веществом. Термочувствительные элементы включены в измерительный мост.

В качестве датчиков применяются платиновые, вольфрамовые или позолоченные вольфрамовые волокна в виде спиралей, помещенных в каналы металлического блока, через которые проходит газ-носитель. Другой тип катарометра снабжен тирмистор-

ным датчиком, выполненным в виде шарика. Волокна, служащие в качестве датчиков, обычно являются составной частью моста Уитстона, и через них либо пропускают постоянный электрический ток с последующим измерением изменения их сопротивления по мере изменения температуры, либо поддерживают постоянной их температуру и измеряют соответствующее изменение электрического тока.

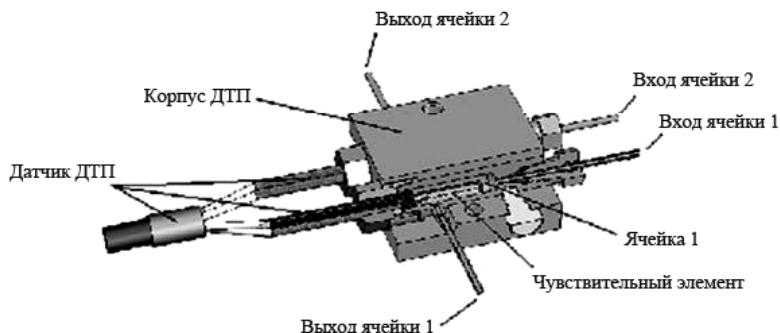


Рис. 44. Конструкция детектора ДТП

Особенностью ДТП, по сравнению с другими детекторами, является необходимость продувки его двумя потоками газа-носителя – по рабочей и сравнительной линии, в каждой из которых помещаются два чувствительных элемента. Обе линии равноценны и могут быть как рабочей, так и сравнительной. В сравнительную линию ДТП подается, как правило, «чистый» газ-носитель из сравнительной колонки, в рабочую линию подается поток газа-носителя из рабочей (аналитической) колонки. Таким образом, в ДТП производится сравнение теплопроводностей «чистого» газа-носителя и газа-носителя, содержащего разделенные в рабочей колонке анализируемые вещества.

Детектор пламенно-ионизационный (ПИД)

Работа ПИД основана на изменении фонового тока водородного пламени при внесении в него органического вещества.

Фоновый ток самого водородного пламени чрезвычайно мал. Органические вещества, сгорая в водородном пламени, вызывают протекание тока между коллекторным электродом и горелкой детектора, к которой приложено напряжение. Протекающий ток

пропорционален количеству органического вещества, сгоревшего в пламени детектора.

ПИД обнаруживает большинство органических соединений, содержащих связь С–Н. Детектор обладает малой инерционностью и малым рабочим объемом.

Конструкция ПИД изображена на рисунке 45. Детектор представляет собой камеру, в которой поддерживается водородное пламя, являющееся источником ионизации. В камеру вводятся необходимые для поддержания пламени водород и воздух: водород подается в детектор в смеси с газом-носителем через канал горелки, а воздух – через другой канал, и вся смесь равномерно распределяется диффузором. Горелка является одним из электродов, она изолирована от корпуса детектора и соединена с источником стабилизированного напряжения. Второй электрод, называемый часто коллектором, расположен над горелкой. Во внешнюю цепь электрода детектора включен электрометр, измеряющий ток между электродами детектора.

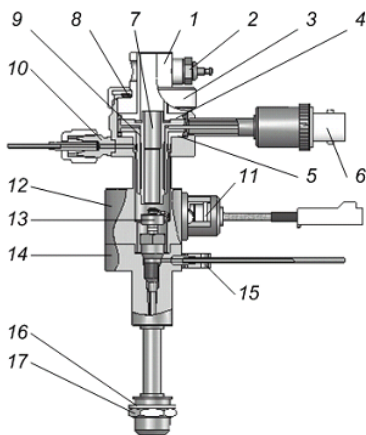


Рис. 45. Конструкция ПИД:

- 1 – крышка; 2 – свеча поджига; 3 – гайка; 4 – верхний изолятор;
- 5 – нижний изолятор; 6 – контакт; 7 – коллекторный электрод;
- 8 – пружина; 9 – центрирующий электрод; 10 – трубопровод подвода воздуха, уплотняется металлической муфтой; 11 – контакт +200В;
- 12 – корпус; 13 – горелка; 14 – корпус;
- 15 – трубопровод подвода водорода; 16 – шайба; 17 – гайка

К преимуществам пламенно-ионизационного детектора (ПИД), по сравнению с другими ионизационными детекторами, относятся высокая чувствительность к органическим соединениям, широкий линейный диапазон, сравнительно малая зависимость рабочих параметров от конструкции и внешних условий, безынерционность и отсутствие жестких требований к стабильности электрического питания.

Пламенно-фотометрический детектор (ПФД)

ПФД является селективным по отношению к фосфор- и серосодержащим веществам. Принцип действия основан на измерении свечения водородного пламени при сгорании в нем фосфор- и серосодержащих соединений.

Различие условий сжигания в ПФД и ДИП состоит в том, что в ПФД пламя обогащено водородом, в то время как в ДИП оно обогащено кислородом. Конструктивно ПФД представляет собой сочетание ячейки ДИП с оптической схемой измерения светового потока (рис. 46).

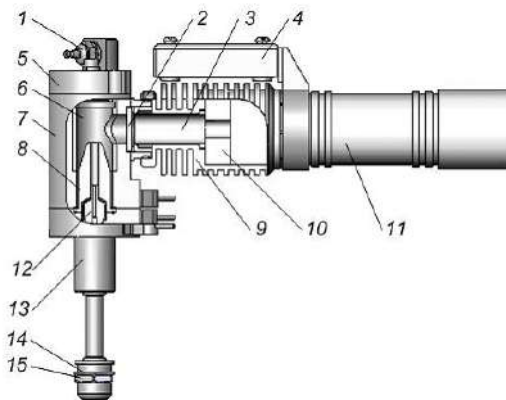


Рис. 46. Конструкция ПФД:

- 1 – свеча поджига; 2 – диск; 3 – световод; 4 – вентилятор; 5 – крышка;
6 – камера; 7 – корпус; 8 – горелка верхняя; 9 – корпус;
10 – светофильтр; 11 – ФЭУ (датчик); 12 – горелка нижняя;
13 – корпус нижний; 14 – шайба; 15 – гайка

Световой поток сначала проходит интерференционный фильтр, который поглощает фоновое излучение пламени, после чего поступает на чувствительный элемент фотумножителя. По-

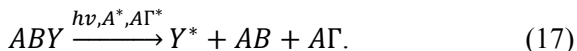
лученный таким образом фототок направляется в электрометрический усилитель и далее поступает на самопишущий потенциометр.

Выбор измеряемой длины волны определяется характером эмиссионного спектра пламени фосфор- и серосодержащих соединений, имеющих максимум соответственно при 526 и 394 нм. Спектральное выделение этих полос производится интерференционными светофильтрами. Защита оптических фильтров от высокой температуры обеспечивается специальной кварцевой или пирексовой насадкой, размещенной над горелкой в зоне водородного пламени, или увеличением с помощью световодов расстояния между зоной пламени и фотоумножителем.

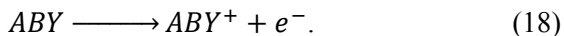
Выходящие из газового хроматографа вещества сгорают в пламени горелки со специфичными соотношениями H_2 /воздух. При таком сгорании содержащие серу углеводороды будут создавать флуоресцирующие частицы (которые можно сравнить с возбужденной молекулой). При релаксации этих частиц испускаются специфичные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

Механизм образования сигнала

В каждом конкретном случае механизм образования сигнала в ПФД является весьма сложным и не всегда отдельные стадии этого механизма имеют экспериментальное подтверждение. Наиболее общие стадии процессов, определяющих сигнал ПФД, заключается в следующем. В пламени в результате воздействия излучения ($h\nu$), или возбужденных атомов (A^*), или группы возбужденных атомов (AG^*) на молекулы анализируемых веществ, содержащих гетероатомы (ABY), образуются возбужденные атомы или группы:



При высокой энергии возбуждения существенно увеличивает вероятность ионизации:



Этот процесс в ПФД нежелателен. При низкой энергии возбуждения увеличивается вероятность преобразования избыточной энергии возбуждения частицы в характерное излучение:



Однако в присутствии органических компонентов (ОК) возможна передача энергии возбуждения, не сопровождающаяся излучением, в результате чего выход излучения и, соответственно, чувствительности может существенно понизиться, т.е. может наблюдаться так называемый эффект гашения (затухания) сигнала:

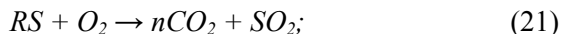


Различные гетероатомы в пламени образуют группы, характеризующиеся излучением специальной длины волны. Суммарное излучение пламени проходит через светофильтр, который поглощает фоновое излучение и пропускает излучение характеристической длиной волны, после чего поступает на фотоэлектроумножитель, на выходе которого регистрируется электрический ток. Особенностью газового питания ПФД является использование так называемого «восстановительного» пламени, обогащенного водородом.

Пульсирующий пламенно-фотометрический детектор (ППФД)

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

Принцип измерения массовой концентрации серосодержащих соединений основан на количественном определении частиц серы в возбужденном состоянии (S_2^*), образующихся при сгорании соединений серы в обогащенном водородом пламени (уравнения (21)–(23))



Свет, испускаемый этими частицами, детектируется фотоэлектронным умножителем (уравнение (23))



Фотоионизационный детектор (ФИД)

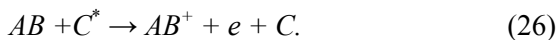
Принцип действия

Принцип действия ФИД заключается в ионизации молекул, элюируемых из колонки веществ под действием вакуумного УФ-излучения и измерении возникающего ионного тока. Можно выделить 4 типа ионизации.

Прямая ионизация регистрируемых веществ (AB) при воздействии фотонов (с энергией $h\nu$) с высвобождением электрона (e) и образованием молекулярного иона (AB^+):



Ионизация в результате взаимодействия молекул с возбужденными молекулами газа-носителя C^* :

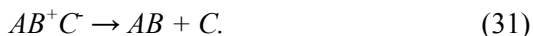


Ионизация фотонами с промежуточным переходом молекул AB в возбужденное состояние:



Побочные реакции, ответственные за рекомбинацию заряженных частиц:





Ионизируются молекулы, потенциал ионизации которых ниже, чем энергия фотонов. Источником излучения является газоразрядная лампа. В ФИД применяется криптоновая лампа с потенциалом ионизации 10,6 эВ.

Чувствительность ФИД зависит от химического строения молекулы: числа атомов углерода, природы и положения функциональных групп, двойных и сопряженных двойных связей.

При параллельном детектировании с ПИД возможно идентификация компонентов сложных матриц с высокой вероятностью.

Сигнал ФИД пропорционален концентрации анализируемого вещества в ионизационной камере и интенсивности ультрафиолетового излучения лампы. Концентрация вещества в камере зависит от расхода газа-носителя через нее.

5.2. Градуировка хроматографа

Градуировка является одним из важных и ответственных этапов метрологического обеспечения хроматографических измерений. Хроматографический прибор является индивидуальной градуируемой измерительной системой, которая подлежит градуировке по реально измеряемым веществам с учетом специфики решаемой аналитической задачи. Целью градуировки является получение аналитической зависимости между концентрацией определяемого вещества и выходным сигналом хроматографа.

В качестве средств градуировки используют аттестованные градуировочные смеси, приготовление и аттестация которых выполняется специальными организациями на уровне стандартных образцов или самими аналитиками, проводящими градуировку.

Порядок передачи размеров единиц (молярной доли, процента, массовой концентрации) от государственного первичного эталона с помощью рабочих эталонов рабочим средствам измерений содержания компонентов в газовых средах с указанием погрешностей и основных методов поверки установлен ГОСТ 8.578-2008 «Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах».

5.2.1. Поверочные газовые смеси (ПГС)

Для градуировки, калибровки, поверки и испытаний средств измерений содержания компонентов в газовых средах, аттестации методик выполнения измерений, для контроля точности результатов измерений, выполняемых по стандартизированным или аттестованным методикам используются государственные стандартные образцы составов чистых газов и газовых смесей, находящиеся в баллонах под давлением. В Российской Федерации эти смеси выпускают и используют в соответствии с ТУ 6-16-2956-92 «Смеси газовые поверочные – стандартные образцы состава» и МИ 2590-2006 «Государственная система обеспечения единства измерений. Эталонные материалы. Каталог 2006–2007».

Поверочные газовые смеси получают путем смешения исходных чистых газов в заданных соотношениях.

Необходимым условием обеспечения точности градуировки является наличие нормативно-технической документации на используемые вещества. Для градуировки в общем случае необходимо приготовить набор смесей, равномерно распределенных по диапазону концентраций, на который предназначена разрабатываемая методика. Выбор количества смесей и номинальных значений концентраций каждой из них зависит от конкретной аналитической задачи.

ПГС изготавливаются в соответствии с требованиями ТУ 6-16-2956-92 по технологическому регламенту, утвержденным в установленном порядке, согласованным с ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» для вновь разрабатываемых ГСО-ПГС.

ПГС выпускаются трех разрядов: нулевого, первого и второго, в зависимости от допускаемой погрешности действительного значения содержания компонента.

ПГС поставляются в баллонах согласно табл. 5.2.

На корпусе каждого окрашенного баллона (кроме аэрозольных) в средней части должен быть изображен специальный знак, с нанесением надписи ПГС. На цилиндрической части баллона по всей окружности должны быть нанесены отличительные полосы. Число и цвет полос определяются свойствами газовой смеси (табл. 5.3).

Таблица 5.2

Типы баллонов для поверочных газовых смесей

Наименование баллона	Вместимость, л	Вид покрытия поверхности		Разряд ПГС	Допекаемые компоненты ПГС
		внутренней	наружной		
Баллоны из углеродистой или легированной стали	2–40	–	К	I, II	Все, кроме H_2S , NO_2 с малярной долей менее 0,01%
	2–40	–	X	0	
	2–40	П	К	I, II	ПГС с малярной долей CO менее 0,1%
Баллоны сварные электролированные из нержавеющей стали	1–10	–	–	0, I, II	Все
Баллон безосколочный металлокомпозитный (внутренний лейнер из нержавеющей стали)	2–40	–	К	0, I, II	Все
Баллоны аэрозольные жестяные или алюминиевые	1	П	3	I, II	CH_4 , CO_2 , C_3H_8 , CO в воздухе, азоте
Баллоны малолитражные с органической оболочкой	2–40	–	К	0, I, II	Все
Баллоны из углеродистой или легированной стали (рабочее давление – 2,94 МПа)	2–40	–	К	I, II	CO , CH
Баллоны алюминиевые	4–10		К	0, I, II	Все, кроме NO , NO_2

Обозначения:

К – окраска серого цвета масляной, эмалевой или нитрокраской;

X – хромирование (или никелирование, алюминирование, кадмирование, цинкование, окраска специальными эмалями белого цвета);

З – защитно-декоративное покрытие с печатным изображением;
П – нанесение органического или неорганического покрытия, обеспечивающего стабильность состава ПГС.

Таблица 5.3

Обозначения на баллонах с ПГС

Свойства газовой смеси	Число полос	Цвет полос
Горючие	1	Красная
Токсичные, негорючие, содержащие СО	1	Желтая
Токсичные, негорючие, содержащие SO ₂ , NO, NO ₂ , NH ₃ , H ₂ S	2	Желтая
Токсичные, горючие	2	Желтая, красная
Негорючие, нетоксичные	1	Черная
Поддерживающие горение, нетоксичные	2	Голубая, черная
Поддерживающие горение, токсичные	2	Голубая, желтая

В комплект поставки ПГС должны входить:

- баллон с ПГС;
- паспорт;
- колпачок (только для аэрозольных баллонов);
- заглушка для штуцера вентиля (для всех баллонов, кроме аэрозольных);
- колпак и башмак (для баллонов средней емкости).

Паспорт на ПГС должен вкладываться в полиэтиленовый пакет и прикрепляться к вентилю баллона (кроме аэрозольных баллонов) или выдаваться на руки потребителю. Допускается прикреплять паспорт на корпус окрашенного баллона (кроме аэрозольных баллонов) под специальным знаком липкой прозрачной лентой. Паспорт на ПГС в аэрозольных баллонах должен закрепляться в развернутом виде на цилиндрической части баллона.

При выполнении процедуры градуировки каждую аттестованную градуировочную смесь несколько раз вводят в хроматограф и измеряют значение выходного сигнала, предусмотренное алгоритмом расчета. Полученные совокупности пар значений входного и выходного сигналов используют для нахождения градуировочной характеристики и оценки погрешности градуировки.

Построение градуировочной характеристики хроматографа для анализируемых компонентов пробы широко применяется в различных методах количественной обработки хроматограмм, включая как абсолютную градуировку, так и методы внутреннего стандарта, стандартных добавок и другие методы. Каждый из этих методов обладает определенной спецификой требований, предъявляемых к разделению определяемых компонентов, стабильности условий анализа, подготовке пробы перед вводом в хроматограф. Качественный состав анализируемой пробы также влияет на точность анализа, выполняемого с применением разных методов расчета. Объективный ответ на вопрос о надежности того или иного метода анализа может дать лишь статистическая обработка экспериментального материала. Статистика позволяет выделить и количественно оценить величину вклада в суммарную погрешность измерения основных операций и стадий хроматографического анализа (отбор и подготовка пробы, ввод пробы и процесс хроматографирования, детектирование и получение аналогового сигнала, преобразование его в цифровую величину, определение градуировочных коэффициентов и т.д.).

Стандартные образцы являются одним из краеугольных камней аналитической химии. В современных методиках они используются для определения градуировочных коэффициентов при проведения анализа методом абсолютной градуировки. Определение градуировочных коэффициентов неорганических газов и углеводородов C_1 – C_4 осуществляется в соответствии с отечественными и международными стандартами по одной концентрации компонента и через нулевую точку – для детекторов ПИД и ДТП (в силу их большого линейного диапазона). Что касается ПФД, любой график строился по 4–5 точкам для каждого компонента, для их построения обычно используется 2–3 стандартных образца.

5.3 Хроматографические методы анализа газов и газоконденсатов

5.3.1. Компонентный состав природного газа

Определение состава природного газа осуществляется методом газожидкостной и газоадсорбционной хроматографии газа с использованием детектора по теплопроводности и пламенно-

ионизационного детектора. Углеводороды C_1 – C_8 и двуокись углерода разделяют методом газожидкостной хроматографии. Неуглеводородные компоненты водород, гелий, кислород и азот разделяют методом газоадсорбционной хроматографии.

Типичная хроматограмма разделения углеводородов от C_1 до C_8 показана на рис. 47. Хроматограмма разделения гелия, водорода, кислорода и азота на колонке с молекулярным ситом 13X (указано абсолютное время удерживания в минутах) показана на рис. 48.

Комплекс межгосударственных стандартов ГОСТ 31371.1-2008 (ИСО 6974-1:2000) – ГОСТ 31371.6-2008 (ИСО 6974-6:2002) и ГОСТ 31371.7-2008 под общим наименованием «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности» описывает методы анализа природного газа с оценкой неопределенности и состоит из 7 частей.

Части 1–6 являются модифицированными по отношению к соответствующим международным стандартам ИСО 6974-1 – ИСО 6974-8.

В части 7 приведена методика выполнения измерений молярной доли компонентов природного газа, адаптирующая положения международных стандартов ИСО 6974-1 – ИСО 6974-6 с учетом потребностей национальной экономики стран СНГ и особенностей межгосударственной стандартизации.

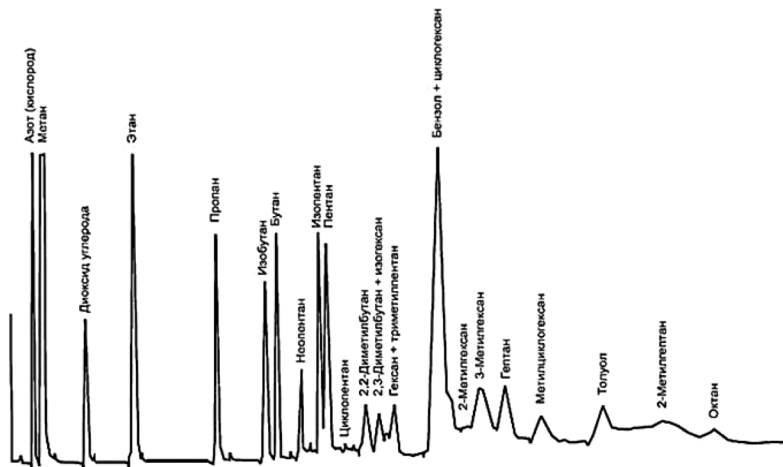


Рис. 47. Типовая хроматограмма разделения углеводородных компонентов (указано абсолютное время удерживания в минутах)

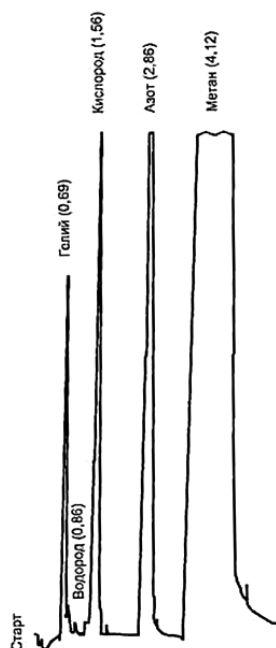


Рис. 48. Типовая хроматограмма разделения неуглеводородных компонентов (указано абсолютное время удерживания в минутах)

Полученные данные по составу используют для вычисления теплоты сгорания, относительной плотности и числа Воббе.

Часть 2 ГОСТ 31371 описывает определение характеристик измерительных систем и статистический подход к обработке данных с целью получения оценки неопределенностей значений молярной доли компонентов.

Часть 3 этого стандарта и последующие части описывают различные методы анализа, которые можно применять только вместе с частями 1 и 2.

Части 1 и 2 представляют основную часть комплекса стандартов. Выбранный метод, описанный в части 3 или в других частях стандарта или взятый из любого другого источника, должен соответствовать частям 1 и 2.

Все части разработаны для измерений содержания H_2 , He, O_2 , N_2 , CO_2 , отдельных углеводородов и/или общего числа углеводородов, например выше C_5 , определенных как C_{6+} . Они неприме-

нимы к другим второстепенным компонентам, когда их вклад в физические свойства незначителен или может считаться постоянным. Среди них есть компоненты потенциально природного происхождения, такие как Ar , H_2O и соединения серы, и компоненты, появляющиеся в результате обработки газа, такие как метанол, гликоли и амины.

Описанный метод позволяет обнаружить и измерить содержание попавшего в пробу воздуха в случае точечного отбора проб и лабораторного анализа, но не является обязательным для поточного метода анализа.

Хотя анализ сам по себе относительно прост, с его помощью можно получить результат с высокой точностью при условии, что он выполняется по тщательно разработанной методике. Она включает краткое описание этапов проведения анализа, задание рабочих параметров и установление аналитической процедуры. Однако на практике при разработке метода, удовлетворяющего требованиям конкретного применения, устанавливают ограниченное число этапов. После этого необходимый объем работы и необходимые вычисления будут соответственно уменьшены.

Предполагая, что совокупность результатов анализа подчиняется нормальному распределению, с помощью контрольных карт можно получить информацию о том, удовлетворительно ли работают измерительная система и применяемый метод.

Контроль градуировочных характеристик может дать информацию о том, сохраняются ли в допустимых пределах метрологические характеристики измерительной системы и правильно ли проводится анализ. Однако градуировка предназначена для определения отклика прибора на компоненты, присутствующие в ГСО, и поэтому не пригодна для применения этих же самых данных для контроля правильности проведения анализа. Для этого требуется баллон с контрольным газом известного состава, который является типичным для анализируемого природного газа.

Контрольный газ анализируют с каждой партией проб. Его состав является неизменным, и, таким образом, результат его анализа можно использовать в качестве критерия того, что

процедура проведения анализа стала хуже или произошел сдвиг градуировки, или произошло и то, и другое. Перед первым применением контрольный газ должен быть проанализирован в соответствии с применяемой методикой выполнения измерений; при этом число единичных измерений должно быть не менее 10 для вычисления показателей прецизионности данных. Для каждого компонента контрольного газа вычисляют среднеарифметическое значение молярной доли и его стандартное отклонение. Полученные значения должны воспроизводиться при последующих анализах в пределах допускаемых отклонений.

Для анализа состава компримированного природного газа (КПГ), а также сжиженного природного газа (СПГ) используется описанный выше стандарт, с условием предварительной регазификации СПГ. Регазификация пробы осуществляется путем полного испарения отобранного СПГ при нагреве до температуры не менее 65°C. Отбор газообразной пробы производят по ГОСТ 31370.

Для определения компонентного состава сухого газа, содержащего углеводороды C_1 – C_5 , а также неуглеводородные компоненты (водород, азот, окись и двуокись углерода и сероводород), массовая доля которых 0,1% и выше применяется ГОСТ 14920-79 Газ сухой. Метод определения компонентного состава. Сущность метода заключается в газожидкостной и газоадсорбционной хроматографии газа с использованием детектора по теплопроводности.

Углеводороды C_1 – C_5 , двуокись углерода и сероводород разделяют методом газожидкостной хроматографии. В качестве сорбента применяют н-гептадекан (н-гексадекан), нанесенный на любой из твердых носителей. Неуглеводородные компоненты (водород, кислород, азот, окись углерода) и метан разделяют методом газоадсорбционной хроматографии на колонке, заполненной цеолитами NaX или CaA.

Количественный состав анализируемого газа рассчитывают методом внутренней нормализации. Поправочные коэффициенты чувствительности компонентов для детектора по теплопроводности приведены в табл. 5.4.

Таблица 5.4

**Поправочные коэффициенты чувствительности
для детектора по теплопроводности (газ-носитель – гелий)**

Компонент	Коэффициент чувствительности		Компонент	Коэффициент чувствительности	
	массо- вый	объем- ный		массо- вый	объем- ный
Метан	0,66	2,39	Бутен-2(цис)	0,95	0,98
Двуокись углерода	1,34	1,77	3-метилбутен-1	1,04	0,86
Этин	0,93	2,07	2-метилбутан	1,04	0,84
Этен	0,86	1,78	Пентен-1	1,04	0,86
Этан	0,87	1,68	2-метилбутен-1	1,04	0,86
Сероводород	1,31	2,23	<i>n</i> -Пентан	1,01	0,81
Пропен	0,96	1,32	Пентен-2(транс)	0,99	0,82
Пропан	1,00	1,32	Пентен-2(цис)	1,04	0,86
2-метилпропан	1,04	1,04	2-метилбутен-2	1,04	0,86
Бутен-1 + 2-метилпропен-1	1,02	1,06	Водород	2,02	58,58
Бутадиен-1,3	0,99	1,06	Кислород	1,18	2,14
<i>n</i> -Бутан	1,00	1,00	Азот	0,98	2,03
Бутен-2(транс)	0,97	1,00	Окись углерода	0,98	2,03

При расчете основной является хроматограмма, полученная на колонке с *n*-гептадеканом. Площади пиков компонентов на хроматограмме, полученной на колонке с цеолитом, умножают на коэффициент, учитывающий различие условий анализа и количества проб на двух колонках.

5.3.2. Компонентный состав сжиженных углеводородных газов

Методику хроматографического анализа при определении состава, содержания предельных и непредельных углеводородов и метанола в составе СУГ, находящихся под давлением собственных насыщенных паров, с использованием лабораторных и потоковых хроматографов определяет ГОСТ Р 54484-2011 Газы углеводородные сжиженные. Методы определения углеводородного состава.

Определение компонентного состава сжиженных углеводородных газов выполняют газохроматографическим методом, основанным на разделении компонентов в газoadсорбционном и/или газожидкостном вариантах хроматографии.

Для измерений молярной доли компонентов СУГ используют аппаратно-программные хроматографические комплексы на базе лабораторных или потоковых хроматографов.

В качестве хроматографических колонок используют насадочные, микронасадочные, капиллярные или их комбинации, изготовленные из инертного по отношению к компонентам СУГ материала и заполненные неподвижной фазой, обеспечивающей удовлетворительное разделение конкретных компонентов пробы СУГ. В качестве неподвижной фазы могут использоваться жидкие (метилсиликоновые или др.) или твердые (на основе оксида алюминия, порapakов или др.) сорбенты.

Для измерения сигнала применяют пламенно-ионизационный детектор (ПИД), детектор по теплопроводности (ДТП), микрокатарометр или их комбинацию. Детектор должен обеспечивать предел обнаружения молярной доли компонентов не более одной трети минимального измеряемого значения молярной доли компонентов.

Измеряемой величиной является молярная доля компонентов в пробе СУГ. Значения массовой доли компонентов в пробе СУГ устанавливают путем пересчета измеренных значений молярной доли.

В зависимости от требований к анализу компонентного состава СУГ используют один из следующих методов:

- метод А – для анализа углеводородного состава СУГ, включая предельные и непредельные углеводороды с длиной углеродной цепочки C_1 - C_6 ;
- метод Б – для анализа содержания предельных углеводородов с длиной углеродной цепочки C_1 - C_6 и метанола в составе СУГ.

Метод А применяют для определения полного углеводородного состава СУГ, включая предельные углеводороды, непредельные углеводороды с одной или с двумя двойными связями.

Данный метод может быть реализован при использовании хроматографических колонок, обеспечивающих удовлетворительное разделение пробы СУГ на индивидуальные компоненты.

Ниже приведен пример хроматографического разделения компонентов СУГ при дозировании жидкой пробы без предварительного разгазирования (рис. 49).

Метод Б используют для определения содержания метанола в пробах СУГ. Метод применяют также для определения компонентного состава СУГ, не содержащих непредельных углеводородов, или в тех случаях, когда содержание непредельных углеводородов в составе СУГ не нормировано.

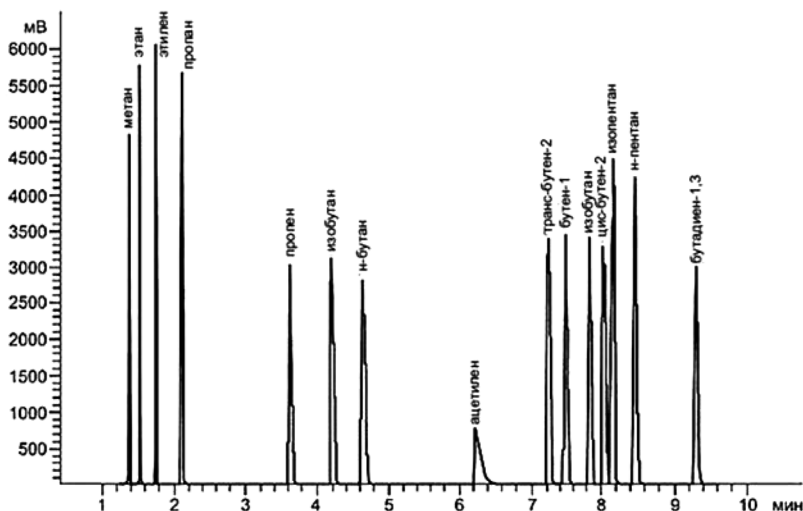


Рис. 49. Хроматограмма смеси сжиженных углеводородов, полученная с использованием колонки PLOT $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S}$

Ниже приведен пример хроматограммы разделения компонентов СУГ при дозировании жидкой пробы без предварительного разгазирования (рис. 50).

Допускается проводить анализ углеводородного состава СУГ с использованием метода обратной продувки для измерения молярной доли тяжелых углеводородов в виде групп C_{4+} , C_{5+} или C_{6+} .

При обработке хроматографической информации значения молярной доли компонентов определяют с использованием относительных молярных коэффициентов чувствительности (метод внутренней нормализации) или градуировочных коэффициентов (метод абсолютной градуировки) с последующей нормализацией

полученных значений. Определение содержания метанола проводят только с использованием градуировочного коэффициента.

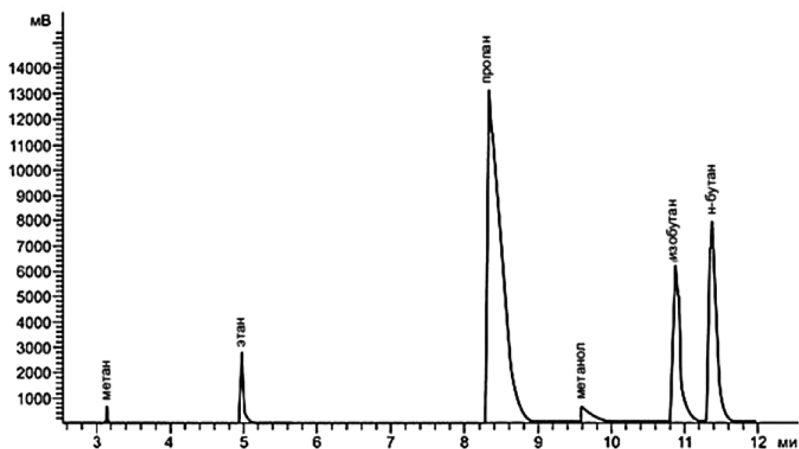


Рис. 50. Хроматограмма смеси сжиженных углеводородов, полученная с использованием колонки типа HP PLOT Q

Значения относительных молярных коэффициентов чувствительности или градуировочных коэффициентов устанавливают по ГСО-СУГ соответствующего состава. В случае определения молярной доли тяжелых компонентов в виде групп используют коэффициенты, установленные для предельных углеводородов нормального строения с соответствующим числом атомов углерода.

Сумма измеренных ненормализованных значений молярной доли компонентов пробы СУГ не должна отличаться от 100% более чем на 2%, при этом должны быть учтены все компоненты, молярная доля которых превышает 0,01%.

Помимо описанного стандарта, не утратил силу и ГОСТ 10679-76 «Газы углеводородные сжиженные». Метод определения углеводородного состава, который распространяется на сжиженные углеводородные газы и устанавливает метод определения их углеводородного состава (фракции C_3 и C_4 и их смеси), находящихся под избыточным давлением собственных паров, массовая доля которых 0,01% и выше.

Также с 01.01.2016 г. вступает в силу ГОСТ 33012-2014 (ИСО 7641:1988) «Пропан и бутан товарные. Определение углеводородного состава методом газовой хроматографии».

Для определения метана, суммы этана и этилена, ацетилен, метилацетилен, суммы пропadiens и циклопропана, 1,3-бутадиена и 1,2-бутадиена на уровне 1-500 ppm в сжиженном нефтяном газе (СНГ) может быть использован метод UOP 542-88 «Анализ примесей диолефинов, ацетиленов и неконденсирующихся углеводородов в сжиженном нефтяном газе с помощью газовой хроматографии». Нижний предел обнаружения для любого компонента в этом случае составляет 1 ppm. Следы других насыщенных углеводородов могут быть определены по методу UOP 899 «Определение остаточного содержания углеводородов в водороде, газообразных углеводородах или сжиженном нефтяном газе с помощью газового хроматографа».

Данный метод предназначен для определения остаточных количеств отдельных ароматических компонентов C_5 , кроме углеводородных загрязнений в водороде или сжиженном нефтяном газе, где определенные остаточные компоненты могут эффективно разделяться от основных компонентов, обычно – от пропанполиэтилена или этана/этилена. Компоненты, выходящие после этилацетилен, объединяются и указываются в отчете как более тяжелые. Диапазон численной оценки каждого компонента составляет от 2 до 3000 ppm; однако нижний предел оценки может возрасти, если основные компоненты будут препятствовать четкому разделению примесей. Типовая хроматограмма разделения углеводородов по данному методу представлена на рис. 51.

5.3.3. Определение физико-химических показателей на основе состава газа

Исходя из определенного состава газовой смеси возможно произвести определение физико-химических показателей качества природного газа и газовых смесей и вычислить значения высшей теплоты сгорания, низшей теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе газовой смеси по известному компонентному составу газа при стандартных условиях измерений в соответствии с ГОСТ 31369-2008 (ИСО 6976:1995) «Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава».

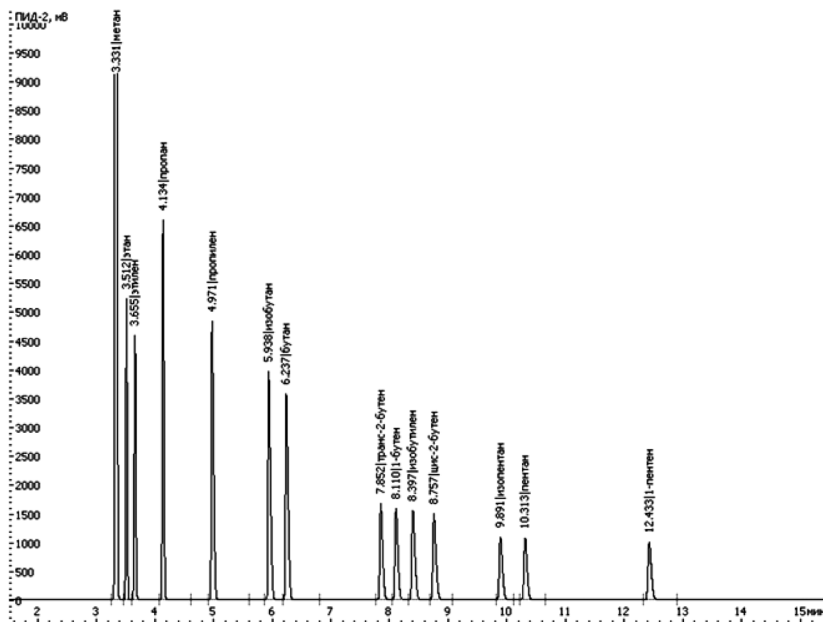


Рис. 51. Анализ углеводородного состава нефтезаводского газа на капиллярной колонке Plot Al₂O₃

Свойства газа являются аддитивными; при расчете «суммарного значения» свойства моля идеального природного газа значения термодинамических свойств индивидуальных компонентов берут с весами в соответствии со значениями их молярной доли. Значения теплоты сгорания, рассчитанные на основе значений объемной доли компонентов, затем пересчитывают в значения для реального газа, используя поправочный коэффициент, учитывающий неидеальность газовой смеси (коэффициент сжимаемости смеси).

Сущность методики расчета по ГОСТ 31369-2008 была приведена в разделе 3.4 на примере расчета плотности газа.

5.3.4. Определение серосодержащих компонентов хроматографическим методом

Углеводородное сырье (нефтегазоконденсат, газовое сырье, попутный нефтяной газ) многих месторождений содержит большие количества серосодержащих соединений. Содержание серо-

водорода в попутном нефтяном газе и газе сепарации может достигать 7%_{мол.} и 30%_{мол.} соответственно.

Жидкая углеводородная продукция (СУГ, ШФЛУ, СГК), вырабатываемая из серосодержащего сырья, также может содержать значительные количества серосодержащих соединений.

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

Для определения серосодержащих компонентов: сероводорода, меркаптанов C_1 – C_4 и карбонилсульфида в метане, горючем природном газе и имитаторах природного газа транспортируемых по магистральным газопроводам, предназначенным для промышленного и коммунально-бытового применения используется хроматографический метод. Его сущность определена ГОСТ Р 53367-2009 «Газ горючий природный. Определение серосодержащих компонентов хроматографическим методом».

Диапазоны измерений и значения относительной расширенной неопределенности результатов измерений (коэффициент охвата равен 2) массовой концентрации серосодержащих компонентов в анализируемой пробе газа приведены в табл. 5.5.

Таблица 5.5

Диапазоны измерений и значения относительной расширенной неопределенности результатов измерений

Наименование компонента (химическая формула)	Диапазон измерений массовой концентрации C , мг/м ³	Относительная расширенная неопределенность, %
Сероводород (H_2S)	1,0–50	30–0,2·C
Метилмеркаптан (CH_3SH)		25–0,1·C
Этилмеркаптан (C_2H_5SH)		
Пропилмеркаптан (C_3H_7SH)		
Изопропилмеркаптан (C_3H_7SH)		
Втор-бутилмеркаптан (C_4H_9SH)		
Трет-бутилмеркаптан (C_4H_9SH)		
Изобутилмеркаптан (C_4H_9SH)		
Бутил меркаптан (C_4H_9SH)		
Карбонилсульфид (COS)		

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

Градуировку хроматографов проводят методом абсолютной градуировки с использованием государственных стандартных образцов состава.

В качестве детекторов используются пламенно-фотометрический детектор (ПФД), пульсирующий пламенно-фотометрический детектор (ППФД), электрохимический детектор (ЭХД), микрокатарометр или другие детекторы, обеспечивающие необходимую чувствительность к серосодержащим компонентам.

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

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

При использовании детекторов с нелинейной градуировочной характеристикой, например ПФД, ППФД, градуировку хроматографа проводят для рабочего диапазона (от 1 до 20 мг/м³ или от 20 до 50 мг/м³) по двум точкам, соответствующим 20 и 80% от верхнего предела диапазона измерений.

Типичная хроматограмма, полученная с использованием капиллярной колонки при конкретных условиях проведения анализа, приведена на рис. 52.

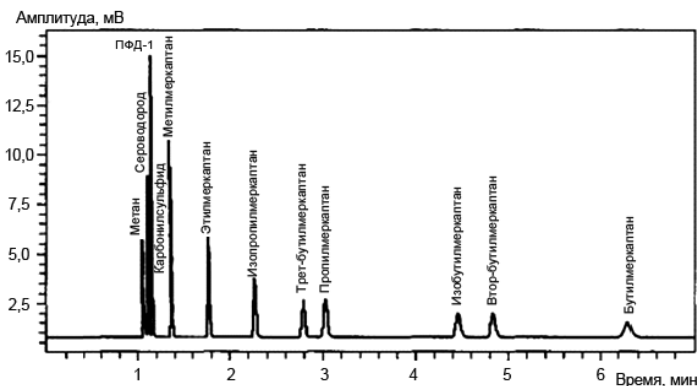


Рис. 52. Хроматограмма серосодержащих компонентов

Аналогичным описанному является стандарт ISO 19739-2004 Природный газ. Определение соединений серы с использованием газовой хроматографии, который устанавливает определение сероводорода, карбонилсульфида, C_1 - C_4 -тиолов, сульфидов и тетрагидротиофена (ТНТ) с использованием газовой хроматографии.

5.3.5. Определение индивидуального и группового углеводородного состава бензиновых фракций и автомобильных бензинов

Несмотря на модернизацию приборов для капиллярной газовой хроматографии сохраняется трудность стандартизации метода испытания такой сложной смеси как нефтя, используемой для производства автомобильного бензина. В результате большого выбора приборов с различными параметрами для анализа прямых бензинов зачастую используют неидентичные методы капиллярной газовой хроматографии, при которых малейшие расхождения в полярности колонки или температуре термостата колонки могут изменить степень разделения и порядок элюирования. Чтобы обеспечить постоянный порядок элюирования углеводородов и их разделения, а также воспроизводимое время удерживания, используется ГОСТ Р 52714-2007 «Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии, которым установлены жесткие требования к колонке, температуре и расходам газов».

Этот стандарт является модифицированным по отношению к стандарту ASTM D 5134-98 (2003) «Метод детального анализа нефти до n -нонана капиллярной газовой хроматографией». ГОСТ Р 52714-2007 устанавливает два метода капиллярной газожидкостной хроматографии: метод А – определение индивидуального состава нефти до n -нонана и метод Б – определение индивидуального и группового компонентного состава автомобильных бензинов с содержанием атомов углерода до C_{13+} .

Метод А распространяется на жидкие углеводородные смеси, включая бензин прямой перегонки, продукты риформинга и алкилирования (далее – нефтя), свободные от олефиновых углеводородов (менее 2% олефинов на 1 объем жидкости), и предназна-

чен для определения индивидуального состава углеводородов (до C_9 включительно), методом капиллярной газовой хроматографии.

Метод предназначен для определения углеводородных компонентов, присутствующих в смеси в концентрации не менее 0,05% по массе. Углеводородные компоненты, элюирующиеся после н-нонана, температура кипения которого 150,8 °С, определяются как одна группа.

Метод Б распространяется на автомобильные бензины и бензины, используемые при компаундировании в качестве компонентов смешения (бензины прямой перегонки, риформинга, алкилирования, гидрокрекинга и гидроочистки, каталитического и термического крекинга), и предназначен для определения индивидуальных углеводородов (до C_{13} включительно) и групп н-парафиновых, изопарафиновых, ароматических, нафтеновых,олефиновых углеводородов и оксигенатов методом высокоэффективной капиллярной газовой хроматографии в диапазоне от 1,0% до 45,0% по массе.

Метод позволяет проводить определение индивидуального состава углеводородов при концентрации не менее 0,05% по массе. Углеводородные компоненты, элюирующиеся после C_{13+} , определяются как одна группа.

Применение низкотемпературного термостатирования позволяет осуществлять определение компонентов автомобильных бензинов, включая оксигенаты (см. раздел 5.3.7).

Затраты времени на получение одного результата составляют около двух часов.

Сущность методов А и Б заключается в хроматографическом разделении бензина на капиллярной колонке с неполярной неподвижной фазой с последующей регистрацией углеводородов пламенно-ионизационным детектором и автоматизированной обработкой полученной информации с помощью программного обеспечения.

Представительный образец бензина вводят в газовый хроматограф, оснащенный капиллярной колонкой, содержащей в качестве твердой фазы метилсилоксан, нанесенный на стенки кварцевой капиллярной колонки.

Под действием газа-носителя – гелия образец проходит через колонку, в которой его компоненты разделяются. Компоненты

регистрируются пламенно-ионизационным детектором при их элюировании из колонки. Сигнал детектора обрабатывается системой электронного накопления данных или интегрирующим компьютером.

Каждый получаемый пик идентифицируют путем сравнения его индекса удерживания с индексом удерживания Ковача (при 35°C) или визуально путем сравнения со стандартными хроматограммами.

Логарифмический индекс удерживания Ковача является газохроматографическим параметром характеристики относительного удерживания растворенного вещества на определенной жидкой фазе при определенной температуре (в изотермических условиях). Он является важным инструментом в качественной идентификации хроматографических пиков.

Индекс Ковача, основанный на наблюдении, что в изотермических условиях исправленное время удерживания членов гомологического ряда увеличивается логарифмически с увеличением числа атомов углерода, является числом, показывающим (на логарифмической шкале) удерживание соединения относительно ряда *n*-парафиновых углеводородов. Исправленное время удерживания равно фактическому времени удерживания минус время удерживания несорбирующегося компонента, такого как метан.

Индексы удерживания Ковача не зависят от других рабочих параметров. Индексы удерживания Ковача, рассчитанные по исправленному времени удерживания, полученные на любой пригодной хроматографической системе, можно сравнивать непосредственно с индексами, полученными на любой другой системе, если жидкая фаза и температура одни и те же.

Линейные индексы удерживания являются расширением метода Ковача применительно к газовой хроматографии с программируемой температурой. Линейный индекс удерживания растворенного вещества зависит не только от жидкой фазы, но и от других рабочих параметров. Он является вспомогательным индикатором относительного удерживания растворенных веществ в газохроматографических системах, работающих в идентичных или близких к идентичным условиям.

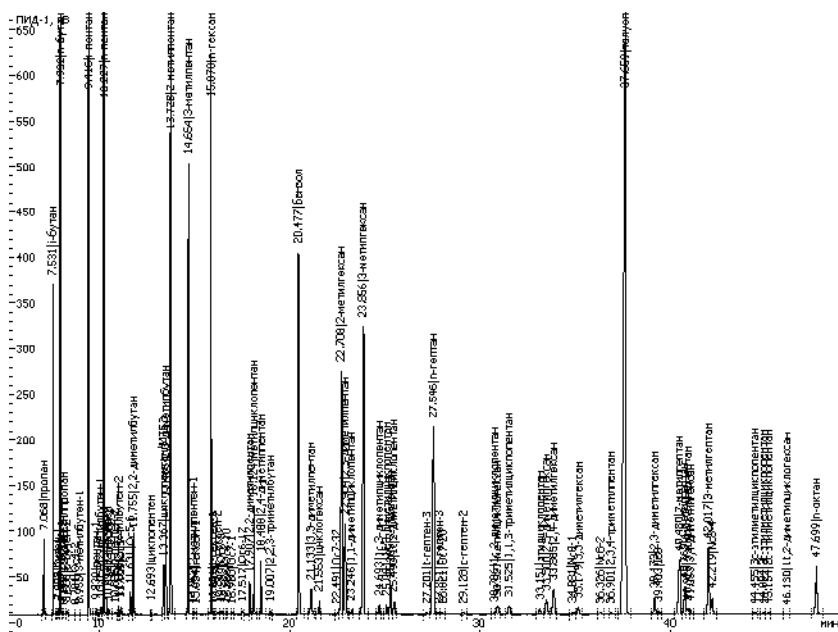
Основанный на аппроксимации, что в программируемых температурных условиях действительное время удерживания членов гомологического ряда увеличивается линейно с увеличением

числа атомов углерода, линейный индекс удерживания является числом, показывающим (на линейной шкале) удерживание соединения относительно ряда *n*-парафиновых углеводов.

Систему линейного индекса удерживания обычно применяют к анализам с линейным программированием температуры без изотермических частей кривой, параллельных оси абсцисс. Однако, так как индексы обычно ограничены анализами с существенно идентичными рабочими условиями, некоторые аналитики используют систему линейного индекса при многоступенчатом программировании температуры. Такие индексы теоретически не оправданы, но тем не менее являются полезными показателями относительного удерживания, особенно для стандартных методов испытания.

Для метода Б идентификацию пиков компонентов (углеводородов и оксигенатов) проводят в соответствии с компьютерным программным обеспечением.

Типовая хроматограмма детального углеводородного анализа бензиновой фракции представлена на рис. 53.



ASTM D6730-01(2011) Стандартный метод определения индивидуальных компонентов в топливах для двигателей внутреннего сгорания на 100 м капиллярной колонке (с предколонкой) методом газовой хроматографии высокого разрешения распространяется на определение характеристик отдельных углеводородных составляющих различных видов топлива для двигателей внутреннего сгорания и их смесей, содержащих окисляющие добавки (МТБЭ, ЭТБЭ, этанол и т.п.) с температурой кипения до 225°C. Кроме того, могут быть проанализированы жидкие углеводородные смеси, обычно присутствующие в продуктах нефтепереработки, к которым можно отнести продукты для смешивания (лигроины, продукты риформинга, алкилаты и т.п.).

Исходя из результатов общего анализа, концентрации отдельных компонентов топлива при выбранной сходимости определяются в диапазоне 0,01 – около 30% по массе. Данный метод испытаний может быть применим для более высоких и более низких концентраций отдельных составляющих, однако в этом случае пользователь должен проверять точность полученных результатов.

Кроме того, указанный метод испытаний определяет в диапазоне 1 – 30% от массы концентрации в топливе для топлива двигателей внутреннего сгорания метанол, этанол, и-бутанол, метилтретбутилового эфира (МТБЭ), этилтретбутилового эфира (ЭТБЭ) и третамилметилового эфира (ТАМЭ). Однако результаты общего анализа не дают достаточных статистических данных для получения необходимой сходимости результатов для этих соединений.

Хотя данный метод определяет большинство присутствующих углеводородов, определенная коэлюция соединений принимается во внимание. Если данный метод испытаний используется для оценки объемного группового состава углеводородов, то пользователь этих данных должен помнить о наличии в них определенной погрешности из-за коэлюции и нечеткой идентификации присутствующих компонентов. Пробы, содержащие значительные количества нафтеновых (например, лигроина прямой перегонки) компонентов сверх н-октана, могут давать существенные погрешности.

С учетом результатов, полученных в ходе межлабораторных коллективных исследований проб бензина, данный метод испы-

тания может быть применим к образцам, содержащим олефины меньше 25% по массе. Однако существует определенная вероятность проявления совместной коэляции с олефинами сверх C_7 , особенно если анализируются смешиваемые компоненты или компоненты с высокими температурами кипения, например продукты каталитического крекинга, так что полученные значения для общего содержания олефинов могут быть неточными.

Определение легких углеводородов в бензинах осуществляется по ASTM D2427-06 Стандартный метод определения углеводородов C_2 – C_5 в бензинах газовой хроматографией.

Данный метод используется для определения содержания парафинов C_2 – C_5 и моноолефинов в бензинах и не применим для определения содержания циклических олефинов, диолефинов или ацетиленов. Они являются второстепенными компонентами в конечных бензинах. Анализируемые пробы не должны содержать значительного количества компонентов, температура кипения которых ниже температуры кипения этилена. Типовая хроматограмма анализа бензина АИ-92 по данному стандарту приведена на рис. 54.

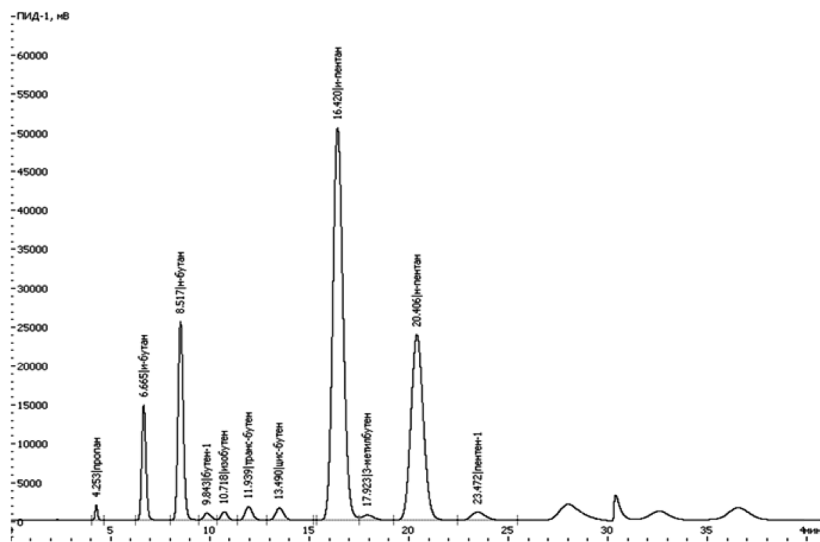


Рис. 54. Типовая хроматограмма анализа углеводородов C_2 – C_5 бензина АИ-92

Для определения углеводов C_1 – C_6 с массовой долей более 0,01 % в нефти используется методика ГОСТ 13379-82 «Нефть. Определение углеводов C_1 – C_6 методом газовой хроматографии».

Определение углеводородного состава нефти осуществляется также методом UOP 551-08 Определение C_6 и более легких углеводородов в нефти, не содержащей олефины, методом газовой хроматографии. Этот метод предназначен для определения бензола, индивидуальных гексановых и низших углеводородов, в нефти, не содержащей олефиновых углеводородов и имеющей конечную точку кипения 260°C или ниже. Нижний предел обнаружения для любого компонента составляет 0,01%_{масс.}

Компоненты C_7 и более тяжелые углеводороды измеряются для расчетных целей, но не являются «отчетными» по данному методу. Для регламентированного анализа C_7 и более тяжелых углеводородов применяется метод ASTM D6729-04(2009) Стандартный метод определения индивидуальных компонентов в топливах для двигателей внутреннего сгорания методом высокоэффективной газовой хроматографии на 100 м капиллярной колонке, UOP 690-13 Определение углеводородов до н-нонана в бензиновых фракциях, не содержащих олефинов, методом газовой хроматографии, или UOP 880-08 Распределение углеводородов по типам в дистиллятах с низким содержанием олефинов по методу ГХ.

5.3.6. Анализ бензола и ароматических углеводородов в бензиновых фракциях и топливах

Газохроматографический метод определения бензола, толуола, ароматических углеводородов C_8 – C_9 и более тяжелых, общая объемная доля ароматических углеводородов в автомобильных товарных бензинах, а также в компонентах их смешения в диапазонах, указанных в табл. 5.6, регламентируется ГОСТ Р 51941-2002 «Бензины. Газохроматографический метод определения ароматических углеводородов».

Указанный стандарт представляет собой аутентичный текст стандарта ASTM D 4420-94.

По данному методу используют хроматографическую систему с двумя колонками, соединенную с детектором по теплопро-

водности с двумя катодами (или два детектора с одним катодом). Воспроизводимый объем образца впрыскивают в колонку, содержащую полярную жидкую фазу. Неароматические углеводороды направляют в сравнительную ячейку детектора и выпускают в атмосферу по мере элюирования.

Таблица 5.6

Диапазон концентраций определяемых ароматических компонентов в бензинах по ГОСТ Р 51941-2002

Компонент	Диапазон, %_{об}
бензол	от 0,1 до 5,0
толуол	от 1,0 до 20,0
ароматические C ₈	от 3,0 до 25,0
ароматические C ₉ и более тяжелые	от 5,0 до 30,0
общая объемная доля ароматических углеводородов	от 10,0 до 80,0

До элюирования бензола колонку промывают обратной струей, а все ароматические углеводороды направляют во вторую колонку, содержащую неполярную фазу. Ароматические углеводороды элюируют в порядке температур выкипания и детектируют их на аналитической ячейке детектора. Сразу после элюирования ароматических углеводородов C₈ поток через неполярную колонку поворачивают в обратную сторону для промывки обратной струей C₉ и более тяжелых ароматических углеводородов из колонки через детектор (рис. 55).

Количественные результаты получают по измеренным площадям зарегистрированных пиков углеводородов ароматического ряда, используя коэффициенты, полученные при анализе смеси с известным содержанием ароматических углеводородов.

Применение данного метода для бензинов, содержащих оксигенаты, например эфиры и спирты, не определено.

Для товарных бензинов, включая бензины, содержащие оксигенаты (простые эфиры, такие как метилтретбутиловый, этилтретбутиловый и третамилметиловый эфиры) применяется прецизионный метод определения бензола и толуола ГОСТ Р 52570-2006 «Бензины автомобильные и авиационные. Определение бензола и толуола методом газовой хроматографии». Этот

стандарт идентичен стандарту ASTM D 3606-10. Однако данный метод не применим для бензинов, содержащих этанол и/или метанол, которые являются мешающими факторами.

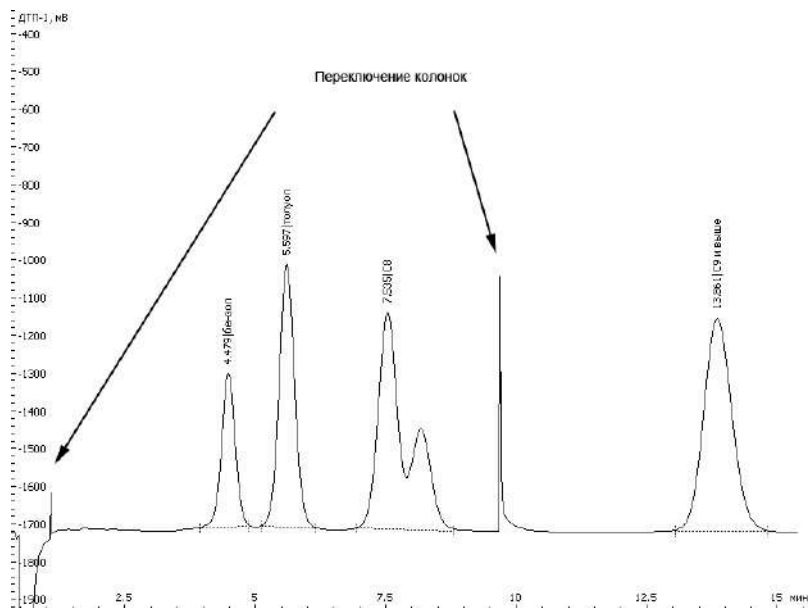


Рис. 55. Типовая хроматограмма анализа ароматических углеводородов в бензине по ГОСТ Р 51941-2002

Информация о концентрации бензола может быть полезна при оценке возможной опасности для здоровья персонала, работающего с бензином или использующего его, так как бензол относится к токсичным материалам. Настоящий метод испытания не предназначен для оценки такой опасности.

Бензол определяют в диапазоне от 0,1 до 5% по объему, толуол – от 2 до 20% по объему. Внутренний стандарт – метилэтилкетон (МЭК) добавляют к образцу, который затем вводят в газовый хроматограф, снабженный двумя последовательно соединенными колонками.

Сначала образец проходит через колонку, содержащую насадку с неполярной фазой, такой как диметилполисилоксан (ДМПС), которая разделяет компоненты в соответствии с температурой кипения. После элюирования октана включают режим

обратной продувки неполярной колонки, вымывая компоненты тяжелее октана. Октан и более легкие компоненты проходят через колонку с насадкой с высокополярной фазой, такой как 1,2,3-трис(2-цианоэтоксипропан (ТЦЭП), которая разделяет ароматические и неароматические компоненты.

Выделенные компоненты обнаруживают с помощью детектора по теплопроводности. Сигнал детектора регистрируют, измеряют площади пиков и рассчитывают концентрацию каждого компонента относительно внутреннего стандарта.

Пики бензола, толуола и внутреннего стандарта МЭК идентифицируют на хроматограмме по времени удерживания стандартов. Пример типичной хроматограммы приведен на рис. 56.

5.3.7. Определение кислородсодержащих соединений

Экологические требования к продуктам сгорания автомобильных двигателей привели к развитию производств реформулированных (экологически чистых) бензинов с кислородсодержащими компонентами – оксигенатами (спирты, простые эфиры). На практике широко используются третбутиловые и третиамилловые эфиры низших спиртов, а также непосредственно спирты C₁–C₄ (метиловый, этиловый, изопропиловый, третбутиловый). Самым дешевым оксигенатом является метиловый спирт.

Наибольшее применение среди октаноповышающих добавок нашел метилтретбутиловый эфир (МТБЭ). Метилтретбутиловый эфир (МТБЭ) и метилтретиамилловый эфир (МТАЭ) – компоненты, наиболее эффективно повышающие октановое число неэтилированных бензинов. МТБЭ и МТАЭ нетоксичны и в ~ 2 раза эффективнее, чем сернокислотный алкилат.

Количественное определение индивидуальных органических кислородсодержащих соединений в диапазоне от 0,17% масс. до 15,00% масс. и общего органически связанного кислорода до 3,7% масс. в неэтилированном бензине с температурой выкипания не выше 220 °С методом газовой хроматографии с использованием переключающихся колонок установлено ГОСТ Р ЕН 13132-2008 «Нефтепродукты жидкие. Бензин неэтилированный. Определение органических кислородсодержащих соединений и общего содержания органически связанного кислорода методом

газовой хроматографии с использованием переключающихся колонок». Этот стандарт идентичен региональному стандарту EN 13132:2000.

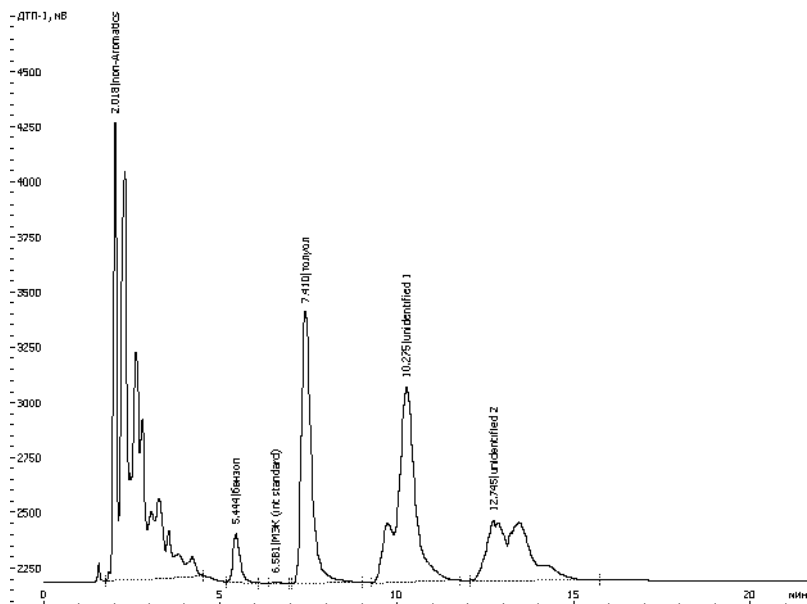


Рис. 56. Типичная хроматограмма анализа ароматических углеводородов в бензине по ГОСТ Р 52570-2006

Органические кислородсодержащие соединения выделяются из образца с использованием первой капиллярной колонки. Во второй капиллярной колонке органические кислородсодержащие соединения разделяются и индивидуально детектируются с использованием пламенно-ионизационного детектора (рис. 57).

Для контроля качества при производстве бензина и определения кислородсодержащих добавок или посторонних примесей применим метод испытаний ASTM D4815-13 Стандартный метод определения МТБЭ, ЭТБЭ, ТАМЭ, ДИПЭ, третиамилового спирта и спиртов C_1 – C_4 в бензине методом газовой хроматографии.

Эфиры определяются в диапазоне от 0,20 до 20,0% по массе, спирты – от 0,20 до 12,0% по массе. При концентрациях $<0,20\%$ по массе возможно, что углеводороды могут мешать разделению простых эфиров и спиртов. Предел обнаружения метода 0,20% по

массе был установлен на бензинах, содержащих максимум 10% по объему олефинов. Соответственно, возможно, что для бензинов, содержащих >10% по объему олефинов, мешающий фактор будет оказывать существенное влияние.

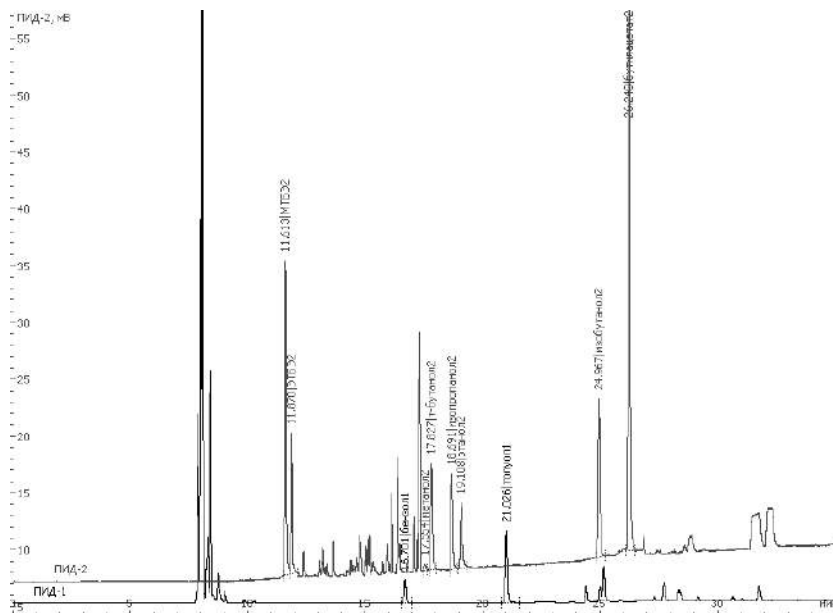


Рис. 57. Хроматограмма органических кислородсодержащих соединений в бензине, полученная с использованием переключающихся колонок

Спиртовые топлива, такие как М-85 и Е-85, топлива на основе МТБЭ, этанола и денатурированного спирта, специально исключены из данного метода испытаний. Содержание метанола в топливе М-85 выходит за пределы рабочего диапазона стандарта.

Для определения МТБЭ в нефти используется ГОСТ Р 52531-2006 «Дистилляты нефтяные. Хроматографический метод определения метилтретбутилового эфира».

Данный стандарт распространяется на нефтяные дистилляты и устанавливает хроматографический метод определения содержания метилтретбутилового эфира (МТБЭ) (примеси, загрязняющей нефтепродукты) в диапазоне от 25 до 5000 ppm.

В зависимости от применяемой аппаратуры используют два метода:

- А – с применением насадочной колонки,
- Б – с применением капиллярной колонки.

Сущность метода состоит в предварительном концентрировании метилтретбутилового эфира на адсорбционной колонке, заполненной силикагелем, двумя растворителями (неполярным и полярным) с последующим анализом концентрата методом газовой хроматографии.

Неполярный и полярный растворители применяют последовательно с окончательным элюированием метилтретбутилового эфира полярным растворителем. Элюат доводят до стандартного объема, к которому затем добавляют внутренний стандарт – этилтретбутиловый эфир (ЭТБЭ). Образец полученного элюата вместе с внутренним стандартом вводят в газохроматографическую колонку, в которой поддерживается изотермический режим. Элюированный неполярный растворитель, МТБЭ и внутренний стандарт выписываются на хроматограмме в виде отдельных хроматографических пиков. На окончательной стадии температуру в колонке повышают для элюирования полярного растворителя. Определяют содержание МТБЭ, измеряя площади пиков методом внутреннего стандарта.

Типичные хроматограммы при применении методов А и Б представлены на рис. 58 и 59.

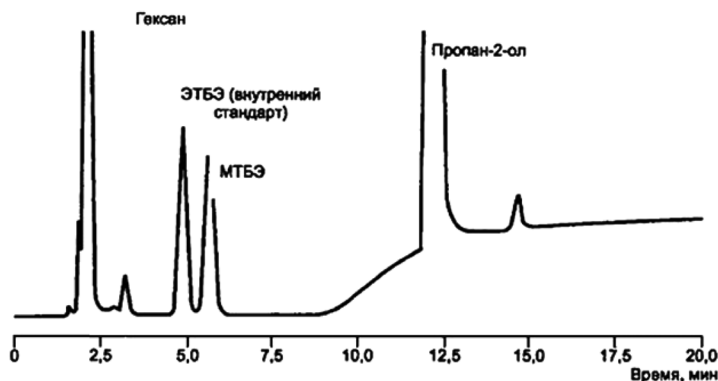


Рис. 58. Хроматограмма типичного разделения для метода А
ГОСТ Р 52531

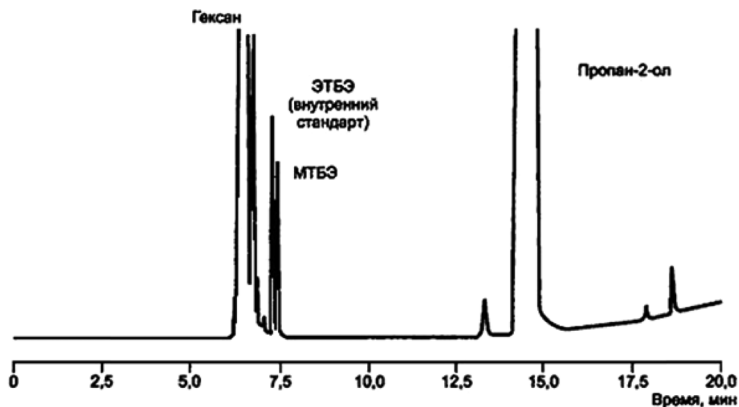


Рис. 59. Хроматограмма типичного разделения для метода Б ГОСТ Р 52531

5.3.8. Определение *N*-метиланилина в бензинах

N-метиланилин (монометиланилин, ММА) является высокооктановой антидетонационной присадкой к бензину, а также применяется для изготовления многофункциональной композиции присадок к бензинам (повышение октанового числа).

Определение концентрации *N*-метиланилина (монометиланилина) – ММА в автомобильных бензинах в диапазоне от 0,1% об. до 5,0% об. осуществляется по ГОСТ Р 54323-2011 «Бензины автомобильные. Определение *N*-метиланилина методом капиллярной газовой хроматографии».

ММА отделяют от компонентов испытуемого образца автомобильного бензина методом газовой хроматографии на капиллярной колонке с последующей регистрацией элюирующихся из колонки компонентов на пламенно-ионизационном детекторе (ПИД) и рассчитывают концентрацию ММА методом абсолютной градуировки.

Типичный вид участка хроматограммы образца бензина, содержащего ММА, приведен на рис. 60.

Ближайшим компонентом, выходящим после ММА в составе бензина, является ароматическое соединение 1,3-диэтилбензол (1,3-ДЭБ), которое присутствует в товарных бензинах. Другой ближайший пик – изомер парафина C_{11} , выходит до ММА. Иден-

тификацию ММА и 1,3-ДЭБ проводят по значениям времени удерживания.

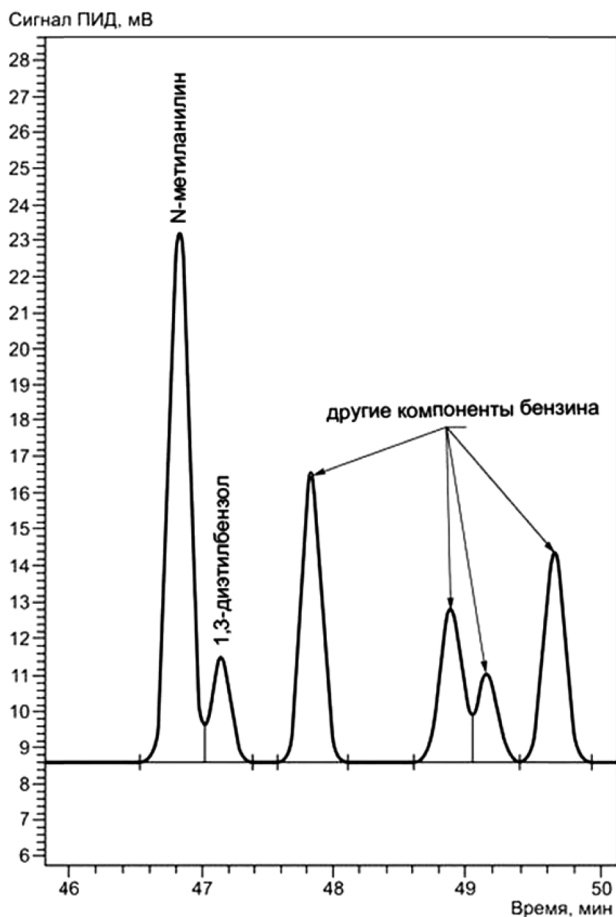


Рис. 60. Типичная хроматограмма образца бензина, содержащего ММА

Нормативные ссылки к разделу 5

1. ГОСТ Р ИСО 5725-2002 «ГСИ. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений»
2. ИСО 31/8-80 Величины и единицы физической химии и молекулярной физики (ISO 31/8-80) (Quantities and units of physical chemistry and molecular physics)

3. ИСО 7504:2001 Газовый анализ. Словарь (ISO 7504:2001) (Gas analysis – Vocabulary)

4. ИСО 6142:2001 Анализ газов. Приготовление газовых смесей для калибрования. Гравиметрический метод (ISO 6142:2001) (Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Gravimetric method)

5. ИСО 6143:2001 Газовый анализ. Методы сравнения для определения и проверки состава калибровочных газовых смесей (ISO 6143:2001) (Gas analysis – Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures)

6. ТУ 6-16-2956-92 «Смеси газовые поверочные – стандартные образцы состава»

7. МИ 2590-2006 «Государственная система обеспечения единства измерений. Эталонные материалы. Каталог 2006–2007»

8. ГОСТ 31371.1-2008 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 1. Руководство по проведению анализа.

9. ГОСТ 31371.2-2008 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 2. Характеристики измерительной системы и статистические оценки данных

10. ГОСТ 31371.3-2008 (ИСО 6974-3:2000) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 3. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов до C_8 с использованием двух насадочных колонок

11. ГОСТ 31371.4-2008 (ИСО 6974-4:2000) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 4. Определение азота, диоксида углерода и углеводородов C_1 – C_5 и C_{6+} в лаборатории и с помощью встроенной измерительной системы с использованием двух колонок

12. ГОСТ 31371.5-2008 (ИСО 6974-5:2000) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 5. Определение азота, диоксида углерода и углеводородов C_1 – C_5 и C_{6+} в лаборатории и при непрерывном контроле с использованием трех колонок

13. ГОСТ 31371.6-2008 (ИСО 6974-6:2002) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 6. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов C_1 – C_8 с использованием трех капиллярных колонок

14. ГОСТ 31371.7-2008 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика выполнения измерений молярной доли компонентов

15. ГОСТ 31370-2008 Газ природный. Руководство по отбору проб
16. ГОСТ 14920-79 Газ сухой. Метод определения компонентного состава
17. ГОСТ Р 54484-2011 Газы углеводородные сжиженные. Методы определения углеводородного состава
18. ГОСТ 10679-76 Газы углеводородные сжиженные. Метод определения углеводородного состава
19. ГОСТ 33012-2014 (ИСО 7941:1988) Пропан и бутан товарные. Определение углеводородного состава методом газовой хроматографии.
20. UOP542-88 Trace Diolefins, Acetylenes and Non-Condensable Hydrocarbons in LPG by GC
21. UOP899-04 Trace Hydrocarbons in Hydrogen or LPG by Gas Chromatography
22. ГОСТ 31369-2008 Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава
23. ISO 6976:1995 Natural gas – Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe index from composition
24. ГОСТ Р 53367-2009 Газ горючий природный. Определение серо-содержащих компонентов хроматографическим методом
25. ISO 19739:2004 Natural gas – Determination of sulfur compounds using gas chromatography
26. ГОСТ Р 52714-2007 Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии
27. ASTM D5134-98 Standard Test Method for Detailed Analysis of Petroleum Naphthas through n-Nonane by Capillary Gas Chromatography
28. ASTM D6730-01(2011) Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100-Metre Capillary (with Precolumn) High-Resolution Gas Chromatography
29. ASTM D2427-06(2011) Standard Test Method for Determination of C₂ through C₅ Hydrocarbons in Gasolines by Gas Chromatography.
30. ГОСТ 13379-82 Нефть. Определение углеводородов C₁–C₆ методом газовой хроматографии
31. UOP551 – 08 Hexanes and Lower Boiling Hydrocarbons in Olefin Free Gasolines by GC
32. ASTM D6729-04(2009) Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100 Metre Capillary High Resolution Gas Chromatography
33. UOP690–13 Octanes and Lower Boiling Hydrocarbons in Olefin-Free Gasolines by GC

34. UOP880 – 08 *Hydrocarbon Types in Low Olefin Distillates by GC*
35. ГОСТ Р 51941-2002 *Бензины. Газохроматографический метод определения ароматических углеводородов*
36. ASTM D4420-94(1999)e1 *Standard Test Method for Determination of Aromatics in Finished Gasoline by Gas Chromatography*
37. ГОСТ Р 52570-2006 *Бензины автомобильные и авиационные. Определение бензола и толуола методом газовой хроматографии*
38. ASTM D3606 – 10 *Standard Test Method for Determination of Benzene and Toluene in Finished Motor and Aviation Gasoline by Gas Chromatography*
39. ГОСТ Р ЕН 13132-2008 *Нефтепродукты жидкие. Бензин неэтилированный. Определение органических кислородсодержащих соединений и общего содержания органически связанного кислорода методом газовой хроматографии с использованием переключающихся колонок*
40. EN 13132:2000 *Liquid petroleum products – Unleaded petrol – Determination of organic oxygenate compounds and total organically bound oxygen content by gas chromatography using column switching*
41. ASTM D4815 – 13 *Standard Test Method for Determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-Amyl Alcohol and C1 to C4 Alcohols in Gasoline by Gas Chromatography*
42. ГОСТ Р 52531-2006 *Дистилляты нефтяные. Хроматографический метод определения метил-третбутилового эфира*
43. ГОСТ Р 54323-2011 *Бензины автомобильные. Определение N-метиланилина методом капиллярной газовой хроматографии*



6. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Атомно-абсорбционный анализ (атомно-абсорбционная спектрометрия) как инструментальный метод количественного определения элементного состава веществ по атомным спектрам поглощения за относительно короткое время достиг весьма широкого распространения в аналитической практике нефтегазовой промышленности.

Метод позволяет определять сейчас около 70 элементов. В основном это металлы, но возможно применение метода и для некоторых неметаллов: As, B, P, Se, Si и Te. Причем для большинства определяемых элементов (около 40) возможно достижение относительно низких пределов обнаружения: в пламенном варианте – обычно от десятых долей до десятков и сотен микрограмм/литр (мкг/л, ppb); в электротермическом варианте – от тысячных до десятых долей микрограмм/литр. Для твердых проб относительные пределы обнаружения (массовые доли – масс. %) в пламени и электротермических атомизаторах увеличиваются по сравнению с жидкими пробами примерно в 100 раз (из-за разбавления при растворении проб).

Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) используется для трех основных областей элементного анализа нефтяных продуктов: сырая нефть, топлива и масла, отработанные нефтепродукты. Для определения высоких содержаний элементов применяется пламенная атомизация элементов, для низких – электротермическая.

Помимо жидких нефтепродуктов метод ААС применяется для элементного анализа и газов, например для определения ртути при криогенном производстве СПГ или для экологического мониторинга газов, выбрасываемых в атмосферу. Еще одной сферой применения атомно-абсорбционной спектрометрии является элементный анализ катализаторов нефте- и газопереработки, нефтехимии и органического синтеза.

6.1. Основные принципы атомно-абсорбционной спектроскопии

Атомно-абсорбционный анализ – метод аналитической химии, основанный на селективном поглощении электромагнитного излучения определенной длины волны свободными от всех молекулярных связей нейтральными атомами определяемого элемента. Качественный элементный анализ может осуществляться по появлению в спектре характерных линий поглощения атомов. Количественный анализ основан на зависимости одного из параметров, определяющих контур спектральной линии поглощения, от концентрации элемента в образце или поглощающем слое его атомных паров.

Для реализации метода атомно-абсорбционного анализа в традиционном варианте измерения в общем случае необходимо иметь (рис. 61):

- селективный источник света (СИС), излучающий характерную узкую спектральную линию изучаемого элемента;
- атомизатор (Ат) для перевода данного элемента из реальной пробы (обычно конденсированной) в атомарную форму (в технике гидридов определяемый элемент из конденсированной пробы предварительно выделяется в газообразной молекулярной форме);
- спектральный прибор (СП) для выделения характерной аналитической линии этого элемента;
- электронную систему (ЭС) для детектирования, усиления и обработки аналитического сигнала поглощения.



Рис. 61. Принципиальная блок-схема традиционного атомно-абсорбционного спектрометра:

СИС – селективный источник света; Ат – атомизатор;

СП – спектральный прибор; ЭС – электронная система регистрации сигнала

Определение содержания элемента в пробе проводят с использованием экспериментально установленной функциональной зависимости (градуировочной функции) между аналитическим сигналом (абсорбция, оптическая плотность) и концентрацией

элемента в образце сравнения (стандарте), так как метод атомно-абсорбционного анализа является относительным (сравнительным). Градуировочная функция может быть в виде математической формулы или графика.

6.1.1. Поглощение и излучение энергии свободными атомами

Атомы элементов состоят из ядра и электронов, движущихся вокруг этого ядра. Массивные положительно заряженные ядра атомов создают вокруг себя мощное электромагнитное поле, в котором электроны размещаются строго определенным образом: электронная оболочка атома имеет слоистый характер. Это означает, что электроны, обладающие разным запасом энергии, располагаются вокруг ядра слоями, называемыми также энергетическими уровнями.

Электроны в невозбужденном атоме располагаются таким образом, что он имеет наименьшую энергию. При получении атомом дополнительной энергии внешние электроны могут занять вышележащие (в шкале энергий) свободные энергетические подуровни и уровни, так как полная энергия атома может принимать только ряд дискретных значений, определяемых систематикой квантовых чисел электронов.

При сравнительно низких температурах (до 3000°C) атомы элементов находятся преимущественно в так называемом основном (невозбужденном) состоянии. В этом случае их внешние (валентные) электроны расположены на уровнях с минимально возможной энергией E_0 . Если атомам извне сообщается дополнительная энергия путем их столкновения с другими атомами, молекулами, ионами или электронами, имеющими высокую кинетическую энергию (термическое возбуждение), а также в результате взаимодействия с квантами света соответствующей энергии, то эта энергия очень быстро перераспределяется между всеми атомами системы вследствие их многочисленных столкновений. При получении атомами дополнительной энергии E их внешние электроны переходят на более высокие (возбужденные, удаленные) свободные энергетические уровни, т. е. свободные энергетические ячейки с энергией E_i

$$E_0 + E = E_i. \quad (32)$$

Более наглядно это представлено на рис. 62.

Однако атомы могут возбуждаться не только при воздействии тепловой энергии, но и в результате поглощения кванта световой энергии $h\nu_{0i}$ (фотовозбуждение):

$$Me^0 + h\nu_{0i} = Me^*. \quad (33)$$

Свободные атомы элементов, находящиеся в слое нагретого газа — низкотемпературной плазмы, обладают способностью селективно поглощать только те кванты светового потока $h\nu_{0i}$, энергия которых совпадает с энергией, необходимой для перевода атома из основного состояния «0» в одно из возбужденных — «i». Поглощение кванта света атомом возможно только в том случае, если энергия кванта равна разности энергий двух состояний атомной системы.

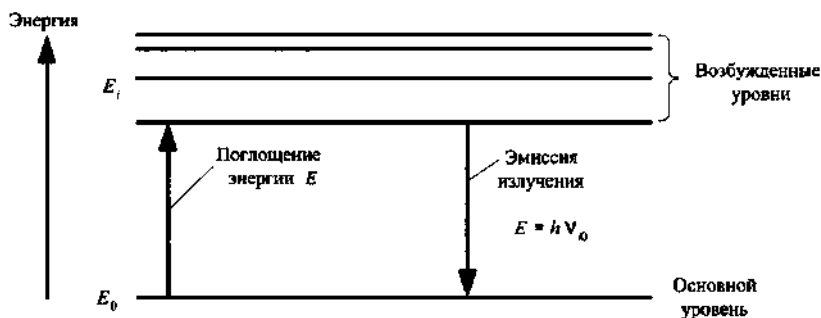


Рис. 62. Диаграмма энергетических уровней атома, показывающая переходы внешнего электрона при поглощении энергии (возбуждение — \uparrow) и освобождении от поглощенной энергии (девозбуждение, эмиссия — \downarrow); $h\nu_{0i}$ — энергия излучаемого кванта света

При поглощении атомом кванта света $h\nu_{0i}$ валентные электроны в атомах совершают вынужденные переходы между двумя квантовыми состояниями: с более низких уровней энергии E_0 на более высокие с энергией E_i (рис. 63).

$$E_0 + h\nu_{0i} = E_i. \quad (34)$$

Спектры поглощения (абсорбции) и излучения (эмиссии) атомов, определяемые вероятностью поглощения или излучения ими

квантов света, имеют вид набора узких линий с резким максимумом.

Спектральные линии, соответствующие абсорбционным переходам с основных уровней и излучательным переходам на основной уровень, называются резонансными линиями. Для большинства атомов резонансные линии являются наиболее чувствительными линиями для атомно-абсорбционных измерений.

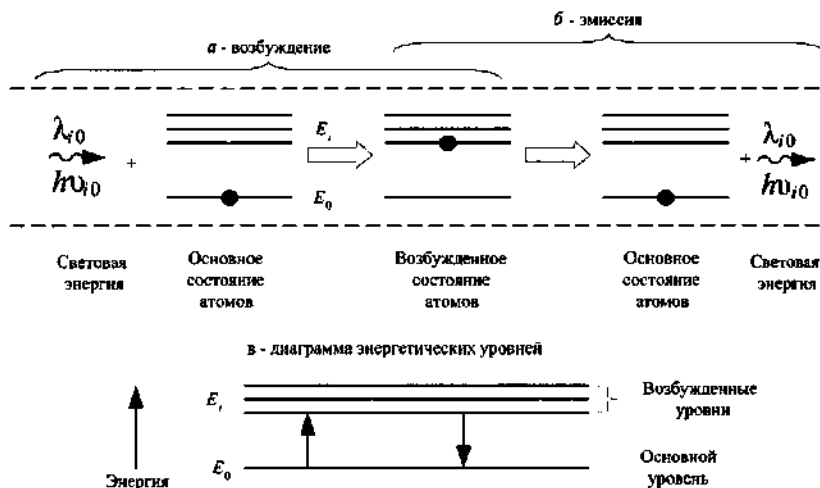


Рис. 63. Процессы возбуждения (а), девозбуждения (б) атома и диаграмма энергетических уровней (в), показывающие переходы электрона при поглощении кванта света $h\nu_{0i}$ и освобождении от поглощенной энергии излучением аналогичного кванта $h\nu_{0i}$ ($h\nu_{0i} = h\nu_{i0}$)

Известные наиболее простые и дешевые способы выделения узкой полосы излучения (монохроматизации) с помощью интерференционных светофильтров, призм и дифракционных решеток в обычных оптических схемах не могут обеспечить необходимой малой ширины полосы пропускания спектрального прибора для получения узкой спектральной линии источника излучения. Отсюда вытекает, что в атомно-абсорбционной спектрометрии при измерениях с использованием традиционной схемы нельзя применять обычные спектральные источники излучения, имеющие широкие контуры излучения спектральных линий. Поэтому в ме-

тоде атомно-абсорбционного анализа в первую очередь нашли применение специальные селективные источники линейчатого спектра, удовлетворяющие двум условиям А. Уолша одновременно: чаще всего это лампы с полым катодом и высокочастотные безэлектродные лампы.

При реализации традиционной схемы измерения, когда электромагнитное излучение от селективного источника света, проходящее через слой атомных паров, близко к монохроматическому, то измеряемая величина коэффициента поглощения света будет пропорциональна концентрации атомов в поглощающем слое. С использованием подобной принципиальной схемы ведется непосредственное измерение коэффициента поглощения в центре аналитической линии. Это резко упрощает методику определений и расчет результатов анализа, так как коэффициент поглощения только в этом случае прямо пропорционален концентрации атомов в поглощающем слое независимо от того, какими причинами обусловлена форма контура спектральной линии.

Атомное поглощение света (рис. 64) также характеризуется экспоненциальным законом убывания интенсивности света в зависимости от длины слоя поглощения l :

$$I = I_0 \exp(-k_\nu l), \quad (35)$$

где I , I_0 – интенсивность прошедшего и падающего на слой атомов света с определенной резонансной частотой. Согласно квантовой теории, количество энергии, поглощаемое тонким слоем вещества из проходящего через него светового потока, пропорционально числу актов поглощения в интервале частот $\Delta\nu$ или на частоте ν_0 . Удобнее в практических измерениях регистрировать поглощение на одной частоте ν_0 в виде относительной величины – абсорбции (абсорбционности, оптической плотности) A .

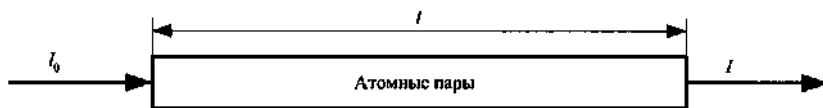


Рис. 64. Ослабление селективного потока излучения с частотой ν атомными парами:

I_0 и I – интенсивность падающего и прошедшего потока излучения,
 l – длина слоя поглощения

6.2. Устройство атомно-абсорбционного спектрометра

Для уменьшения влияния дрейфа интенсивности (нестабильности) селективного источника света используются современные двухлучевые приборы, в которых реализована двухлучевая схема переменного тока (рис. 65).

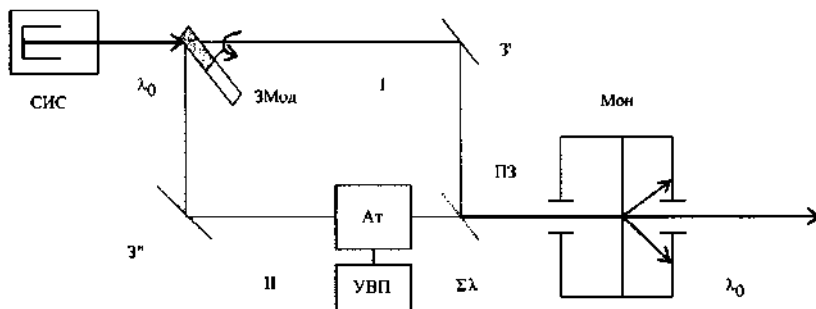


Рис. 65. Двухлучевая схема переменного тока:

I – луч сравнения; II – измерительный луч;

СИС – селективный источник света; ЗМод – модулятор с зеркальными лопастями; З' и З'' – поворотные зеркала; Ат – атомизатор;

ПЗ – полупрозрачное зеркало; Мон – монохроматор;

УВП – устройство ввода пробы

В данной схеме пучок света от селективного источника СИС попадает на зеркальные лопасти вращающегося модулятора ЗМод и делится (расщепляется) на два луча. Луч I с помощью зеркальной оптической системы пропускается мимо атомизатора Ат прямо на вход монохроматора Мон. Это сравнительный луч света, с помощью которого можно провести измерение опорного (сравнительного) сигнала I_0 . В другой момент времени, после поворота модулятора ЗМод при вращении на некоторый угол, свет от селективного источника СИС с помощью зеркальной системы проходит уже через атомизатор и попадает на вход монохроматора. Это рабочий луч света II, испытывающий поглощение в атомизаторе на резонансной длине волны λ_0 определяемого элемента. Он позволяет провести измерение полезного сигнала I. Оба луча света далее с помощью полупрозрачного зеркала ПЗ совмещаются на одном оптическом пути через монохроматор Мон.

Соответствующие каждому лучу и характеризующиеся сдвигом по фазе выходные сигналы, полученные на фотоприемнике, разделяют, усиливают и сравнивают с помощью электронной системы обработки сигнала.

Следовательно, используя данную схему, можно измерять соотношение $I_0 \cdot I^{-1}$ с высокой частотой, соответствующей частоте модуляции 200–400 Гц.

При равенстве интенсивностей лучей I и II сигнал абсорбции равен нулю: $\lg(I \cdot I^{-1}) = \lg 1 = 0$. Если в ячейке атомизатора присутствуют атомы определяемого элемента, то происходит ослабление рабочего луча света II , возникает сигнал разбаланса, что и регистрируется прибором, фиксирующим сигнал поглощения. За малые промежутки времени между отдельными измерениями I и I_0 (т. е. I_I и I_{II}) дрейф интенсивности лампы и изменение чувствительности фотодетектора значительно измениться не могут. Следовательно, двухлучевая схема измерений сохраняет большую стабильность базовой (нулевой) линии измеряемого сигнала, чем однолучевая. В таких конструкциях спектрометров нет необходимости затрачивать большие усилия на обеспечение стабильности источника селективного излучения.

6.2.1. Источники света

Лампы с полым катодом

Чаще всего в качестве селективных источников света (резонансного излучения) в атомно-абсорбционном анализе используют лампы с полым катодом.

Цилиндрический баллон лампы I изготовлен из молибденового стекла и снабжен при работе в ультрафиолетовой области кварцевым или увиолевым окном 2 (рис. 66), хорошо пропускающим ультрафиолетовое излучение. Для ламп с длинноволновым резонансным излучением используют окна из боросиликатного стекла. Внутри баллона помещен катод 3 , имеющий форму полового цилиндра, иногда закрытого с одной стороны (стаканчик), с отверстием диаметром 2–6 мм, и анод 4 (W , Zr) – часто в виде кольца.

Материал анода одновременно играет роль активного поглотителя примесных газов (геттера). Диаметр отверстия катода

имеет большое значение, так как интенсивность лампы зависит от плотности тока в ней. Катод состоит из элемента, для определения которого предназначена лампа, или из сплава, электропроводящего соединения (карбиды), содержащих этот элемент. Обычно катод изготавливают из монолитного материала или прессованных порошков. К катоду и аноду приложено постоянное напряжение 300–600 В от стабилизированного источника питания.

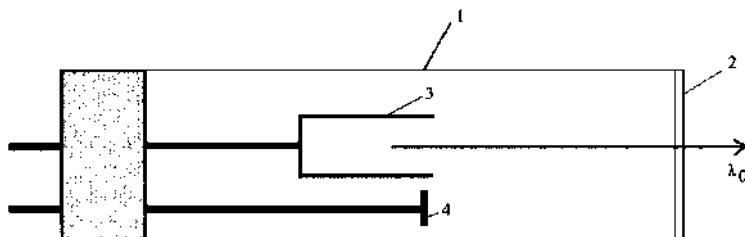


Рис. 66. Схематическое изображение лампы с полым катодом:
1 – баллон; 2 – окно для выхода излучения; 3 – катод; 4 – анод

Баллон заполнен неонам или аргоном при давлении $\sim 300\text{--}800$ Па (паскаль). Заполняющий газ должен быть монокатомным, чтобы устранить эмиссию молекулярного спектра.

Внутри полого катода возбуждается спектр газа наполнителя и элементов, которые были введены в материал катода.

Цилиндрическая конфигурация полого катода обеспечивает концентрирование излучения в ограниченной области лампы, что обеспечивает хорошие условия для фокусировки оптической системы прибора. Для большинства элементов в лампах с полым катодом возбуждается более чем одна спектральная линия.

Номинальный ток в лампе с полым катодом в непрерывном режиме горения составляет, в зависимости от конструкции лампы и материала катода, от 3 до 50 мА. В импульсном режиме, как правило, ток существенно выше и может достигать нескольких сотен миллиампер.

Лампы с полым катодом могут быть одно- и многоэлементными. У последних ламп катод выполнен из сплава или, чаще всего, из прессованных порошков нескольких элементов. Применять многоэлементные лампы выгодно для серийного анализа на группу элементов (3–4 элемента), так как в этом случае сокраща-

ется время на прогрев и юстировку лампы при переходе от измерения одного элемента к другому; одна лампа дешевле, чем несколько ламп.

Но многоэлементные лампы имеют следующие недостатки по сравнению с одноэлементными лампами:

- укороченный срок службы (обычно до 5000 мА·ч);
- уменьшенная интенсивность излучения;
- худшее соотношение сигнал/шум;
- возможны взаимные спектральные помехи от элементов,

введенных в катод лампы.

Последний фактор приводит к раннему и сильному искривлению градуировочных графиков, а также погрешностям определения при неправильном выборе ширины щели спектрального прибора. Некоторые комбинации элементов в многоэлементной лампе просто не могут быть использованы из-за наложения спектральных линий. Рекомендуемые приборные условия определения элементов для одно- и многоэлементных ламп (в первую очередь – ширина щели монохроматора) могут отличаться очень сильно между собой, и это нужно строго выполнять для получения лучших результатов анализа.

В конструкцию современных ламп с полым катодом вводится магнитный, электронный или штрих-кодовый опознаватель (кодированные лампы). Благодаря опознавателю автоматические атомно-абсорбционные спектрометры определяют принадлежность лампы к изучаемому элементу и производят практически полную настройку спектральной, атомизирующей и измерительной частей прибора на определение данного элемента (установка рекомендуемой длины волны, ширины щели монохроматора, номинального тока питания лампы, рекомендуемых операционных условий атомизации, напряжения питания на фотоэлектронном множителе).

Высокочастотные безэлектродные лампы

Лампы с полым катодом являются самыми стабильными источниками резонансных спектральных линий в атомно-абсорбционном анализе, но обладают следующими недостатками:

- сравнительно низкая интенсивность резонансного излучения;

- сложные спектры излучения, так как в тлеющем разряде кроме атомных линий возбуждаются линии ионизированных атомов;
- меньшая надежность ламп для легколетучих и легкоплавких элементов;
- высокая стоимость.

Цилиндрический или шаровой баллон лампы 2 (см. рис. 67) изготовлен из плавленого кварца или специального стекла. Внутрь баллона вводится инертный газ (Ar, He, Kr или Xe) при давлении в несколько сотен паскаль и определяемый элемент (несколько миллиграмм) 4 в легколетучей форме (элементарной или солевой). Давление паров вещества при температуре 200–400 °С определяет, в каком виде должен вводиться тот или иной элемент в лампу: непосредственно в виде металла или в виде летучих солей металла (обычно хлоридов или иодидов). Лампы, содержащие два элемента, могут успешно работать только тогда, когда эти элементы или их соединения имеют близкие давления паров при рабочей температуре лампы. Добавка инертного газа необходима для зажигания и поддержания разряда.

Лампа помещается внутри индуктора 5 (катушки индуктивности), соединенного с высокочастотным генератором с рабочей частотой от 27 до 2450 МГц. При подаче высокочастотного напряжения на лампу в ней зажигается безэлектродный разряд в инертном газе.

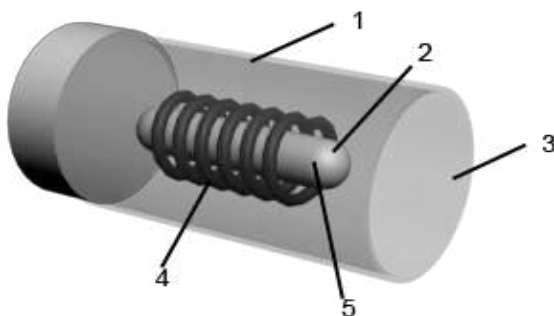


Рис. 67. Высокочастотная безэлектродная лампа:

1 – корпус лампы, 2 – кварцевый баллон; 3 – кварцевое окно для выхода излучения; 4 – определяемый элемент или его легколетучее соединение; 5 – индуктор высокочастотного генератора

Возбуждение разряда обусловлено передачей энергии из высокочастотного электромагнитного поля электронам внутри лампы. Под действием поля электроны ускоряются и, сталкиваясь с атомами газа-наполнителя, передают им свою энергию. При этом электроны теряют свою фазу движения и вновь под действием поля ускоряются до нового столкновения с атомами газа и передают им энергию. Атомы газа, приобретая энергию, возбуждаются и затем частично ионизируются. При ионизации увеличивается число электронов в газе, возрастает передача энергии от высокочастотного поля и возникает индукционный безэлектродный разряд. Поглощенная от высокочастотного генератора энергия, в конечном счете, расходуется на нагрев газа и оптическое излучение его частиц.

Под действием выделяющегося в разряде тепла соединение элемента-наполнителя испаряется и атомизируется. Атомы этого элемента также сталкиваются с ускоренными электронами в разряде, что приводит к возбуждению атомов и частичной их ионизации. В результате процессов возбуждения атомов и ионов возникает их спектр. В таком спектре присутствуют преимущественно атомные линии.

6.2.2. Пламя атомизации и горелки

В атомно-абсорбционных спектрометрах для создания пламени обычно используются горелки с предварительным смешением горючего, окислителя и аэрозоля пробы в распылительной камере или внутри горелки. Благодаря предварительному смешению топлива и окислителя получается более спокойное, высокостабильное ламинарное пламя, обычно используемое в качестве атомизирующей ячейки. Горелки ламинарного пламени хорошо комбинируются с различными типами распылительных камер.

Для обеспечения стабильного и безопасного режима горения пламени необходимо, чтобы скорость потока исходной газовой смеси через щель сопла горелки уравнивалась скоростью распространения фронта пламени (скоростью горения, скоростью распространения пламени). Это выполняется при условии, что на поверхности внутреннего конуса нормальные к поверхности составляющие скоростей потока газа и распространения фронта

горения смеси должны быть равны. Обычно это достигается, когда скорость протекания газовой смеси через щель горелки (измеряется на срезе сопла горелки) в 2–5 раз выше скорости распространения фронта горения пламени, характерной для данного состава газовой смеси. При меньшем соотношении возможен «проскок» пламени внутрь горелки, приводящий к взрыву газовой смеси в распылительной камере и ее разрушению. При большем – происходит «отрыв» пламени: пламя гаснет и взрывоопасная смесь поступает в помещение лаборатории, что также может, при наличии искры или другого пламени, привести к взрыву.

Для предотвращения подобных опасных ситуаций во всех современных приборах используются строго определенные давления и расход исходных газов, а автоматика надежно следит за установкой соответствующей горелки, скоростью и давлением подачи газов, возможным погасанием пламени (фотодатчик). При возникновении нештатной ситуации мгновенно прекращается подача горючего газа в распылительную камеру.

На практике в атомно-абсорбционном анализе чаще всего используют пламя предварительно смешанных газов: исходные компоненты пламени (окислитель + аэрозоль + горючий газ) смешиваются еще до горелки в распылительной камере и над горелкой появляется устойчивое высокостабильное (ламинарное) пламя, в котором происходит однородное сгорание топлива. При этом доля жидкого аэрозоля образца в общем потоке мала, что оказывает лишь незначительное влияние на характеристики пламени. Если объемное соотношение раствора образца и газов в пламени превышает критическую величину 1:5000, то происходит нарушение стабильности горения пламени.

Когда горючий газ (топливо), окислитель и аэрозоль анализируемого раствора смешиваются непосредственно в пламени в процессе их неорганизованного движения, то такое пламя называется турбулентным. Под турбулентным понимают вихревое движение газа, при котором частицы среды совершают неупорядоченные хаотические движения по сложным траекториям, а скорость, давление и плотность среды испытывают хаотические флуктуации.

Температура пламени зависит от теплового эффекта реакции горения применяемых исходных компонентов (топлива и окислителя) и их соотношения в горючей смеси, т. е. выделяемой в еди-

нице объема удельной энергии, и теплоемкости получаемых продуктов горения, определяющей расход энергии на нагрев и диссоциацию получаемых соединений.

Наиболее часто в атомно-абсорбционных и атомно-эмиссионных измерениях в качестве горючего газа (топлива) применяют ацетилен (C_2H_2). Гораздо реже используют пропан (C_3H_8) и смесь пропана с бутаном ($C_3H_8-C_4H_{10}$), т. е. сжиженный углеводородный газ. В качестве окислителя обычно используют воздух и динитрооксид (N_2O). Пламя, получаемое при сгорании смесей указанных окислителей и горючих газов, обеспечивает приемлемые температуры (см. табл. 6.1) для эффективной атомизации элементов, низкие скорости горения (это важно для безопасности эксплуатации и стабильности пламени) и вертикального перемещения газов пламени (это необходимо для увеличения времени пребывания атомов в объеме пламени, зондируемом пучком света).

Использование на практике пропан-бутановой смеси (бытовой газ, светильный газ) обуславливает изменение характеристик пламени (температура, скорость горения и др.) по мере выработки баллона.

Таблица 6.1

Температура и скорость горения некоторых типов пламени

Топливо (горючий газ)	Окислитель	Диапазон температур при изменении стехиометрии пламени, °C	Максимальная скорость горения, см/с
Пропан	Воздух	1900–2000	43–45
Пропан	Кислород	2530	372
Пропан	Динитрооксид	2600–2630	250
Бутан	Воздух	1300–1900	
Ацетилен	Воздух	2100–2400	158–266
Ацетилен	Кислород	3050–3100	1100–2480
Ацетилен	Динитрооксид	2600–2800	285
Метилацетиленалленовая фракция (МАНФ)	Воздух	1530–2200	
Метилацетиленалленовая фракция (МАНФ)	Кислород	2930	470

Скорость распространения пламени (скорость горения) является очень важной его характеристикой. Если она превышает ~ 40 см/с, то возможен обратный проскок пламени в распылительную камеру, где смешиваются газы, взрыв и разрушение камеры. По этой причине, например, пламя ацетилен-кислород, обладающее очень высокой скоростью горения (см. табл. 6.1), никогда не используют с горелкой предварительного смешения газов.

Пламя ацетилен-воздух, обеспечивающее температурный диапазон 2100–2400 °С (см. табл. 6.1), используется в практике атомно-абсорбционного анализа наиболее широко. Это пламя стабильно, его стехиометрию можно регулировать в широких пределах: от сильно окислительного (с большим избытком воздуха) до сильно восстановительного (с избытком ацетилена). Окислительное пламя имеет голубой цвет и характеризуется более высокой температурой («горячее пламя»). Восстановительное пламя имеет желтоватый цвет, характеризуется меньшей температурой и большей вероятностью проявления химических помех.

Пламя ацетилен-воздух обеспечивает высокую степень атомизации более 30 элементов. Его рекомендуется применять для атомно-абсорбционных определений элементов, не образующих трудно разложимых (термостойких) оксидов.

Для определения трудноатомизируемых элементов используют высокотемпературное (см. табл. 6.1) пламя ацетилен-динитрооксид. Это пламя имеет высокую пропускаемость (прозрачность) во всем диапазоне необходимых длин волн (190–850 нм), но сильную собственную эмиссию.

Пламя ацетилен-воздух и ацетилен-динитрооксид взаимно дополняют друг друга и позволяют определять методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии более 60 элементов.

Самым критическим параметром в горелках является площадь поперечного сечения выходной щели, так как она определяет линейную скорость выхода газов. Как уже говорилось выше, скорость выхода газов из отверстия горелки должна уравниваться скоростью распространения фронта горения пламени. Скорость горения у каждого пламени индивидуальна. Она зависит от рода горючей смеси и ее состава.

Скорость горения наиболее высока среди обычно применяемых в атомно-абсорбционном анализе типов пламени, у пламени

ацетилен–динитрооксид и минимальна – у пламени (пропан–бутан) –воздух. Поэтому каждое пламя должно использоваться со своей горелкой, имеющей индивидуальную площадь поперечного сечения выходной щели. Если в горелке для пламени (пропан–бутан) – воздух зажечь пламя ацетилен–воздух или ацетилен–динитрооксид, то произойдет взрыв, так как фронт горения пламени проскочит внутрь горелки в распылительную камеру, где происходит смешение газов. Чтобы этого не произошло, горелки снабжают специальным ключом-опознавателем (механическим, магнитным или электронным). Ключ не позволяет зажечь пламя с взрывоопасной для данной горючей смеси горелкой.

С целью получения максимальной чувствительности измерений луч света от селективного источника света должен проходить строго над щелью горелки на определенной высоте. Пропускание света внутри пламени, но вдоль его боковой поверхности или в верхней части факела пламени, приводит к появлению флуктуации абсорбционного сигнала и ухудшению пределов обнаружения.

Высокотемпературное пламя ацетилен–динитрооксид в восстановительном режиме горения, когда в пламени образуется много конденсированного углерода, вызывает нагрев частиц углерода и их свечение, в том числе и в ультрафиолетовом диапазоне. Этот свет неблагоприятно воздействует на сетчатку глаз. Для защиты глаз необходимо смотреть на пламя, особенно в районе внутреннего конуса, только через защитное стекло, имеющееся на отсеке атолизатора прибора.

Вместо пламенного атолизатора, для перевода молекул в атомарное состояние возможно применение непламенного атолизатора – графитовой кюветы, нагреваемой электрическим током.

С помощью электротермической атомизации принципиально возможно проведение анализа жидкостей, эмульсий, суспензий и некоторых твердых проб. Но способ преимущественно применяется для определения примесного состава растворов. При этом расходуется малый объем образца для анализа. В общем случае используются микродозировки пробы объемом 5–50 мкл на одно определение, в то время как пламенная атомизация требует 2–5 мл.

Относительный предел обнаружения элементов (масс. %, мкг/л) в графитовой кювете при малом расходе пробы (5–10 мкл)

меньше на два порядка и более по сравнению с пламенным вариантом атомизации. Абсолютный предел обнаружения элементов достигает 10^{-15} – 10^{-12} г.

Электротермическую атомизацию применяют тогда, когда при пламенной атомизации нельзя понизить пределы обнаружения элементов. Однако способ электротермической атомизации практически не используется в нефтегазовой отрасли, поэтому детально рассматриваться здесь не будет.

6.2.3. Распылители и распылительные камеры

Чаще всего в атомно-абсорбционной спектроскопии анализируют растворы. В пламенном варианте метода для ввода пробы первоначально осуществляют превращение анализируемого раствора в жидкий аэрозоль (распыление или диспергирование раствора) потоком окислителя. Здесь под жидким аэрозолем понимается дисперсная система с газовой дисперсионной средой и жидкой дисперсной фазой. Для диспергирования жидкостей в газовых средах применяют различные распылители. Затем для анализа отбирают самый мелкодисперсный аэрозоль, смешивают с горючим газом и вводят полученную смесь в горелку. Все эти функции выполняет распылительная камера.

Наибольшее применение в пламенной атомной абсорбции находят пневматические распылители концентрического и углового (углового) типа с подачей раствора за счет самовсасывания. Это объясняется простотой и надежностью их работы, особенно при анализе водных растворов. В таких устройствах для распыления жидкостей применяют сжатый газ (обычно это окислитель). При этом раствор подается в распылитель из контейнера (сосуда, емкости) для проб через гибкий капилляр. Распылитель позволяет получить аэрозоль жидкость–газ с мелкими частицами жидких капель (туман) различного размера.

Газ-носитель (окислитель) в форме тангенциального высокоскоростного потока выходит с большой скоростью, превышающей скорость звука, через кольцевую щель между соплом распылителя 4 и кончиком капилляра 2, соединенного гибкой тонкой пластмассовой трубкой с контейнером (емкостью) 1, где размещается анализируемый раствор (рис. 68). При этом у кончика ка-

пилляра создается пониженное давление. В результате этого разрежения раствор из емкости самовсасывается в капилляр (эффект Вентури). Столбик вытягиваемой из капилляра жидкости окружен тангенциальным газовым потоком. Под действием разности скоростей обеих фаз (газообразной и жидкой) происходит распад столбика (струи) жидкости на выходе из капилляра, т.е. дробление струи жидкости потоком газа, что приводит к образованию мелкодисперсного аэрозоля распыляемой жидкости. Таким образом, распыление жидкости происходит под действием кинетической энергии газа.

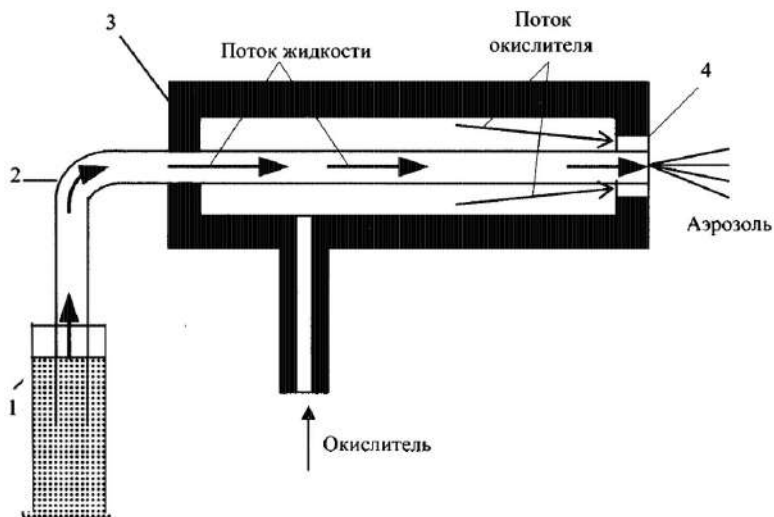


Рис. 68. Конструкция концентрического распылителя:

- 1 – емкость с анализируемым раствором, 2 – капилляр,
3 – корпус распылителя, 4 – сопло

Обычно распылители для атомно-абсорбционных приборов бывают сменными и закрепляются в крышке (она также может быть сменной) распылительной камеры. Таким образом, осуществляется стыковка распылителя и распылительной камеры, которая служит одновременно для отбора фракций аэрозоля с минимальным размером частиц, а также для смешивания полученного аэрозоля с окислителем и горючим газом перед их поступлением в горелку (рис. 69).

Скорость выходящего из сопла распылителя потока газа высока и резко уменьшается в распылительной камере. Поэтому распыляемый в камере первичный аэрозоль начинает осаждаться за счет сил гравитации. При пролете пространства распылительной камеры крупные капли, обладающие большой инерционностью, в первую очередь успевают осесть на дно и стенки камеры и их собирают в дренажную трубку и сосуд для сбора отработанных растворов (слив). Мелкие аэрозольные частицы (обычно диаметром менее 5–10 мкм) смешанным потоком окислителя и горючего газа доставляются в пламя.

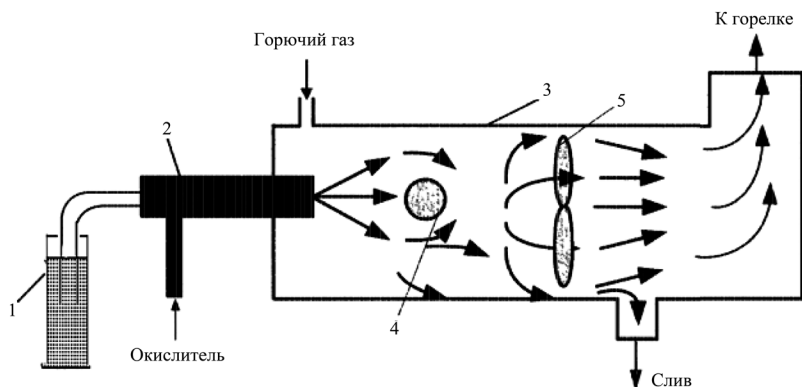


Рис. 69. Схема получения и введения аэрозоля в пламя с использованием распылителя 2 и распылительной камеры 3
(1 – емкость для проб, 4 – импактор, 5 – спойлер)

Распылительные камеры изготавливают из химически устойчивых материалов: стекла, пластмасс или металла, полностью покрытого пластмассой. С целью улучшения отделения крупных частиц аэрозоля в распылительной камере по ходу движения аэрозоля устанавливают препятствие для прохода крупного аэрозоля: вращающуюся отражательную турбинку с лопастями (крыльчатку) или неподвижную преграду – спойлер.

Для повышения эффективности распыления аналита можно успешно использовать собственный момент движения капель аэрозоля. Для этого в распылительной камере, непосредственно перед выходящей с большой скоростью из распылителя струей первичного аэрозоля, устанавливают шарик или диск (см. рис. 69).

Такое устройство называется импактор. Ударяясь об импактор, капли из струи аэрозоля, скорость которых близка к звуковой, дробятся на более мелкие частички. Этот прием получения вторичного аэрозоля за счет дополнительного уменьшения диаметра первичного аэрозоля улучшает (снижает) предел обнаружения элементов практически в 1,5–2,0 раза. Материал импактора, работающего в жестких условиях совместного корродирующего воздействия растворов проб и окислителя, должен обладать высокой химической стойкостью. Обычно импактор изготавливают из кварца или кислотоупорных пластмасс.

6.2.4. Осветительная оптика

Осветительная оптика обеспечивает прохождение излучения от источника света через поглощающий слой атомов в атомизаторе к входной щели монохроматора. Монохроматор служит для выделения узкого спектрального интервала с длиной волны резонансной аналитической линии. Выделяемый интервал можно непрерывно перемещать по спектру или наблюдать одновременно различные участки спектра (в зависимости от конструкции оптической системы).

Для выделения участка спектра, содержащего только необходимую атомную линию (в случае эмиссионной фотометрии пламени для некоторых элементов измеряют интенсивность молекулярных полос), в атомно-абсорбционных приборах обычно применяют монохроматоры (рис. 70). Это спектральные приборы, содержащие входную и выходную щели, фокусирующую оптику и диспергирующий элемент. Монохроматор разлагает (диспергирует) полихроматический свет по различным длинам волн и выделяет только узкий участок спектра (одну спектральную линию). При этом должно происходить ее отделение от близлежащих атомных и ионных линий селективного источника света, а также атомных линий и молекулярных полос, излучаемых атомизатором.

Диспергирование спектра в монохроматорах атомно-абсорбционных приборов осуществляется сейчас обычно с помощью отражательных дифракционных решеток. Дифракционные монохроматоры обеспечивают хорошее разрешение спектральных линий и высокую светосилу в широких спектральных областях.

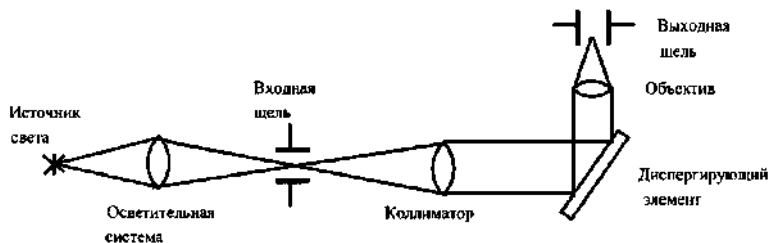


Рис. 70. Принципиальная оптическая схема монохроматора

Излучение, прошедшее через входную щель монохроматора, расположенную в фокальной плоскости оптической системы монохроматора, направляют на диспергирующий элемент посредством коллиматора (линза или зеркало) (см. рис. 70). Диспергированное излучение с помощью соответствующих линз или зеркал (камерный объектив) фокусируется на выходной щели монохроматора. На практике коллиматор и фокусирующая оптика часто имеют одинаковое фокусное расстояние и могут быть объединены в одном оптическом элементе.

В современных атомно-абсорбционных спектрометрах, у которых осуществляется автоматическая настройка на длину волны, процесс установки на заданную длину волны производится программно с помощью шагового двигателя.

Двигатель, поворачивая дифракционную решетку, выполняет определенное число строго фиксированных (запрограммированных) шагов относительно определенной точки отсчета. Резкие изменения напряжения сети или сильные сетевые помехи в момент запуска спектрометра, когда запоминается точка отсчета шагового двигателя, ведут к сбою длины волны.

Для предотвращения этого нежелательного эффекта атомно-абсорбционный прибор и компьютер должны быть обязательно запитаны через электронный стабилизатор напряжения (бесперебойный источник питания).

Превращение светового излучения узкого спектрального интервала, выделенного монохроматором или полихроматором в электрический сигнал, осуществляют в настоящее время в основном с помощью различного типа конструкций переноса заряда: фотоэлектронных умножителей (ФЭУ), твердотельных полупро-

водниковых детекторов (ППД) с зарядовой связью (CCD) и переносом заряда (CID).

Фоновое поглощение селективного луча света, зондирующего аналитический объем в атомно-абсорбционном анализе, является наиболее мощной мультипликативной спектральной помехой и возникает по следующим причинам:

- широкополосное (неселективное) рассеяние света неиспавшими частицами пробы;
- широкополосное поглощение света газообразными молекулами;
- селективное поглощение света другими спектральными линиями определяемого элемента в пределах полосы пропускания монохроматора;
- селективное поглощение света накладыающимися на аналитическую линиями абсорбции других элементов, содержащихся в пробе.

В основе способа коррекции фонового поглощения света с использованием дополнительных ламп с непрерывным спектром лежит то обстоятельство, что спектральная полоса пропускания монохроматора значительно шире любой используемой для аналитических определений резонансной спектральной линии. Действительно, селективные источники света, применяемые в атомно-абсорбционной спектрометрии, имеют полуширину спектральной линии $<0,005$ нм. Полуширина линии поглощения в обычно используемых атомизаторах составляет – $0,01$ нм. А ширина полосы пропускания монохроматора обычно находится в диапазоне $0,2$ – $2,0$ нм.

Элементами системы коррекции фонового поглощения света в этом случае являются дополнительный источник непрерывного спектра (обычно это дейтериевая лампа, т. е. наполненная газообразным дейтерием – D_2 или смесью дейтерия с водородом), модулятор (обтюратор) и соответствующая измененная электронная схема регистрации сигналов, учитывающая синхронизацию прохождения излучения последовательно от двух спектральных источников (рис. 71). Через атомизатор с помощью модулятора поочередно пропускают излучение от селективного источника света СИС и лампы со сплошным (непрерывным) спектром ЛСС.

При использовании корректора фонового (неселективного) поглощения с источником непрерывного спектра необходимо следить за тем, чтобы пучки селективного излучения и излучения непрерывного спектра проходили через одну и ту же геометрическую область атомизатора, и при этом их начальная интенсивность была бы приблизительно одинаковой (различие интенсивностей не должно превышать ± 10 отн. %).

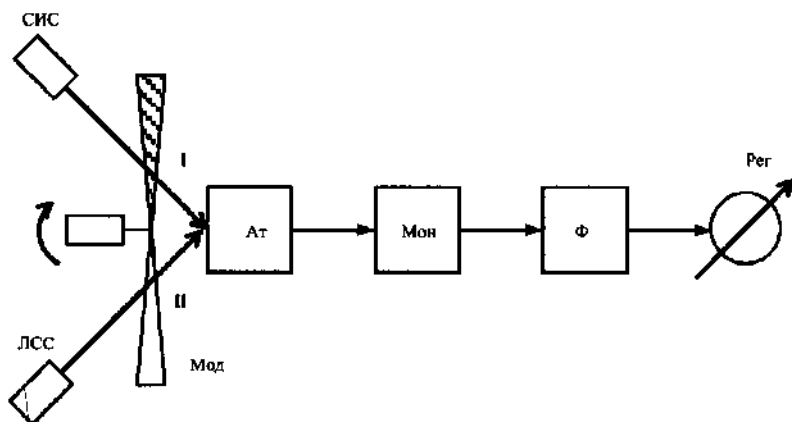


Рис. 71. Схема использования источника со сплошным (непрерывным) спектром для коррекции неселективного поглощения:

I – луч селективного источника света (СИС); II – луч источника сплошного (непрерывного) спектра (ЛСС); Мод – модулятор;
Ат – атомизатор; Мон – монохроматор; Ф – фотоприемник;
Рег – регистрирующая электроника

Для большинства элементов при компенсации фонового поглощения в области длин волн 190–340 нм (иногда – до 430 нм) используют дейтериевые или, гораздо реже, водородные лампы, излучающие яркий непрерывный спектр в ультрафиолетовом диапазоне (190–430 нм). Однако интенсивность этих ламп в области более 320–350 нм очень низка. Поэтому в некоторых атомно-абсорбционных спектрофотометрах высокого класса для диапазона 340–852 нм применяют другой дополнительный источник непрерывного спектра – вольфрамовую галогенную лампу. Но чаще всего здесь фоновое поглощение света незначительно и его коррекции не требуется.

6.3. Определение металлов в газах и нефтепродуктах методом ААС

6.3.1. Определение ртути в газах

Добываемый в некоторых регионах газ содержит ртуть в значительных концентрациях (в зависимости от геологических особенностей).

К настоящему времени в России с разной степенью детально-сти изучено 42 объекта; содержания ртути в нефтях изменяются от 3×10^{-3} до 6,9 мг/кг. Среднее содержание принято в 0,30 мг/кг.

Пределы содержания ртути в природных углеводородных газах месторождений России: 5×10^{-8} – 7×10^{-5} г/м³ (среднее – $2,4 \times 10^{-6}$), а в попутных газах: 7×10^{-8} – $1,4 \times 10^{-5}$ г/м³ (среднее – $3,4 \times 10^{-6}$).

Паяные алюминиевые пластинчато-ребристые теплообменники широко используются в процессах сепарации газа, включая производство СПГ, выделения ШФЛУ, азота и олефинов. В ситуациях, когда ртуть – следовый компонент газа или жидкого сырья, происходит конденсация жидких и твердых осадков ртути в теплообменниках. Ртуть в жидкой фазе приводит, при некоторых условиях, к охрупчиванию металла, восприимчивого к амальгамной коррозии. Загрязненные ртутью алюминиевые теплообменники требуют тщательного анализа и количественной оценки рисков для обеспечения безопасной эксплуатации, ремонта или замены.

Ртуть и ее соединения являются одними из самых опасных токсичных веществ, способных к накоплению в живых организмах. Поэтому необходим высокочувствительный и точный контроль ртутных загрязнений в природных, промышленных и бытовых объектах.

Атомизация способом «холодного пара»

Основные недостатки пламенного атомно-абсорбционного анализа (низкая эффективность распыления, низкая концентрация атомных паров в пламени, малое время пребывания атомов в аналитической зоне) не обеспечивают необходимых для практики пределов обнаружения ртути.

Наиболее успешным для высокочувствительного определения ртути является способ «холодного пара», обеспечивающий, в со-

четании с методами атомно-абсорбционной и атомно-флуоресцентной спектрометрии, а также атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой очень низкие пределы обнаружения (10^{-12} – 10^{-6} г – для различных вариантов реализации методов), высокую сходимость, повторяемость и точность результатов анализа.

Использование данного способа основано на том, что при сравнительно низких температурах (даже комнатной) металлическая ртуть легко испаряется, имеет высокое давление пара и в газовой фазе находится в атомарном состоянии. Уникальная летучесть металлической ртути обусловлена ее низкой температурой парообразования (температура плавления составляет – $38,86^{\circ}\text{C}$, температура кипения – $356,66^{\circ}\text{C}$).

Ртуть легко восстанавливается до металла из различных соединений. Отмечается необычайно высокая для металлов растворимость металлической ртути в воде и других растворителях. Поэтому при восстановлении в растворе может образовываться пересыщенный раствор элементарной ртути. Верхняя граница определяемых содержаний ртути способом «холодного пара» зависит от растворимости элементарной ртути и для воды составляет $5,85$ мкг/мл.

Высокая энергия ионизации атомов ртути ($E_{\text{ion}}(\text{Hg}) = 10,43$ эВ) обуславливает их пребывание при низких температурах в основном энергетическом состоянии, что позволяет легко реализовать в этих условиях атомно-абсорбционное и атомно-флуоресцентное измерение содержания ртути.

Способ отличает простота методик выполнения анализа и используемой аппаратуры. Определение ртути в пробах способом «холодного пара» проводят на специализированных ртутных анализаторах или на любых атомно-абсорбционных спектрофотометрах с использованием соответствующей специальной измерительной ячейки (кюветы), имеющей, чаще всего Т-образную форму. Измерение атомного поглощения ртути проводят обычно на длине волны резонансной линии $253,6$ нм. Гораздо более чувствительная (примерно в 30–50 раз) линия $\text{Hg I } 184,9$ нм лежит вне обычного спектрального диапазона приборов и применяется только в отдельных установках (специальный вакуумный или заполненный аргоном монохроматор; продувка чистым аргоном

для очистки всей газовой системы анализатора от кислорода, молекулы которого поглощают световое излучение в области вакуумного ультрафиолета). В качестве селективного источника излучения ртути используют безэлектродные высокочастотные лампы, обеспечивающие высокую чувствительность измерений и низкие пределы обнаружения, имеющие достаточно длительный срок службы.

Техника «холодного пара» реализуется также и на атомно-абсорбционных приборах высокого разрешения с непрерывным источником спектров.

Для определения ртути используют два основных подхода, различающиеся способом перевода ртути в газообразное атомарное состояние: химический и термический.

Химическая атомизация ртути

Атомизация ртути способом «холодного пара», получаемого за счет химического восстановления ртути из растворенного состояния. Данный подход заключается в том, что атомарную ртуть получают непосредственно в анализируемом растворе.

Способ прямо используется для анализа жидкостей, а твердую пробу первоначально растворяют с использованием подходящих реагентов.

Раствор пробы или ртутьсодержащую жидкость обрабатывают окислителем для перевода всех форм ртути в состояние Hg (II). В качестве окислителя чаще всего используют KMnO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, HNO_3 , H_2SO_4 .

Подготовленную таким образом пробу переносят в колбу-реактор (барботер) и добавляют восстановитель (рис. 72). При этом ионы ртути восстанавливаются до летучих свободных атомов металла Hg^0 , находящихся в основном состоянии.

Одновременно с помощью потока инертного газа или даже воздуха, барботируемых с помощью циркуляционного насоса через анализируемый раствор, атомарную ртуть переводят из раствора в газовую фазу и тем самым полностью отделяют от матрицы пробы. Затем пары ртути и сопутствующие выделения из раствора пробы (пары воды и водный аэрозоль, пена, водород и др.) потоком газа-носителя прогоняют через газожидкостный сепаратор, где происходит разделение газообразной и жидкой фаз.

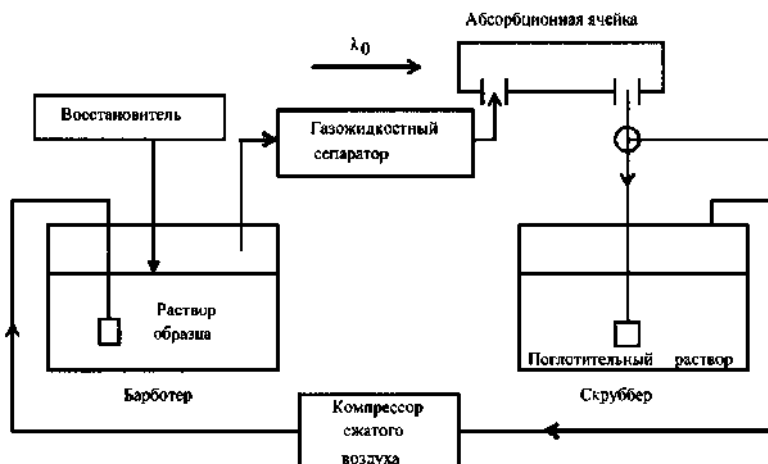


Рис. 72. Схема простейшей установки замкнутого типа для определения ртути способом «холодного пара»

После этого газообразная фаза поступает в специальную длинную (15–20 см) абсорбционную ячейку, имеющую кварцевые окна и установленную на оптической оси спектрометра вместо пламени или графитовой печи. Через ячейку пропускается излучение от высокочастотной безэлектродной ртутной лампы, что позволяет проводить селективное измерение абсорбционного сигнала ртути. Измерительная ячейка при этом может использоваться без какого-либо подогрева. В некоторых конструкциях для увеличения оптического пути и повышения чувствительности измерений используют ячейки длиной до 80–120 см.

Поскольку используется замкнутая система (см. рис. 72), то через несколько десятков секунд после начала реакции в ней устанавливается равновесная концентрация паров ртути и ее атомное поглощение достигает максимального значения. Это значение и фиксируется как аналитический сигнал. После окончания измерения пары ртути улавливают поглотительным раствором.

Если в измерениях используется система «холодного пара» с незамкнутой системой коммуникаций, то регистрируется импульсный сигнал атомарного поглощения ртути.

Большим достоинством данного способа получения атомных паров ртути является высокоэффективное использование раствора пробы, близкое к 100 %: во время реакции восстановления вся ртуть из всего объема раствора, дозированного в реакционный сосуд, одновременно переходит в газовую фазу. Это существенно повышает чувствительность измерений, по сравнению с методом пламенной атомизации при его малоэффективном вводе растворов проб. Кроме того, поскольку измерительная абсорбционная ячейка не имеет нагрева, то отсутствует физическое расширение газовой фазы. Это дополнительно повышает концентрацию атомов ртути и их время пребывания в ячейке, что также способствует повышению чувствительности определений.

Способ «холодного пара» достаточно прост, чувствителен, экспрессен и, в зависимости от приборного оснащения, может быть реализован как с помощью специальных ртутных анализаторов, так и приставок к атомно-абсорбционным и атомно-флуоресцентным спектрофотометрам, атомно-эмиссионным и масс-спектрометрам с индуктивно связанной плазмой, хроматографам и хромато-масс-спектрометрам.

Термическая атомизация ртути

При реализации второго подхода определения ртути пробу в жидком, порошкообразном или компактном состоянии по определенной температурно-временной программе нагревают до температуры 500–1200⁰С в специальном устройстве. Выделяющиеся пары атомарной ртути потоком инертного газа направляют в измерительную абсорбционную ячейку, не имеющую подогрева, и определяют атомное поглощение ртути (рис. 73).

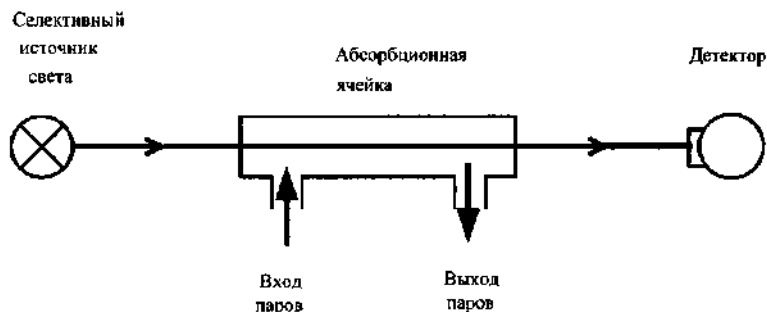


Рис. 73. Оптическая схема простейшего ртутного анализатора

Конечно, это является способом низкотемпературного термического выделения и атомизации ртути из конденсированных проб. Но поскольку при доставке выделившихся паров ртути в ячейку происходит их охлаждение, то измерение атомной абсорбции вновь осуществляется с использованием способа «холодного пара».

Для устранения неселективного поглощения пропускают продукты высокотемпературного пиролиза через специальные фильтры, осушители или конденсаторы.

Для анализа используют небольшие навески проб – сотни миллиграмм. С целью резкого повышения чувствительности определения ртути производят концентрирование ее паров, чаще всего амальгамированием (рис. 74).

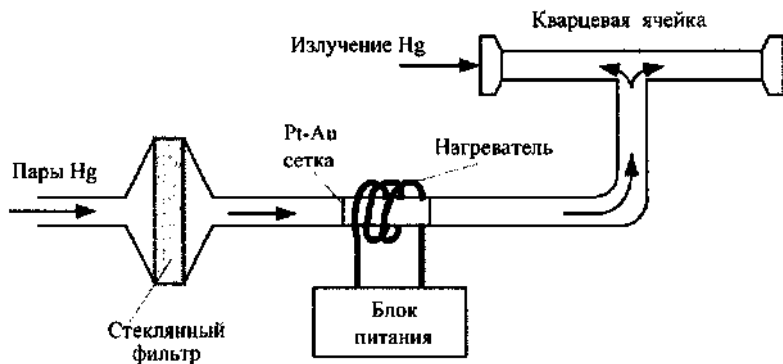


Рис. 74. Схема аппаратуры для концентрирования ртути амальгамированием

В этом случае выделяемые из пробы пары ртути в течение нескольких минут (определяется концентрацией ртути в пробе, объемом раствора или навеской пробы, эффективностью поглотителя) накапливаются на поглотителе (сорбенте). Затем всю накопленную ртуть за короткий промежуток времени (5–10 с) десорбируют с поглотителя импульсным нагревом его до 600–800 $^{\circ}\text{C}$, направляют в измерительную ячейку и определяют концентрацию ртути по пиковому сигналу поглощения. В некоторых приборах для скоростного повышения температуры поглотителя используется инфракрасный нагрев.

В качестве сорбентов обычно применяют благородные металлы (Ag, Au, Pd, Pt и их сплавы), легко образующие с ртутью сплавы (интерметаллиды) – амальгамы. С использованием золота сорбируются все формы ртути, включая металлоорганические. При нагревании амальгам ртуть испаряется, причем из амальгам металлов с высокой температурой кипения ртуть можно удалить нагреванием практически полностью. Такой вариант концентрирования используется для накопления ртутных паров из воздуха и газов, из растворов и вод после восстановления ртути, из твердых проб (почва, растения, пищевые продукты, горные породы и др.) после термического испарения.

Сорбенты используются в виде различных изделий: тонких нитей или жгутов проволоки, намотанных на нагреваемую электрическим током нихромовую проволоку или спираль; сеток или пленок, нанесенных на нагреваемый инертный материал (кварц, песок, асбест и др.). Такие сорбенты обладают большой площадью активной поверхности и достаточно малой инерционностью: нагрев сорбента до 600–800⁰С происходит за 2 с и столько же времени требуется для его охлаждения и восстановления сорбционных свойств.

При реализации амальгамирования предел обнаружения ртути понижается до 0,1 нг/л. Считается, что предел обнаружения ртути в установках с концентрированием амальгамированием ограничен чистотой применяемых химических реактивов.

Методики определения ртути в газах

В настоящее время задача быстрого, селективного и высокочувствительного определения общего содержания ртути в различных объектах решается чаще всего атомно-абсорбционным методом в варианте «холодного пара». Метод атомно-абсорбционной спектроскопии рекомендован как унифицированный при определении ртути в системе Европейского мониторинга. Разработаны ГОСТы и унифицированные методики для определения ртути в различных объектах этим методом. Однако действующий в настоящее время ГОСТ 28726-90 «Газы горючие природные. Метод определения ртути» не обеспечивает необходимого предела обнаружения ртути в природном газе, используемом на установках СПГ. Данный ГОСТ был разработан для контроля уровня ртути в газах с точки зрения предельно допустимых концентраций и вы-

сокой токсичности ее соединений, способности к накоплению живыми организмами.

Данный стандарт устанавливает метод определения общего содержания ртути от 0,002 до 10,0 мг/м³, объемная доля сероводорода в которых менее 0,01%.

Метод заключается в абсорбции ртути из газа сернокислотным раствором марганцовокислого калия, восстановлении ионов ртути раствором хлорида олова (II) до элементарной ртути и отдувом ее из раствора потоком воздуха (азота) в газовую кювету атомно-абсорбционного спектрометра и измерении поглощения резонансной линии ртути с регистрацией пика на компьютере.

Для определения содержания ртути в пределах диапазона от 0,1 мкг/м³ до 5000 мкг/м³ в природном газе применяется ISO 6978-1:2003 «Газ природный. Определение содержания ртути. Часть 1. Отбор проб ртути посредством химической адсорбции йода».

Данный метод применим к объемам образцового газа, содержащим менее чем 20 мг сульфида водорода (абсолютное содержание) и менее чем общее количество конденсата жидкого углеводорода 10 г/м³ при условиях отбора образцов. Полученная ртуть определяется измерением абсорбции атомарной ртути при 253,7 нм.

Для определения ртути используется также и методика с амальгамированием по ISO 6978-2:2003 «Газ природный. Определение содержания ртути. Часть 2. Отбор проб ртути посредством смешивания с золотым/платиновым сплавом».

Сущность метода определения содержания общей ртути качества трубопроводного природного газа с использованием метода осаждения на золотом/платиновом (Au/Pt) сплаве. Этот метод применяется для отбора проб сырья и природного газа при отсутствии конденсации углеводородов. При атмосферном давлении этот метод предназначен для определения содержания ртути в диапазоне 0,01 мкг/м³ – 100 мкг/м³ образцов природного газа. При более высоких давлениях (до 8 МПа), это метод предназначен для определения содержания ртути в диапазоне 0,001 мкг/м³ – 1 мкг/м³. Собранная ртуть определяется путем измерения поглощения паров ртути при длине волны 253,7 нм.

Помимо указанных методов для измерения ртути в газе применим также аналогичный метод ASTM D5954 – 98(2006) Стандартный метод испытаний для отбора проб и измерения ртути в природном газе методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

6.3.2. Определение свинца в бензинах

Определение металлов в топливах и смазочных материалах позволяет контролировать качество нефтепродуктов, техническое состояние механизмов – топливной аппаратуры, цилиндропоршневой группы в поршневых двигателях, лопаток в газовых турбинах и т.п., прогнозирует аварийный износ механизмов и выброс токсичных элементов в окружающую среду.

Алкилсвинцовые топливные присадки ранее использовались как недорогие антидетонаторы для бензина. Однако их вредное влияние на здоровье привело к тому, что на многих рынках перестали использовать этилированный бензин.

Для определения следовых количеств свинца в неэтилированных бензинах применяют ГОСТ Р 51942-2010 «Бензины. Определение свинца методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Стандарт устанавливает определение общего содержания свинца в диапазоне концентраций от 2,5 до 25 мг/дм³ в бензине любого состава независимо от типа алкилата свинца методом атомно-абсорбционной спектрометрии».

Пробу бензина разбавляют метилизобутилкетон (МИБК) и стабилизируют компоненты алкилсвинца с использованием реакции четвертичного аммония с йодом и солью. Содержание свинца в пробе определяют методом атомно-абсорбционной пламенной спектрометрии при длине волны 283,3 нм, используя стандарты, приготовленные из хлорида свинца класса х.ч. При применении такой обработки все алкильные производные свинца дают идентичный сигнал.

Данный стандарт идентичен стандарту ASTM D 3237—12 «Стандартный метод определения свинца в бензине с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии».

Еще одним стандартизованным методом определения концентрации свинца в диапазоне от 2,5 до 10,0 мг/дм³ независимо от типа алкилата свинца является ГОСТ Р ЕН 237-2008 «Нефтепро-

дукты жидкие. Определение малых концентраций свинца методом атомно-абсорбционной спектроскопии в бензине, который идентичен региональному стандарту EN 237:2004 «Нефтепродукты жидкие. Бензин. Определение низких концентраций свинца методом атомно-абсорбционной спектроскопии».

Пробу бензина разбавляют по объему метилизобутилкетонем в десять раз, обрабатывают йодом и впрыскивают в воздушно-ацетиленовое пламя атомно-абсорбционного спектрометра. Измеряют интенсивность поглощения при 217,0 нм и сравнивают с интенсивностью поглощения калибровочных растворов с известными концентрациями свинца.

Если спектрометр оказывается недостаточно стабильным для получения корректных результатов в области длины волны 217,0 нм, то для определения концентрации свинца в бензине в диапазоне от 3 до 10 мг/дм³ можно использовать альтернативный метод. Этот метод не зависит от типа алкилсвинца.

Различия альтернативного и основного методов заключаются в том, что пробу, разбавленную 1:1 по объему МИБК и обработанную йодом, впрыскивают в воздушно-ацетиленовое пламя атомно-абсорбционного спектрометра. На длине волны 283,3 нм измеряют интенсивность поглощения и сравнивают с интенсивностью поглощения калибровочных растворов с известными концентрациями свинца.

6.3.3. Определение марганца в бензинах

Метилциклопентадиенилтрикарбонил марганца (ММТ) – это соединение на основе марганца, поставляемое как топливная присадка, увеличивающая октановое число, для бензина и топливная присадка, улучшающая сгорание, для дизельного топлива. Продукты горения ММТ образуют отложения на внутренних деталях двигателя, таких как свечи зажигания, приводя к перебоем зажигания, нарушению работы двигателя и повышенным выбросам.

Определение общего содержания марганца, присутствующего в виде метилциклопентадиенилтрикарбонил марганца (ММТ) в диапазоне концентраций от 0,25 до 40 мг Мп/дм³ проводят по ГОСТ Р 51925-2011 «Бензины. Определение марганца методом атомно-абсорбционной спектроскопии».

Настоящий метод используют для реформулированного бензина, содержащего до 12% об, включительно метилтретбутилового эфира (МТБЭ) или до 10% об. этанола.

Образец бензина обрабатывают бромом и разбавляют метилизобутилкетонем. Концентрацию марганца в образце определяют атомно-абсорбционной спектрометрией с использованием ацетиленовоздушного пламени при 279,5 нм и стандартных растворов, приготовленных из стандартного марганецорганического соединения.

Метод ГОСТ Р 51925-2011 не может использоваться для продуктов глубокого крекинга, содержащих более 18% об олефинов. Настоящий метод испытания был разработан и опробован специально для определения ММТ в бензине в указанном диапазоне концентраций. Применение метода к другим пределам концентраций для определения ММТ в других веществах или для определения других соединений марганца в бензине не было опробовано.

Описанный стандарт идентичен стандарту ASTM D 3831-12 «Стандартный метод определения марганца в бензине методом атомно-абсорбционной спектроскопии».

6.3.4. Определение других металлов в продуктах нефтепереработки

Помимо описанных, существует также множество методик определения металлов в продуктах нефтегазопереработки и нефтехимии. Ниже приводится краткое описание некоторых из них.

Определение содержания мышьяка в прямогонном бензине методом атомно-абсорбционной спектрометрии с гидридной приставкой осуществляется по методике UOP 946-96.

Данный метод предназначен для определения общего содержания мышьяка в прямогонном бензине с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии с образованием гидридов (HG-AAS), которая является количественным методом измерения с точностью до 1 ppb или 1 нг/г (при испытаниях пробы массой 100 г).

Мышьяк экстрагируют из образца в 2 этапа 5%-ным раствором гипохлорита натрия, затем 70%-ной серной кислотой. Объ-

единенные экстракты обрабатывают азотной кислотой и перекисью водорода для разрушения органических веществ. Аликвоту полученного сернокислотного раствора, содержащего мышьяк, разводят и восстанавливают иодидом калия. Разбавленный и восстановленный раствор анализируют HG-AAS для определения содержания мышьяка.

ASTM D3605 – 00(2011) «Стандартный метод испытаний для следов металлов в газотурбинных топливах методом атомно-абсорбционной и пламенно-эмиссионной спектроскопии» устанавливает метод определения натрия, свинца, кальция и ванадия в газотурбинных топливах в диапазоне от 0,1 до 2,0 мг/л. Метод предназначен для анализа жирорастворимых металлов и не подходит для примесей водного происхождения в водомасляных смесях.

Образцы подготавливаются в соответствии с требованиями метода стандартных добавок, который позволяет избежать проблем, связанных с прямым анализом газотурбинных топлив, физические свойства которых значительно отличаются. Свинец и натрий анализируются методом атомной абсорбции с пламенем смеси воздух/ацетилен. Кальций и ванадий анализируются методом атомной абсорбции с пламенем смеси закись азота/ацетилен.

Стандарт ASTM D 6732 «Определение меди в реактивных топливах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с графитовой печью» устанавливает метод определения меди в реактивных топливах в интервале от 5 до 100 мкг/кг с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии с графитовой печью. Содержание меди более 100 мкг/кг можно определить разбавлением образца в керосине до указанного интервала концентраций меди.

Для определения массового процента бария от 0,005 до 1,0%, кальция и магния – от 0,002 до 0,3%, а также цинка – от 0,002 до 0,2% в смазочных маслах применяется ASTM D 4628 «Определение бария, кальция, магния и цинка в неиспользованных смазочных маслах методом атомно-абсорбционной спектроскопии».

Более высокие концентрации указанных веществ могут быть определены путем их соответствующего разведения. Более низкие концентрации бария, кальция, магния и цинка порядка 10 промилле могут также определяться данным методом, однако для этого необходимо согласование между покупателем и продавцом.

Смазочные масла, которые содержат присадки, уменьшающие вязкость масла, могут занижать результаты при калибровке с использованием эталонных растворов, в которые эти присадки не введены.

Образцы анализируются методом атомной абсорбции с пламенем смеси закись азота/ацетилен.

6.4. Определение металлов в катализаторах

Контроль элементного состава катализаторов необходим на разных стадиях их «жизни». Контролируется содержание и состав примесей в работающих катализаторах, т.к. они приводят к резкому снижению эффективности применения катализатора. Кроме того, контролируется количество полезных компонентов в отработанных катализаторах для их вторичной переработки.

Содержащиеся в сырье, в виде примесей, железо, медь, никель, ванадий и другие элементы переходят в катализатор и придают ему нежелательные свойства. Например, оксид железа (III) в катализаторе, особенно в присутствии окислов никеля, ванадия и меди, способствует реакциям более глубокого распада углеводородов, что ведет к усиленному коксообразованию и увеличению выхода газа, а в отдельных случаях даже к частичному разложению углеводородов на углерод и водород.

Катализаторы, содержащие драгоценные металлы (золото, серебро, металлы платиновой группы), обязательно поступают на переработку с извлечением ценных компонентов. К данной группе катализаторов относятся катализаторы риформинга, гидрирования, изомеризации и др. Катализаторы гидроочистки и гидрокрекинга содержат значительные количества таких металлов, как никель, кобальт, молибден, вольфрам, рекуперация которых с применением современных методов представляется рентабельной.

Атомно-абсорбционный анализ катализаторов является одним из методов анализа содержания металлов, например для определения содержания палладия на цеолитах в свежих катализаторах применяется ASTM D5153–10 «Стандартный метод определения палладия на молекулярных ситах в катализаторах методом атомной абсорбции».

Стандарт устанавливает метод определения палладия в свежих катализаторах из молекулярных сит, содержащих около 0,5% масс. палладия.

Образец обрабатывается смесью серной и плавиковой кислот. После растворения удаляется избыток плавиковой кислоты. Добавляются царская водка и хлорид лантана, раствор доводится до определенного объема. Концентрация палладия определяется методом атомно-абсорбционной спектроскопии с воздушно-ацетиленовым пламенем и коррекцией фона.

Определение никеля и ванадия в катализаторах, где их концентрация больше, чем 50 и 25 мг/кг, соответственно осуществляется ASTM D1977 – 03(2008) Стандартный метод определения никеля и ванадия в катализаторах каталитического крекинга путем разложения плавиковой и серной кислотой и атомного спектрального анализа.

Образец катализатора разлагается в смеси плавиковой и серной кислот. После полного испарения плавиковой кислоты и охлаждения сульфаты разбавляются до соответствующей концентрации для анализа методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

6.5. Определение металлов в атмосферном воздухе

Для определения веществ в воздухе используют различные химические и физико-химические методы. В качестве основного метода определения концентрации металлов в аэрозолях и осадках рекомендуется атомно-абсорбционная спектрофотометрия с пламенной и электротермической атомизацией пробы. Разработаны государственные и международные стандарты по атомно-абсорбционному определению элементов в воздухе.

При отборе проб воздуха необходимо учитывать, в какой физической форме находится определяемый элемент. В воздухе загрязняющие компоненты могут находиться в виде газов, паров и аэрозолей (туман, дым, пыль). Иногда одно и то же вещество может находиться одновременно в виде паров и аэрозолей.

Газообразные или парообразные примеси собирают в жидкие поглотительные растворы и на зернистые сорбенты: кремнезем, активированный уголь, полимерные и другие сорбенты, а также

на пленочные сорбенты, инертные носители или жидкие неподвижные фазы, нанесенные на твердые носители с высокоразвитой поверхностью.

При отборе проб в жидкие поглотительные среды определяемые вещества растворяются или вступают в химическое взаимодействие с компонентами поглотительного раствора. В качестве поглотительных растворов применяют дистиллированную воду, кислоты, органические растворители, спирты, смешанные растворы. Для отбора пробы воздуха используют абсорберы (поглотительные приборы) разной конструкции.

При низких концентрациях определяемых веществ в воздухе и недостаточной чувствительности метода определения необходимо проводить концентрирование веществ из больших объемов воздуха, который затруднительно отобрать в жидкие среды вследствие улетучивания последних и потерь определяемого вещества. Для этого используют твердые сорбенты, которые помещают в специальные трубки различной конструкции.

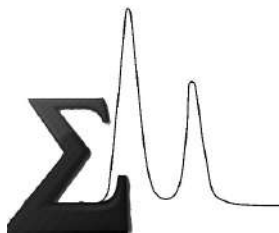
При определении металлов (железо, кадмий, кобальт, магний, марганец, медь, никель, свинец, хром, цинк) в аэрозоле воздуха населенных пунктов отбирают пробы объемом 20000 л на фильтры из ацетилцеллюлозного или перхлорвинилового материала. По окончании отбора фильтр сворачивают рабочей поверхностью внутрь, помещают в бумажный пакет, герметично упаковывают и хранят до следующей обработки в холодильнике.

При атомно-абсорбционном анализе атмосферной пыли пробу растворяют и в растворе определяют концентрацию исследуемых элементов железа, свинца, меди, магния, кальция и др. элементов. Способ растворения зависит от содержания оксида кремния в пыли и от определяемого элемента.

Нормативные ссылки к разделу 6

1. *ГОСТ 28726-90 Газы горючие природные. Метод определения ртути*
2. *ISO 6978-1:2003 Natural gas – Determination of mercury – Part 1: Sampling of mercury by chemisorption on iodine*
3. *ISO 6978-2:2003 Natural gas – Determination of mercury – Part 2: Sampling of mercury by amalgamation on gold/platinum alloy*

4. *ASTM D5954 – 98(2006) Standard Test Method for Mercury Sampling and Measurement in Natural Gas by Atomic Absorption Spectroscopy*
5. *ГОСТ Р 51942-2010 Бензины. Определение свинца методом атомно-абсорбционной спектрометрии*
6. *ASTM D3237 – 12 Standard Test Method for Lead in Gasoline by Atomic Absorption Spectroscopy*
7. *ГОСТ Р ЕН 237-2008 Нефтепродукты жидкие. Определение малых концентраций свинца методом атомно-абсорбционной спектрометрии в бензине*
8. *EN 237:2004 Liquid petroleum products – Petrol – Determination of low lead concentrations by atomic absorption spectrometry*
9. *ГОСТ Р 51925-2011 Бензины. Определение марганца методом атомно-абсорбционной спектроскопии*
10. *ASTM D3831 – 12 Standard Test Method for Manganese in Gasoline By Atomic Absorption Spectroscopy*
11. *UOP946 – 96 Arsenic in Petroleum Naphthas by HG-AAS*
12. *ASTM D3605 – 00(2011) Standard Test Method for Trace Metals in Gas Turbine Fuels by Atomic Absorption and Flame Emission Spectroscopy*
13. *ASTM D6732 – 04(2010) Standard Test Method for Determination of Copper in Jet Fuels by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*
14. *ASTM D4628-05(2011)e1 Standard Test Method for Analysis of Barium, Calcium, Magnesium, and Zinc in Unused Lubricating Oils by Atomic Absorption Spectrometry*
15. *ASTM D5153 – 10 Standard Test Method for Palladium in Molecular Sieve Catalyst by Atomic Absorption*



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современные методы анализа газов, газоконденсатов и продукции нефтегазопереработки служат средством решения многих важных проблем: контроля качества продуктов и сырья, выяснения состава топлив, наличия добавок и примесей в них, мониторинга состояния окружающей среды и пр. От уровня методов анализа, оснащенности лабораторий методами и приборами зависит развитие нефтегазоперерабатывающей отрасли и смежных отраслей промышленности. Эта область динамично развивается, и во многом успех развития зависит от уровня развития аналитических методик.

Решение актуальных задач и проблем в отрасли возможно только при наличии достаточного количества зарегистрированных и доступных для измерения показателей, отражающих уровень качества продукции. Без них невозможна выработка необходимых управляющих воздействий в системе управления качеством продукции.

На любой из стадий жизненного цикла продукции возникает необходимость контроля качества материалов, так как от их состояния существенно зависят потребительские и эксплуатационные свойства изделий, а также безопасность их использования по назначению. Поэтому специалисты по качеству должны в совершенстве владеть методами анализа состава продукции и измерения ее параметров. Для этого необходимо изучить соответствующие методики и освоить приемы использования современных приборов, применяемых в лабораторных условиях и в производственной практике.

Описанные в данной книге методы и принципы анализа магистральных, сжатых, сжиженных углеводородных и природных газов, продуктов переработки газоконденсатов и нефтепродуктов охватывают лишь часть нормируемых и характерных свойств и показателей. Эти методы наиболее широко используются при первичном анализе товарной продукции и позволяют в первую очередь выявить критические несоответствия.



ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А1

**Требования к сжиженному природному газу по
EN 1160:1996 Installations and equipment for liquefied natural gas –
General characteristics of liquefied natural gas**

Характеристики в точке кипения при атмосферном давлении	№ состава		
	1	2	3
Мольная концентрация компонентов (%)			
N_2	0.5	1.79	0.36
CH_4	97.5	93.9	87.20
C_2H_6	1.8	3.26	8.61
C_3H_8	0.2	0.69	2.74
iC_4H_{10}	–	0.12	0.42
nC_4H_{10}	–	0.15	0.65
C_5H_{12}	–	0.09	0.02
Молекулярная масса, кг/кмоль	16.41	17.07	18.52
Температура кипения, °C	–162.6	–165.3	–161.3
Плотность, кг/м ³	431.6	448.8	468.7
Объем газа при 0°C и 101325 Па / объ- ем жидкости, м ³ /м ³	590	590	568
Объем газа при 0°C и 101325 Па / мас- са жидкости, м ³ /10 ³ кг	1367	1315	1212

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Требования к сжиженным нефтяным газам по ASTM D1835-13
Standard Specification for Liquefied Petroleum (LP) Gases

Таблица Б1

ри	Тип продукта				Метод испытаний ASTM
	Техни- ческий пропан	Техни- ческий бутан	Техни- ческая ПБ смесь	Специальный чистый пропан ^А	
Давление паров при 37,8 °C (100 °F), макс.					
кПа	1434	483	<i>B</i>	1434	D 1267 или D 2598 ^C
psig	208	70	<i>B</i>	208	D 1267 или D 2598 ^C
Летучие компоненты					
Температура испарения 95%, макс.					
°C	−38,3	2,2	2,2	−38,3	
°F	−37	36	36	−37	D 1837
или					
бутан и высшие, макс., %об	2,5	—	—	2,5	D 2136
пентан и высшие, макс., %об	—	2,0	2,0	—	D 2136
Содержание пропи-лена, макс., %об	—	—	—	5,0	D 2136
Остаток					
Остаток при испаре-нии 100 мл, макс., мл	0,05	0,05	0,05	0,05	D 2158
Наличие масляного пятна	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	D 2158
Относительная плотность при 15,6/15,6 °C (60/60 °F)	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	—	D 1657 или D 2598
Коррозия медной пластинки, полоска	№1	№1	№1	№1	D 1838 ^F
Сера, ppmw	185 ^G	140 ^G	140 ^G	123 ^G	D 2784 или D 6667
Сероводород	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	D 2420
Содержание влаги	Отс.	—	—	Отс.	D 2713
Содержание свободной воды	—	нет ^H	нет ^H	—	—

^A Эквивалент пропана HD-5 или GPA по стандарту 2140.

^B Допустимые давления паров продуктов, классифицируемых как смесь ПБ не должны превышать 1430 кПа (208 psig) и, кроме того, не должны превышать значений, которые рассчитываются по соотношению между наблюдаемым давлением пара и наблюдаемой относительной плотностью:

$$\text{Давление паров, max} = \frac{1167-1880 \text{ (Относительная плотность при } 60/60^{\circ}\text{F) или}}{1167-1880 \text{ (Относительная плотность при } 15.6/15.6^{\circ}\text{C)}}$$

Для смеси должны быть определены давление паров при температуре 100 °F в фунтах на квадратный дюйм. В соответствии с определением, давление паров смеси должно быть в пределах от +0 до -10 psi из заданного давления пара.

^C В случае возникновения спора о давлении паров продукта, значения фактически определенные с помощью Метода Испытаний D 1267, должны превалировать над значением, рассчитанные по методике D 2598.

^D Соответствующий качеству продукт не дает через 2 мин стойкие нефтяные кольца на просвет, когда 0,3 мл растворителя добавляют к 0,1 мл остатка смеси и капают на фильтровальную бумагу, как описано в Методе Испытаний D 2158.

^E Хотя этот пункт и не является обязательным, Относительная плотность должна быть определена для других целей и должна быть учтена.

^F Этот метод не позволяет точно определить наличие химически активных веществ (например, H₂S), сжиженного нефтяного газа, если продукт содержит ингибиторы коррозии или другие химические вещества, которые уменьшают реакцию с медной пластинкой.

^G Общая сера в этих пределах спецификации включает в себя и сернистые соединения, используемые для одорирования.

^H Наличие или отсутствие воды определяется путем визуального осмотра образцов, Относительная плотность которых определена.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

**Нормы и требования по физико-химическим
и эксплуатационным показателям автомобильных бензинов
по ГОСТ Р 51105-97 Топлива для двигателей внутреннего сгорания.
Неэтилированный бензин. Технические условия**

Таблица В1

Наименование показателя	Значение для класса				Метод испытания
	2	3	4	5	
1. Октановое число, не менее:					
по моторному методу	83,0				По ГОСТ Р 52946 или ГОСТ 511
по исследовательскому методу	92,0				По ГОСТ Р 52947 ГОСТ 8226
2. Концентрация свинца, г/дм ³ , не более	Отсутствие				По ГОСТ Р ЕН 237 или ГОСТ Р 51942
3. Концентрация марганца, мг/дм ³ , не более	Отсутствие				По ГОСТ 51925
4. Концентрация фактиче- ских смол, мг на 100 см ³ бензина, не более	5,0				По ГОСТ 1567
5. Индукционный период бензина, мин, не менее	360				По ГОСТ 4039 или ГОСТ Р 52068, или ГОСТ Р ЕН ИСО 7536
6. Концентрация серы, мг/кг, не более	500,0				По ГОСТ Р 51947 или ГОСТ 19121
		150,0			По ГОСТ Р 52660 или ГОСТ Р ЕН ИСО 20846, или ГОСТ Р 51859, или ГОСТ 19121, или приложению А[36] ГОСТ Р 51105
			50,0		По ГОСТ Р 52660 или ГОСТ Р ЕН ИСО 20846, или ГОСТ Р 51859, ГОСТ Р ЕН ИСО 14596, или приложе- нию А[36] ГОСТ Р 51105

Продолжение табл. В1

Наименование показателя	Значение для класса				Метод испытания
	2	3	4	5	
6. Концентрация серы, мг/кг, не более				10,0	По ГОСТ Р 52660 или ГОСТ Р ЕН ИСО 20846, или ГОСТ Р 51859
7. Объемная доля бензола, %, не более	5,0	1,0			По ГОСТ Р 52714 или ГОСТ 29040, или ГОСТ Р ЕН 12177, или приложению А[37] ГОСТ Р 51105
8. Объемная доля углеводородов, %, не более					По ГОСТ Р 52714 или ГОСТ Р 52063, или приложению А[38] ГОСТ Р 51105
– олефиновых	–	18,0	18,0		
– ароматических	–	42,0	35,0		
9. Массовая доля кислорода, %, не более	–	2,7			По ГОСТ Р ЕН 13132, или ГОСТ Р 52256, или ГОСТ Р ЕН 1601
10. Объемная доля оксигенатов, %, не более					По ГОСТ Р ЕН 13132 или ГОСТ Р ЕН 1601, или ГОСТ Р 52256
– метанола	–	Отсутствие			
– этанола	–	5,0			
– изопропилового спирта	–	10,0			
– изобутилового спирта	–	10,0			
– третбутилового спирта	–	7,0			
– эфиров (C ₅ и выше)	–	15,0			
– других оксигенатов	–	10,0			
11 Испытание на медной пластинке	Класс I				По ГОСТ 6321 или приложению А [2, 25] ГОСТ Р 51105
12 Внешний вид	Чистый Прозрачный				По 7.3 ГОСТ Р 51105

Окончание табл. В1

Наименование показателя	Значение для класса				Метод испытания
	2	3	4	5	
13. Плотность при 15 °С ²⁾ , кг/м ³	725,0–780,0				По ГОСТ Р 51069 или ГОСТ Р ИСО 3675, приложению А [7, 14, 29, 30] ГОСТ Р 51105
14. Концентрация железа, г/дм ³ , не более	Отсутствие				По ГОСТ 52530
15. Объемная доля монометиланилина (N-метиланилина), %, не более	1,3	1,0	Отсутствие		По ГОСТ 54323

¹⁾ Автомобильный бензин марки Нормаль-80 вырабатывают с октановым числом 80,0 по исследовательскому методу и 76,0 по моторному методу, остальные показатели качества установлены в таблице 1.

²⁾ Норма по показателю 13 для автомобильного бензина марки Нормаль-80 устанавливается 700,0–750 кг/м³.

Примечания:

1. Выпуск в оборот автомобильных бензинов классов 2, 3, 4, 5 производится в соответствии со сроками, установленными техническим регламентом «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту».

2. Автомобильные бензины, предназначенные для длительного хранения (5 лет) в Госрезерве и Министерстве обороны, должны иметь индукционный период не менее 1200 мин и не должны содержать спирты и моющие присадки.

Таблица В2

Характеристики испаряемости бензинов

Наименование показателя	Значение показателя для класса						Метод испытания
	А	В	С и C1	Д и D1	Е и E1	Ф и F1	
1. Давление насыщенных паров бензина, кПа:							По ГОСТ 1756 или По ГОСТ Р ЕН 13016-1 с дополнением по 7.5, или приложению А[3], А[19], А[21], А[39] ГОСТ Р 51105
не менее	45,0	45,0	50,0	60,0	65,0	70,0	
не более	60,0	70,0	80,0	90,0	95,0	100,0	
2. Фракционный состав:							По ГОСТ 2177 (метод А) или приложению А[1], А[26] ГОСТ Р 51105
объем испарившегося бензина, %, при температуре:							
70 °С (И70)	15–48		15–50				
100 °С (И100)			40–70				
150 °С, (И150), не менее			75				
температура конца кипения, °С, не выше			215				
остаток в колбе, % (по объему), не более			2,0				
3. Максимальный индекс паровой пробки* (ИПП) ИПП=10ДНП+7(И70)	–	–	1050	1150	1200	1250	

*Для бензинов классов А, В, С, D, Е, F индекс паровой пробки не нормируется.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

**Нормы и требования по физико-химическим
и эксплуатационным показателям автомобильных бензинов
по ГОСТ Р 51866-2002 (EN 228-99) Топлива моторные.
Бензин неэтилированный. Технические условия**

Таблица Г1

**Требования к бензинам марок Премиум Евро-95
и Супер Евро-98**

Наименование показателя	Значение	Метод испытания ²⁾
1. Октановое число, не менее:		
– по исследовательскому методу ³⁾	95,0 ¹⁾	По ГОСТ Р 52947 или ГОСТ 8226 или приложению А [20] ГОСТ Р 51866
– по моторному методу ³⁾	85,0 ¹⁾	По ГОСТ Р 52946 или ГОСТ 511 или приложению А [19] ГОСТ Р 51866
2. Концентрация свинца, мг/дм ³ , не более	Отсутствие	По ГОСТ Р ЕН 237 или ГОСТ Р 51942
3. Плотность при 15 °С ³⁾ , кг/м ³	720–775	По ГОСТ Р 51069 или приложению А[8] ГОСТ Р 51866, А[14] или ГОСТ Р ИСО 3675
4. Концентрация серы ³⁾ , мг/кг, не более		
вид I ¹¹⁾	150	По ГОСТ Р 52660 или ГОСТ Р ЕН ИСО 20846 или приложению А [17], [12], [18], [24], [25], [26], [27] ГОСТ Р 51866
вид II	50	По ГОСТ Р 52660 или ГОСТ Р ЕН ИСО 20846 или приложению А [24], [25], [26], [27] ГОСТ Р 51866
вид III	10 ¹⁰⁾	По ГОСТ Р 52660 или ГОСТ Р ЕН ИСО 20846 или приложению А [24], [26], [27] ГОСТ Р 51866
5. Устойчивость к окислению ³⁾ , мин, не менее	360	По приложению А [11] ГОСТ Р 51866

Продолжение табл. Г1

Наименование показателя	Значение	Метод испытания ²⁾
6. Концентрация смол, промытых растворителем, мг на 100 см ³ бензина, не более	5	По ГОСТ 1567 или приложению А [10] ГОСТ Р 51866
7. Коррозия медной пластинки (3 ч при 50 ⁰ С), единицы по шкале	Класс 1	По ГОСТ 6321 или приложению А [4] ГОСТ Р 51866
8. Внешний вид	Прозрачный и чистый	Визуальная проверка
9. Объемная доля углеводов, %, не более:		По ГОСТ Р 52714 (метод Б), ГОСТ Р 52063, или приложению А [21] с учётом сносок ⁴⁾ , ⁵⁾ , ⁶⁾ , [23], [28], [29] ГОСТ Р 51866
– олефиновых	18	
– ароматических		
вид I	42,0	
вид II	35,0	
вид III	35,0	
10. Объемная доля бензола ³⁾ , %, не более	1,0	По ГОСТ Р 52714 (метод Б), ГОСТ Р ЕН 12177, ГОСТ 29040 или приложению А [13], А[2] или по приложению А[30] ГОСТ Р 51866
11. Массовая доля кислорода ³⁾ , %, не более	2,7	По ГОСТ Р ЕН 13132, ГОСТ Р ЕН 1601, ГОСТ Р 52256 или приложению А [3, 16] ГОСТ Р 51866
12. Объемная доля оксигенатов ³⁾ , ⁴⁾ , %, не более:		По ГОСТ Р ЕН 13132 или ГОСТ Р ЕН 1601, или ГОСТ Р 52256, или приложению А [3, 16] ГОСТ Р 51866
– метанола ⁷⁾	Отсутствие	
– этанола ⁸⁾	5	
– изопропилового спирта	10	
– изобутилового спирта	10	
– третбутилового спирта	7	

Окончание табл. Г1

Наименование показателя	Значение	Метод испытания ²⁾
– эфиров (C ₅ и выше)	15	
– других оксигенатов ⁹⁾	10	
13. Объемная доля монометиланилина (N-метиланилина), %, не более:		По ГОСТ Р 54323
вид I и II	1,0	
вид III	Отсутствие	

¹⁾ Бензин марки Супер Евро-98 вырабатывают с октановым числом 98 по исследовательскому методу (88 – по моторному) и показателями качества, установленными в таблице.

²⁾ Все методы испытаний, на которые даны ссылки в настоящем стандарте, включают в себя требования к точности. Интерпретация результатов должна производиться на основании показателей точности используемых методов испытаний.

³⁾ В спорных случаях для решения разногласий в оценке качества автомобильных бензинов следует использовать метод испытания, приведенный в таблицах первым, и процедуры, указанные в ГОСТ Р 8.580 и приложении А [9] ГОСТ Р 51866.

⁴⁾ Объемную долю оксигенатных соединений определяют по методу, приведенному в приложении А [21], пункт 13.2 ГОСТ Р 51866.

⁵⁾ Если в испытуемом образце содержится этилтретбутиловый эфир (ЭТБЭ), зону ароматических углеводородов определяют по розово-коричневому кольцу, при отсутствии ЭТБЭ используют зону ниже красного кольца. Наличие или отсутствие ЭТБЭ может быть определено по методу, приведенному в ⁶⁾.

⁶⁾ Используют метод, приведенный в приложении А [21] ГОСТ Р 51866, без факкультативного этапа депентанизации. Пункты 6.1; 10.1 и 14.1.1 метода не используют.

^{7)–8)} Могут быть добавлены стабилизирующие агенты.

⁹⁾ Другие моноспирты и эфиры с температурой конца кипения не выше указанной в таблице 3 ГОСТ Р 51866.

¹⁰⁾ В паспорте качества норму содержания серы не более 10 мг/кг следует маркировать как «отсутствие».

¹¹⁾ Автомобильные бензины, предназначенные для длительного хранения (5 лет) в Росрезерве и для нужд Министерства обороны РФ, должны иметь индукционный период не менее 1200 мин и не должны содержать спирты и моющие присадки.

Примечание

В автомобильном бензине должны отсутствовать железо и марганец. За отсутствие железа (по ГОСТ Р 52530) принимают концентрацию менее 0,01 г/дм³, марганца (по ГОСТ Р 51925) – менее 0,25 мг Мп/дм³, свинца – менее 2,5 мг/дм³, метанола – менее 0,17% масс. или 0,17%об.

Таблица Г2

Классы испаряемости

Наименование показателя	Значение для класса						Метод испытания ¹⁾
	А	В	С и С1	Д и D1	Е и E1	F и F1	
1 Давление насыщенных паров (ДНП), кПа:							По ГОСТ 1756 или ГОСТ Р ЕН ИСО 13016-1, или приложению А [15] ГОСТ Р 51866
не менее	45,0	45,0	50,0	60,0	65,0	70,0	
не более	60,0	70,0	80,0	90,0	95,0	100,0	
2 Фракционный состав ³⁾ :							По ГОСТ 2177 (метод А) или приложению А [7] ГОСТ Р 51866
– объемная доля испарившегося бензина, %, при температуре:							
70 °С (И70)	20,0–48,0	20,0–48,0	22,0–50,0	22,0–50,0	22,0–50,0	22,0–50,0	
100 °С (И100)	46,0–71,0	46,0–71,0	46,0–71,0	46,0–71,0	46,0–71,0	46,0–71,0	
150 °С (И150), не менее	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	
– конец кипения, °С, не выше	210	210	210	210	210	210	
– остаток в колбе, % (по объему), не более	2	2	2	2	2	2	
3 Максимальный индекс паровой пробки ²⁾ (ИПП)	А	В	С1	D1	E1	F1	–

Окончание табл. Г2

Наименование показателя	Значение для класса						Метод испытания ¹⁾
	А	В	С и С1	Д и D1	Е и E1	F и F1	
ИПП= 10ДНП + 7 (И70)	—	—	1050	1150	1200	1250	

¹⁾ Все методы испытаний, на которые даны ссылки в настоящем стандарте, включают в себя требования к точности. Интерпретация результатов должна производиться на основании показателей точности используемых методов испытаний.

²⁾ Для бензинов классов А, В, С, D, Е и F индекс паровой пробки не нормируется.

³⁾ В спорных случаях для решения разногласий в оценке качества автомобильных бензинов следует использовать метод испытания, приведенный в таблицах 1,3, первым и процедуры, указанные в ГОСТ Р 8.580 и приложении А [9] ГОСТ Р 51866

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

**Нормы и требования по физико-химическим
и эксплуатационным показателям дизельного топлива
по ГОСТ 305-82 Топливо дизельное. Технические условия**

Таблица Д1

Наименование показателя	Норма для марки			Метод испытания
	Л	З	А	
1. Цетановое число, не менее	45	45	45	По ГОСТ Р 52709* или ГОСТ 3122
2. Фракционный состав:				По ГОСТ Р ЕН ИСО 3405 или ГОСТ 2177
50% перегоняется при температуре, °С, не выше	280	280	255	
95% перегоняется при температуре, °С, не выше	360	360	330	
3. Кинематическая вязкость при 20 °С, мм²/с (сСт)	3,0–6,0	1,8–5,0	1,5–4,0	По ГОСТ 33
4. Температура застывания, °С, не выше, для климатической зоны:				По ГОСТ 20287 с дополнением по п. 5.2 ГОСТ 305
умеренной	–10	–35	–	
холодной		–45	55	
5. Температура помутнения, °С, не выше, для климатической зоны:				По ГОСТ 5066 (второй метод)
умеренной	–5	–25	–	
холодной		–35		
6. Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, не ниже				По ГОСТ Р ЕН ИСО 2719 или ГОСТ 6356
для тепловозных и судовых дизелей и газовых турбин	62	40	40	
для дизелей общего назначения	40	40	30	
7. Массовая доля серы, %, не более				По ГОСТ 51947, ГОСТ 19121
вида I	0,20			
вида II	0,05			
8. Массовая доля меркаптановой серы, %, не более	0,01	0,01	0,01	По ГОСТ 17323
9. Содержание сероводорода	Отсутствие			По ГОСТ 17323

Окончание табл. Д1

Наименование показателя	Норма для марки			Метод испытания
	Л	Л	Л	
10. Испытание на медной пластинке	Выдерживает			По ГОСТ 6321
11. Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствие			По ГОСТ 6307
12. Концентрация фактических смол, мг на 100 см ³ топлива, не более	40	30	30	По ГОСТ 8489
13. Кислотность, мг КОН на 100 см ³ топлива, не более	5	5	5	По ГОСТ 5985
14. Йодное число, г йода на 100 г топлива, не более	6	6	6	По ГОСТ 2070
15. Зольность, %, не более	0,1	0,1	0,1	По ГОСТ 1401
16. Коксуемость, 10%-ного остатка, %, не более	0,2	0,3	0,3	По ГОСТ 19932
17. Коэффициент фильтруемости, не более	3	3	3	По ГОСТ 19006
18. Содержание механических примесей	Отсутствие			По ГОСТ 6370
19. Содержание воды	То же			По ГОСТ 2477
20. Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не более	860	840	830	По ГОСТ 3900
21. Предельная температура фильтруемости, °С, не выше, для климатической зоны				По ГОСТ 22254
умеренной	–5	–25	–	
холодной	–	–35	–45	

* На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 52709-2007 «Топливо дизельное. Определение цетанового числа».

Примечания:

1. Допускается вырабатывать и поставлять топливо марок А и З с температурой застывания минус 45°С и цетановым числом не менее 40 только для федеральных государственных нужд по государственному оборонному заказу продукции.

2. Топливо марки З с цетановым числом не менее 45 по требованию потребителей допускается вырабатывать с температурой застывания не выше минус 40°С.

3. Дизельное топлива вида II с массовой долей серы не более 0,05% вырабатывается и поставляется до 31.12.2012, при этом смазывающая способность (скорректированный диаметр пятна износа при температуре 60°C) по ГОСТ Р ИСО 12156-1 должна быть не более 460 мкм.

4. По согласованию с потребителем допускается вырабатывать топливо марки 3 (из летнего топлива) с температурой застывания минус 35 °C с применением депрессорной присадки, при этом остальные показатели должны соответствовать требованиям к топливу марки Л. Топливо с присадкой допускается к применению при температуре окружающего воздуха не ниже минус 15 °C.

5. Для дизельных топлив марок 3 и А, вырабатываемых из бакинских нефтей, допускается зольность не более 0,02% (кроме топлив, предназначенных для газовых турбин) и концентрация фактических смол не более 60 мг на 100 см³ топлива.

6. В дизельном топливе всех марок после пяти лет хранения допускается увеличение кислотности на 1 мг КОН и концентрации фактических смол на 10 мг на 100 см³ топлива.

7. Дизельное топливо марок Л, 3, А высшего сорта должно выпускаться с нормами по показателям, указанным ниже:

- массовая доля серы, %, не более – 0,2;
- концентрация фактических смол, мг на 100 см³ топлива, не более – 25;
- йодное число, г йода на 100 г топлива, не более – 5;
- зольность, %, не более – 0,008;
- коксуюмость 10 %-ного остатка, %, не более: для марки Л 0,20, для марок 3 и А 0,10;
- коэффициент фильтруемости, не более – 2.

8. По согласованию с потребителем допускается выработка и применение топлива марки Л с температурой застывания не выше 0°C (без определения температуры помутнения) и содержанием воды не более «следы» (для топлива высшего сорта – отсутствие) при минимальной температуре воздуха (на месте применения топлива) не ниже 5 °C.

9. Для дизельных топлив из сахалинских, троицко-анастасьевской, а также из смеси троицко-анастасьевской и казахстанских нефтей устанавливается норма по плотности для марки Л не более 875 кг/м³, для марок 3 и А – не более 860 кг/м³.

10. Примечания 1–6 не распространяются на дизельное топливо всех марок высшего сорта, а также поставляемое на экспорт. При поставке топлива на экспорт наряду с показателями, указанными в таблице, определяют и указывают в сопроводительной документации цвет по ГОСТ 2667 и предельную температуру фильтруемости по ГОСТ 22254.

11. Для техники, эксплуатируемой при подземных разработках и в карьерах, применяют топливо с содержанием серы не более 0,2 %.

12. Для дизельного топлива марки Л, вырабатываемого из газовых конденсатов, допускается кинематическая вязкость (2,0–6,0) мм²/с.

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

**Нормы и требования по физико-химическим
и эксплуатационным показателям дизельного топлива по
ГОСТ Р 52368-2005 (ЕН 590:2009). Топливо дизельное ЕВРО.
Технические условия.**

Таблица Е1

Требования к топливу

Наименование показателя	Значение	Метод испытания
1. Цетановое число ¹⁾ , не менее	51,0	По ЕН ИСО 5165, АСТМ Д 613-03b или ГОСТ 3122, ГОСТ Р 52709, ГОСТ Р 15195
2. Цетановый индекс ²⁾ , не менее	46,0	По ЕН ИСО 4264, АСТМ Д 4737
3. Плотность при 15 °С, кг/куб.м	820–845	По ЕН ИСО 3675, ЕН ИСО 12185, АСТМ Д 1298, АСТМ Д 4052 или ГОСТ Р 51069, ГОСТ Р ИСО 3675-2007
4. Полициклические ароматические углеводороды ³⁾ , % (по массе), не более	8,0	По АСТМ Д 4052, IP 391
5. Содержание серы, мг/кг, не более, для топлива:		
вид I	350,0	По ЕН ИСО 8754, ЕН ИСО 8754, ЕН ИСО 20846, ЕН ИСО 20847, ЕН ИСО 20884, АСТМ Д 2622, АСТМ Д 4294 или ГОСТ Р 51947
вид II	50,0	По ЕН ИСО 20846, ЕН ИСО 20847, ЕН ИСО 20884, АСТМ Д 2622, ГОСТ Р 52660, ГОСТ Р ЕН ИСО 20846
вид III ⁴⁾	10,0	По ЕН ИСО 20846, ЕН ИСО 20847, ЕН ИСО 20884, АСТМ Д 2622, ГОСТ Р 52660, ГОСТ Р ЕН ИСО 20846 и АСТМ Д 7220
6. Температура вспышки в закрытом тигле, °С, выше	55	По ЕН ИСО 2719, АСТМ Д 93 или ГОСТ 6356, ГОСТ Р ЕН ИСО 2719

Окончание табл. Е1

Наименование показателя	Значение	Метод испытания
7. Коксуемость 10%-ного остатка разгонки ⁵⁾ , % (по массе), не более	0,30	По ЕН ИСО 10370, АСТМ Д 189, АСТМ Д 4530 или ГОСТ 19932
8. Зольность, % (по массе), не более	0,01	По ЕН ИСО 6245, АСТМ Д 482 или ГОСТ 1461
9. Содержание воды, мг/кг, не более	200	По ЕН ИСО 12937
10. Общее загрязнение, мг/кг, не более	24	По ЕН 12662
11. Коррозия медной пластинки (3 ч при 50°C) 6), единицы по шкале	Класс 1	По ЕН ИСО 2160, АСТМ Д 130
12. Окислительная стабильность: общее количество осадка, г/куб. м, не более	25	По ГОСТ Р ЕН ИСО 12205, ЕН ИСО 12205, АСТМ Д 2274
13. Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа при 60°C, мкм, не более	460	По ЕН ИСО 12156, АСТМ Д 6079, ГОСТ Р ИСО 12156-1
14. Кинематическая вязкость при 40 °С, кв. мм/с	2,00–4,50	По ЕН ИСО 3104, АСТМ Д 445 или ГОСТ 33
15. Фракционный состав:		По ЕН ИСО 3405, АСТМ Д 86 или ГОСТ 2177 (метод А), ГОСТ Р ЕН ИСО 3405
при температуре 250 °С, % (по объему), менее	65	
при температуре 350 °С, % (по объему), не менее	85	
95% (по объему) перегоняется при температуре, °С, не выше	360	
16. Содержание метиловых эфиров жирных кислот ⁷⁾ , % (по объему), не более	7,0	По ЕН 14078

¹⁾ Для топлива, получаемого прямой перегонкой нефти, допускается на месте производства заменять определение цетанового числа по ГОСТ 3122 и ЕН ИСО 5165 расчетным методом цетанового индекса по ЕН ИСО 4264.

²⁾ Для расчета цетанового индекса необходимо определить точки отгона 10%, 50% и 90% (по объему).

³⁾ Показатель «полициклические ароматические углеводороды» определяют по ЕН 12916 как разность значений общего содержания ароматических углеводородов и моноароматических углеводородов.

⁴⁾ Топливо вида III с содержанием серы не более 10 мг/кг в сопроводительных документах допускается обозначать как «не содержащее серы».

⁵⁾ Предельное значение для показателя «коксуемость 10%-ного остатка разгонки» определяют до введения присадки, улучшающей воспламенение. Наличие присадки определяют по ЕН ИСО 13759. Использование присадок не освобождает изготовителя от соблюдения требований к коксуемости 10%-ного остатка разгонки не более 0,30% (по массе) до введения присадок.

⁶⁾ Показатель «коррозия медной пластинки» допускается определять по ГОСТ 6321 с нормой «выдерживает».

⁷⁾ Показатель «содержание метиловых эфиров жирных кислот» определяется только при их введении в топливо.

Качество метиловых эфиров жирных кислот должно соответствовать требованиям ЕН 14214.

Значения показателей прецизионности методов испытания при введении метиловых эфиров жирных кислот указаны в Приложении А.

Идентификацию и разделение метиловых эфиров жирных кислот проводят по ЕН 14331.

Таблица Е2

Требования к топливу для умеренного климата

Наименование показателя	Значение для сорта						Метод испытания
	А	В	С	Д	Е	F	
Предельная температура фильтруемости, °С, не выше	5	0	-5	-10	-15	-20	По ЕН 116 или ГОСТ 22254

Таблица Е3

Требования к топливу для холодного и арктического климата

Наименование показателя	Значение для класса					Метод испытания
	0	1	2	3	4	
1. Предельная температура фильтруемости, °С, не выше	–20	–26	–32	–38	–44	По ЕН 116 или ГОСТ 22254
2. Температура помутнения, °С, не выше	–10	–16	–22	–28	–34	По ЕН 23015
3. Плотность при 15 °С, кг/куб. м	800–845	800–845	800–840	800–840	800–840	По ЕН ИСО 3675, ЕН ИСО 12185, АСТМ Д 1298, АСТМ Д 4052 или ГОСТ Р 51069, ГОСТ Р ИСО 3675
4. Кинематическая вязкость при 40 °С, кв. мм/с	1,50–4,00	1,50–4,00	1,50–4,00	1,40–4,00	1,20–4,00	По ЕН ИСО 3104, АСТМ Д 445 или ГОСТ 33
5. Цетановое число ¹⁾ , не менее	49,0	49,0	48,0	47,0	47,0	По ЕН ИСО 5165, АСТМ Д 613 или ГОСТ 3122, ГОСТ Р 52709, ГОСТ Р ЕН 15195
6. Цетановый индекс ²⁾ , не менее	46,0	46,0	46,0	43,0	43,0	По ЕН ИСО 4264, АСТМ Д 4737
7. Фракционный состав:						По ЕН ИСО 3405, АСТМ Д 86 или ГОСТ 2177 (метод А), ГОСТ Р ЕН ИСО 3405
до температуры 180 °С, % (по объему), не более	10	10	10	10	10	
до температуры 340 °С, % (по объему), не более	95	95	95	95	95	
8. Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже	55	55	40	30	30	По ГОСТ Р ЕН ИСО 2719 или ЕН ИСО 2719, АСТМ Д 93, ГОСТ 6356

¹⁾ Для топлива, получаемого прямой перегонкой нефти, допускается на месте производства заменять определение цетанового числа по ГОСТ 3122 и ЕН ИСО 5165 расчетным методом цетанового индекса по ЕН ИСО 4264.

²⁾ Для расчета цетанового индекса необходимо определить точки отгона 10%, 50% и 90% (по объему).



СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas. Broekaert J.A.C. – 2002. – 300 p.
2. Guo X. (Ed.) Advances in Gas Chromatography. AvE4EvA, 2014. – 213 p.
3. Haswell S.J. (Editor). Atomic Absorption Spectrometry: Theory, Design and Applications. – Amsterdam; New York: Elsevier, 1991. – 529 p.
4. Козлов А.М., Карпов А.Б., Авакян Т.А. Определение серосодержащих соединений в природных и сжиженных газах. Методические указания. – М.: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2013. – 30 с.
5. Козлов А.М., Карпов А.Б., Авакян Т.А. Определение состава природного газа методом газовой хроматографии. Методические указания. – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2013. – 32 с.
6. Алемасова А.С., Рокун А.Н., Шевчук И.А. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. – Севастополь: Вебер, 2003. – с. 327.
7. Белянин Б.В., Эрх В.Н. Технический анализ нефтепродуктов и газа. Изд. 3-е, пер. и доп. – Л.: «Химия», 1975. – 336 с.
8. Блаженнова А.Н., Ильинская А.А., Рапопорт Ф.М. Анализ газов в химической промышленности. – М.: Госхимиздат, 1954. – 329 с.
9. Джеффери П., Киппинг П. Анализ газов методами газовой хроматографии. 1976. — 257 с.
10. Дробышев А.И. Основы атомного спектрального анализа. – СПб.: Изд-во С-Петербург. ун-та., 1997. — 200 с.
11. Другов Ю.С., Конопелько Л.А. Газохроматографический анализ газов. – М.: МОИМПЕКС, 1995. – 464 с.
12. Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографический анализ газов. – СПб.: Анатолия, 2001. – 426 с.
13. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. Пер. с англ. – М.: Мир, 1976. – 358 с.
14. Практическая газовая и жидкостная хроматография: Учеб. пособие / Б.В. Столяров, И.М. Савинов, А.Г. Витенберг и др. — СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2002. – 616 с.
15. Путьшев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. – М.: Техносфера, 2009. – 784 с.
16. Соколов В.А. Анализ газов. – М.: Гостоптехиздат, 1950. – 336 с.

17. Царев Н.И., Царев В.И., Катраков И.Б. Практическая газовая хроматография. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2000. – 156 с.
18. Черепенников А.А. Руководство по опробованию и анализу природных газов. – М.: Госгеологиздат, 1951. – 120 с.
19. Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. – М.: «Транслит», 2009. – 512 с.



ОБ АВТОРАХ



Карпов Алексей Борисович. Заместитель начальника Отдела оптимизации и развития переработки газа и производства СПГ Управления стратегического развития ООО «Газ-Ойл», научный сотрудник РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина. Специалист в области процессов пиролиза углеводородного сырья, нефтехимии, процессов сжижения природного газа.



Козлов Андрей Михайлович. Кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник кафедры Оборудования нефтепереработки РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина. Специалист в области методов анализа природного газа и продуктов нефтегазопереработки



Жагфаров Фирдавес Гаптелфартович. Доктор технических наук, чл. корр. РАЕН, профессор, заместитель заведующего кафедрой Газохимии РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина по учебной работе, член диссертационных советов РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина. Автор более 200 научных публикаций. Специалист в области процессов пиролиза углеводородного сырья и нефтехимии

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

Карпов Алексей Борисович
Козлов Андрей Михайлович
Жагфаров Фирдавес Гаптелфартович

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ГАЗА И ГАЗОКОНДЕНСАТА

Редактор *Т.К. Рубинская*
Художник-график *М.С. Голубева*
Технический редактор *Г.В. Лехова*
Корректор *Е.М. Федорова*
Компьютерная верстка *Ю.А. Титова*

Подписано в печать 09.11.2015. Формат 60х90 ¹/₁₆. Гарнитура «Петербург».
Печать офсетная. Печ. л. 15,0. Тираж 300 экз. Заказ № 42772.

ISBN 978-5-91961-170-7



Отпечатано в типографии ООО «ТДДС-Столица-8».
111024 г. Москва,
просп. Энтузиастов, 11А, корп. 1, офис 1
Тел. 8 (495) 363-48-84
<http://capitalpress.ru>