ГОСТ Р 50802—95

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НЕФТЬ

Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов

Издание официальное

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН ТК 139 «Сжиженное газообразное топливо» (ВНИИУС)

2 ПРИНЯТ И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного Комитета РФ по стандартизации, метрологии и сертификации от 11 июля 1995 г. № 377

3 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

4 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Январь 2005 г.

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта России

© ИПК Издательство стандартов, 1995
© ИПК Издательство стандартов, 2005
© СТАНДАРТИНФОРМ, 2008
Переиздание (по состоянию на апрель 2008 г.)

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Аппаратура, материалы и реактивы 2
4 Отбор проб 2
5 Подготовка к анализу 2
6 Проведение анализа 4
7 Обработка результатов 6
8 Точность метода 7

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НЕФТЬ

Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов

Petroleum. Method for determination of hydrogen sulfide, methyl- and ethylmercaptans

Дата введения 1996—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на меркаптансодержащие стабилизированные товарные нефти и устанавливает метод определения массовой доли сероводорода, метил- и этилмеркаптанов от 2,0 до 200 млн$^{-1}$. При необходимости метод может быть использован для определения более высоких значений массовой доли сернистых соединений в нефти при соответствующем разбавлении ее бессернистым растворителем.

Метод может быть применен для газовых конденсатов и легких углеводородных фракций.

Сущность метода заключается в разделении компонентов анализируемой пробы с помощью газовой хроматографии, регистрации выходящих из хроматографической колонки сероводорода, метил- и этилмеркаптанов пламенно-фотометрическим детектором (ПФД) и расчете результатов определения методом абсолютной градуировки.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

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

ГОСТ 701—89 Кислота азотная концентрированная. Технические условия

ГОСТ 857—95 Кислота соляная синтетическая техническая. Технические условия.

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

ГОСТ 2517—85 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб

ГОСТ 2603—79 Ацетон. Технические условия

ГОСТ 3022—80 Водород технический. Технические условия

ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 6613—86 Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 13379—82 Нефть. Определение углеводородов C_1—C_6 методом газовой хроматографии

ГОСТ 14921—78 Газы углеводородные сжиженные. Методы отбора проб

ГОСТ 17299—78 Спирт этиловый технический. Технические условия

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

ГОСТ 17567—81 Хроматография газовая. Термины и определения

ГОСТ 24104—88* Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия

ГОСТ 24676—81 Пентаны. Метод определения углеводородного состава

* С 1 июля 2002 г. введен в действие ГОСТ 24104—2001.

Издание официальное
★

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

ГОСТ 25706—83 Лупы. Типы, основные параметры. Общие технические требования

3 Аппаратура, материалы и реактивы

Хроматограф серии “Цвет-500" или ”Кристалл-2000", или любой хроматограф с ПФД, порог чувствительности по сере $2{,}6 \cdot 10^{-12}$ г/см^3.

Печь муфельная электрическая, обеспечивающая нагрев до 1100 °С с погрешностью 20 °С.

Шкаф сушильный, обеспечивающий нагрев до 150 °С, с погрешностью ±5 °С.

Весы лабораторные аналитические 2-го класса, с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104.

Весы лабораторные 4-го класса, модели ВЛК-500, ВЛКТ-500 по ГОСТ 24104.

Лупа измерительная с ценой деления 0,1 мм по ГОСТ 25706.

Линейка измерительная с ценой деления 1 мм.

Секундомер типа СДСпр-1, 2-го класса.

Машина электрическая счетная для инженерных работ.

Пробоотборники металлические по ГОСТ 14921.

Микрошприц типа Газохром 101 или МШ-1, или МШ-10, или “Hamilton”, или аналогичного типа для ввода жидких проб.

Шприц газовый вместимостью 1 или 2 см^3.

Колба круглодонная типа КГП-3-1-250 ТХС по ГОСТ 25336.

Чашка фарфоровая по ГОСТ 9147.

Эксикатор 2-230 по ГОСТ 25336.

Сита лабораторные с сетками по ГОСТ 6613.

Цилиндр 1-100 по ГОСТ 1770.

Насос водоструйный по ГОСТ 25336.

Хромосорб Т.

Диатомитовый кирпич измельченный фракцией с размером частиц 0,125 — 0,160 мм или 0,160 — 0,250 мм, или 0,250 — 0,315 мм.

Стандартные образцы газовых смесей на основе сернистых соединений ГСО 6454—92.

Баня песчаная.

Воздух технический по ГОСТ 17433.

Водород технический сжатый марки Б1 сорт по ГОСТ 3022.

Гелий газообразный очищенный в баллоне.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Спирт этиловый технический по ГОСТ 17299.

Ацетон х.ч. по ГОСТ 2603.

Кислота соляная х.ч. по ГОСТ 3118 или синтетическая техническая по ГОСТ 857.

Кислота азотная концентрированная по ГОСТ 701.

Трубка тефлоновая или стеклянная длиной 4 — 11 м, внутренним диаметром 3 мм или от 2,0 до 4 мм.

Стандартные жидкие фазы: *бис*-2(цианэтил)овый эфир-оксидипропионитрил-(ОДПН) х.ч. для хроматографии, или 1, 2, 3-*трис* (β-цианэтокси)пропан (ТБЦЭП) х.ч. для хроматографии, или полифениловый эфир, или любая жидкая фаза, обеспечивающая требуемую степень разделения компонентов.

П р и м е ч а н и е — Допускается применять аналогичные приборы и материалы по классу точности и чистоте не ниже предусмотренных стандартом.

4 Отбор проб

Отбор проб нефти производят по ГОСТ 2517 в герметичные металлические пробоотборники типа ПУ-50 по ГОСТ 14921. Допускается отбор проб в специальные контейнеры по ГОСТ 24676.

5 Подготовка к анализу

5.1 Подготовка хроматографических колонок

5.1.1 Материал колонок

Для выполнения анализа применяют стеклянную или тефлоновую газонепроницаемую трубку внутренним диаметром от 2 до 4 мм. Наружный диаметр колонки должен соответствовать входным отверстиям испарителя и детектора.

5.1.2 Форма колонок

Колонка может иметь любую форму, которая соответствует размерам термостата и не имеет острых углов или перегибов.

5.2 Подготовка сорбентов

Для получения надежных результатов анализа можно использовать хроматографическую колонку с любым сорбентом, обеспечивающим разделение серосодержащих соединений (ССС) и их отделение от углеводородов C_1 — C_7, при этом степень разделения (R) для компонентов сероводород-метилмеркаптан и метилмеркаптан-этилмеркаптан, а также углеводородов C_1 — C_7 и ССС должна быть не менее 1.

Степень разделения вычисляют по ГОСТ 17567.

Определение степени разделения выполняют на газовом хроматографе с детектором по теплопроводности или пламенно-ионизационным.

Для получения необходимой степени газохроматографического разделения эффективность хроматографической колонки (n) по этилмеркаптану, выражаемая числом теоретических тарелок, должна быть не менее 3500. Эффективность хроматографической колонки определяют в соответствии с ГОСТ 17567.

Ниже приведены типы хроматографических тефлоновых колонок, которые могут быть рекомендованы для выполнения измерений сероводорода, метил- и этилмеркаптанов в нефти:

Длина, м	4—6	4—6	11	
Внутренний диаметр, мм	3—4	3—4	2,0	
Стационарная жидкая фаза	2—6 %	ОДПН	2 %	ТБЦЭП
Твердый носитель	Диатомитовый кирпич	Диатомитовый кирпич	Хромосорб Т 40—60 меш	12 % полифенилового эфира + 0,5 % H_3PO_4

5.2.1 Приготовление сорбента

Отсеянный от пыли диатомитовый кирпич требуемой фракции помещают в круглодонную колбу, заливают смесью соляной и азотной кислот в соотношении 3:1 и кипятят с обратным холодильником 3 ч, затем промывают водой до слабокислой реакции (pH 4,5 — 5,0), высушивают в сушильном шкафу при 120 — 150 °С до сыпучего состояния и выдерживают в муфельной печи при 1000 — 1100 °С не менее 3 ч, затем помещают в эксикатор, дают остыть и отсеивают от пыли.

На подготовленный твердый носитель (ТН) наносят стационарную жидкую фазу (СЖФ), массу которой определяют расчетным путем. СЖФ растворяют в ацетоне или любом другом подходящем растворителе, заливают полученным раствором необходимое количество ТН, перемешивают, закрывают и оставляют стоять 2 ч. Объем раствора должен покрыть весь ТН слоем жидкости. Затем полученную смесь нагревают на песчаной бане или колбонагревателе при 50 °С, при этом содержимое колбы периодически перемешивают, легко встряхивая или поворачивая ее. После того как сорбент станет сыпучим, его вакуумируют 30 мин при той же температуре. Приготовленный сорбент отсеивают от пыли и хранят в закрытой склянке.

5.3 Заполнение колонки

Чистую сухую колонку заполняют подготовленным сорбентом с помощью вакуум-насоса. Для этого один конец колонки закрывают тампоном из стекловолокна (стеклоткани) и присоединяют к вакуум-насосу. К другому концу колонки подсоединяют воронку, через которую мелкими порциями при постукивании деревянной палочкой подают сорбент. Плотность набивки около 8,5 $см^3$/м при диаметре колонки 3 мм. После заполнения открытый конец колонки закрывают тампоном.

5.4 Подготовка хроматографа к анализу

5.4.1 Подготовку хроматографа к выполнению анализа и вывод на рабочий режим выполняют в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

5.4.2 Колонку, заполненную сорбентом, устанавливают в термостат колонок и, не подсоединяя к детектору, кондиционируют 3 ч в токе газа-носителя при 50 °С для ОДПН или 80 °С для колонки с ТБЦЭП. Расход газа-носителя 30 см^3/мин.

Новую колонку с полифениловым эфиром на хромосорбе *Т* активируют при расходе газа-носителя 80 см^3/мин, поднимая температуру со скоростью 2 °С/мин до 100 °С и выдерживая при этой температуре 16 ч.

После окончания кондиционирования колонку охлаждают до комнатной температуры, подсоединяя ее выходной конец к детектору, и проверяют герметичность газовой линии.

5.4.3 В испаритель хроматографа вставляют стеклянную газонаправляющую трубку, в которую перед каждым анализом для улавливания смолистых веществ из нефти помещают сложенную в 2—3 раза полоску фильтровальной бумаги размером примерно 6 × 80 мм или тампон из стекловолокна, выдержанного 3 ч при 500 °С.

5.5 Градуировка хроматографа

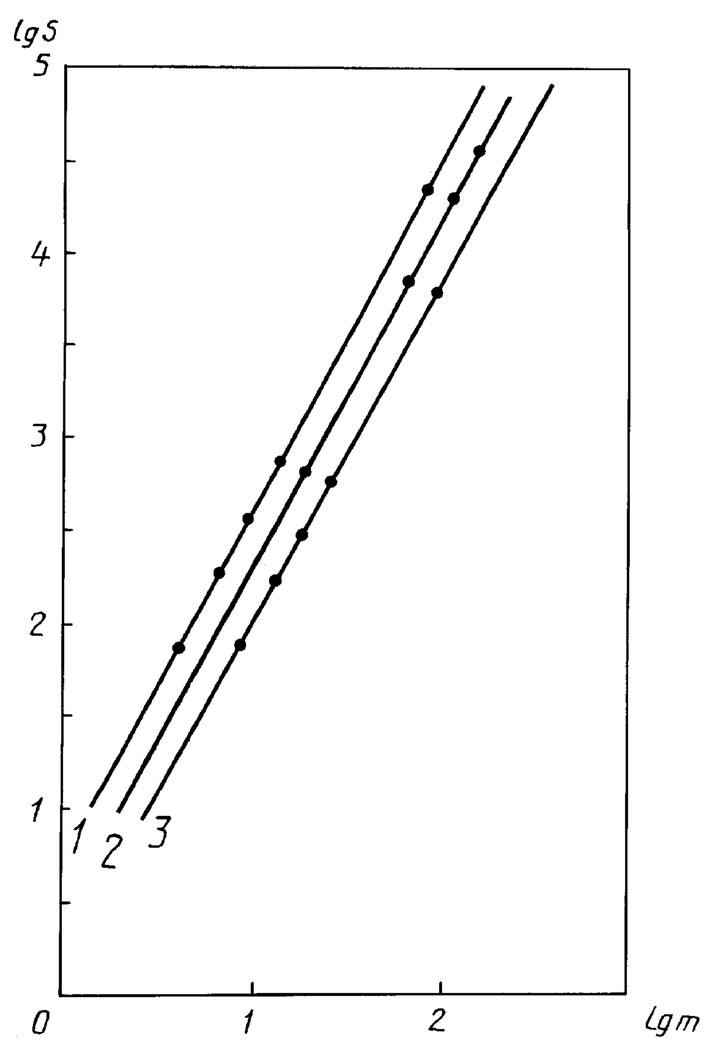
Градуировочные характеристики хроматографа получают на основании анализа стандартных газовых образцов с известными массовыми концентрациями сероводорода, метил- и этилмеркаптанов в инертном газе при условиях анализа, указанных в 6.1. Для градуировки прибора используют не менее двух СО, концентрация компонентов в которых отличается не более чем в 10 раз. Газонепроницаемым шприцем вводят в хроматограф разный объем СО, повторяя каждый ввод не менее семи раз до получения воспроизводимых по высоте пиков компонентов. По полученным данным строят на миллиметровой бумаге логарифмическую зависимость площади пика компонента от его массы, введенной в хроматограф. При работе необходимо следить, чтобы прибор не был перегружен большим количеством серосодержащих соединений, о чем может свидетельствовать появление на хроматографе отрицательных пиков или инверсия пиков сернистых компонентов. В последнем случае нужно уменьшить объем вводимой пробы. Массу введенного ССС $m_{ст}$ вычисляют по формуле

$$m_{ст} = C_{ст} V_{ст}\ 10^6,$$

где $C_{ст}$ — массовая концентрация сернистых соединений в СО, мг/м^3;

$V_{ст}$ — объем СО, введенного в хроматограф, м^3;

10^6 — коэффициент пересчета мг в нг.



1 — сероводород; *2* — метилмеркаптан; *3* — этилмеркаптан lg *S* — lg площади пика ССС; lg *m* — lg массы ССС

Рисунок 1 — Градуировочный график

Диапазон градуировочной зависимости должен охватывать интервал предполагаемых массовых долей анализируемых компонентов и экстраполяция графической зависимости не должна превышать 10 % в области больших или меньших концентраций.

Градуировочную зависимость проверяют ежедневно по стандартным образцам.

Массовая доля компонентов в СО не должна отличаться от результатов определений, полученных по градуировочным зависимостям, на величину, превышающую значения сходимости, указанные в таблице 2.

Если полученный результат окажется за пределами установленной точности, корректируют градуировочный график.

Типовые графические зависимости для сероводорода, метил- и этилмеркаптанов приведены на рисунке 1.

П р и м е ч а н и е — Для градуировки хроматографа допускается применять приборы для приготовления газовых смесей динамическим методом типа “Микрогаз”, “Динакалибратор” или любой другой с относительной погрешностью приготовления смеси ±10,0 %.

6 Проведение анализа

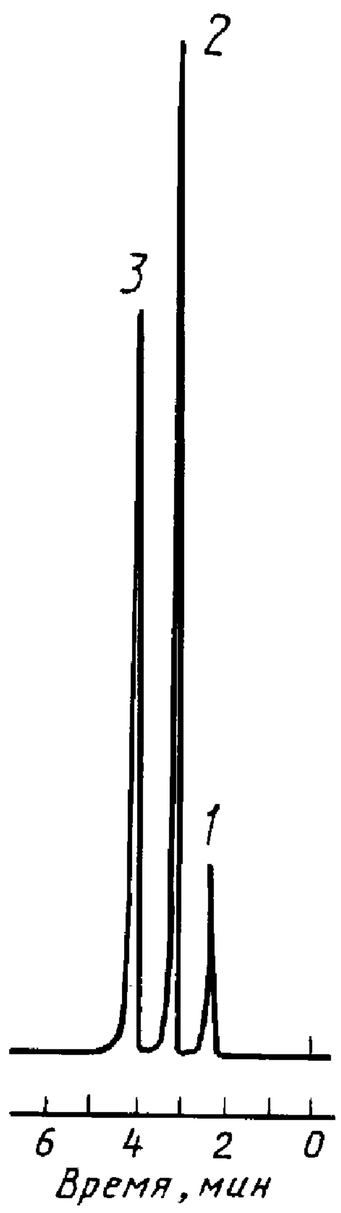
6.1 Условия проведения анализа

6.1.1 Массовую долю сероводорода, метил- и этилмеркаптанов в нефти определяют в изотермическом режиме на хроматографической колонке. Для указанных в 5.2 хроматографических колонок приведены условия проведения анализа:

	2 % ТБЦЭП или 2—6 % ОДПН	12 % ПФЭ + 0,5 % H_3PO_4
Температура термостата колонок, °С	35	60
Температура испарителя, °С	70	160
Скорость газа-носителя (гелия, азота), $см^2$/мин	30	80
Температура детектора, расходы водорода и воздуха устанавливаются согласно инструкции к приборам		
Объем вводимой пробы, мкл (в зависимости от массовой доли измеряемых компонентов)	0,2—1,0	0,2—1,0
Шкала электрометрического усилителя и масштаб подбираются экспериментально в зависимости от массовой доли		
Скорость движения диаграммной ленты, мм/ч	240	240

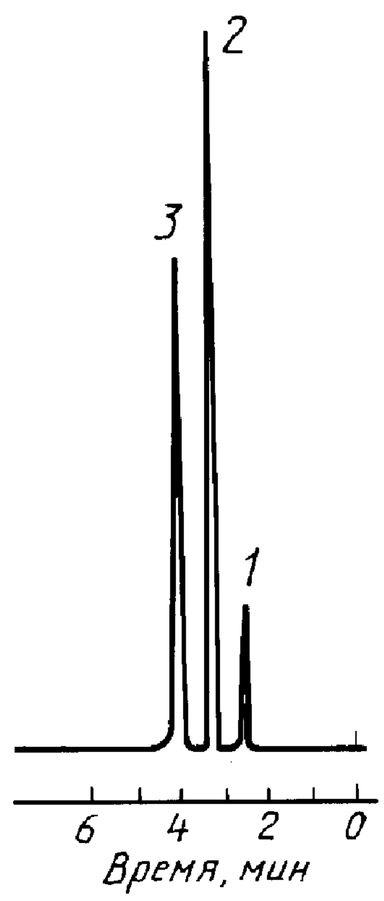
После выхода этилмеркаптана температуру термостата колонок поднимают до 50 °С для колонки с СДПН, 80 °С — для ТБЦЭП, 100 °С — для ПФЭ на хромосорбе Т и продувают колонку от тяжелых компонентов нефти примерно 30—40 мин. Общее время анализа составляет 35—45 мин.

Типовые хроматограммы сероводорода, метил- и этилмеркаптанов и нефти приведены на рисунках 2—4.



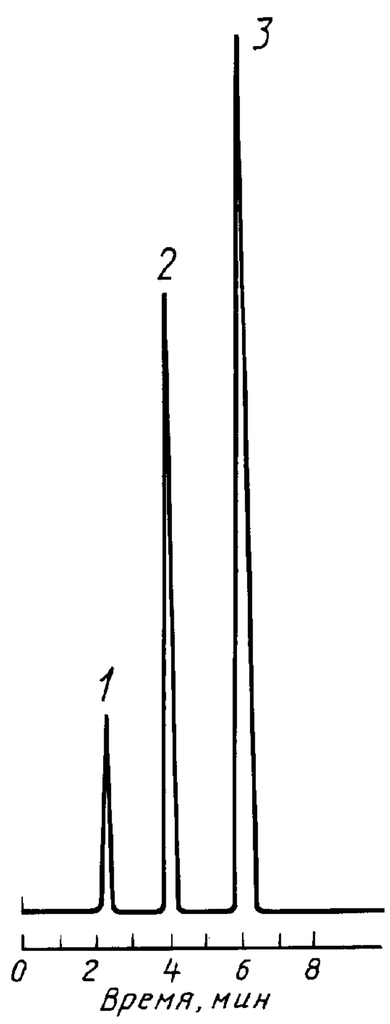
1 — сероводород; *2* — метилмеркаптан; *3* — этилмеркаптан

Рисунок 2 — Типовая хроматограмма сернистых соединений в нефти на колонке с 2 % ОДПН на диатомитовом кирпиче



1 — сероводород; *2* — метилмеркаптан; *3* — этилмеркаптан

Рисунок 3 — Типовая хроматограмма сернистых соединений в нефти на колонке с 2 % 1, 2, 3-ТБЦЭП на диатомитовом кирпиче



1 — сероводород; *2* — метилмеркаптан; *3* — этилмеркаптан

Рисунок 4 — Типовая хроматограмма сернистых соединений в нефти на колонке с 12% полифенилового эфира + 0,5 % H_3PO_4 на хромосорбе Т

6.2 Ввод пробы в хроматограф

После выхода хроматографа на режим микрошприцем отбирают 0,2—1,0 мкл нефти из пробоотборника, прокалывая иглой уплотнительное кольцо пробоотборника, и вводят в испаритель.

7 Обработка результатов

7.1 Качественную расшифровку пиков ССС проводят по характеристикам удерживания, данным в таблице 1 или полученным при анализе СО, а также по типовым хроматограммам.

Т а б л и ц а 1 — Логарифмические индексы удерживания сернистых соединений

Наименование компонентов	2 % ОДПН на кирпиче	2 % ТБЦЭП на кирпиче	Полифениловый эфир + 0,5 % H_3PO_4 на хромосорбе Т
Сероводород	313	408,3	327
Метилмеркаптан	553	531,6	507
Этилмеркаптан	585,3	605,4	588

П р и м е ч а н и е — Логарифмические индексы удерживания определяют согласно ГОСТ 17567.

7.2 Массовую долю определяемого сернистого соединения в нефти C_i, млн$^{-1}$, вычисляют по формуле

$$C_i = \frac{10^{\lg m_i}}{10^9\, V\rho} \cdot 10^6,$$

где $\lg m_i$ — величина, найденная по градуировочной зависимости согласно lg площади пика i-го компонента;

V — объем введенной пробы нефти, см^3;

ρ — плотность нефти, г/см^3;

10^9 — коэффициент пересчета г в нг;

10^6 — коэффициент пересчета массовой доли измеряемого компонента, млн$^{-1}$.

7.3 Площадь пика ССС S измеряют интегратором или вычисляют вручную как произведение высоты пика h, мм, на его ширину, измеренную на половине высоты ($\mu 0{,}5$, мм) с учетом масштаба регистратора A по формуле

$$S = h\,\mu_{0,5}\,A.$$

Высоту пика измеряют с помощью линейки от основания до вершины пика. Ширину пика измеряют от внешнего контура одной стороны пика до внутреннего контура другой стороны с помощью измерительной лупы или микроскопа.

7.4 За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений. Если расхождение между параллельными определениями превышает сходимость, указанную в таблице 2, то проводят переградуировку прибора и повторяют анализ. Результат анализа округляют до первого десятичного знака.

Т а б л и ц а 2 — Показатели точности метода

Массовая доля компонентов, млн$^{-1}$	Сходимость, млн—1	Воспроизводимость, млн$^{-1}$
От 2,0 до 3,0	1,0	1,5
Св. 3,0 до 10,0	1,5	3,0
“ 10,0 ” 30,0	3,0	6,0
“ 30,0 ” 50,0	5,0	11,0
“ 50,0 ” 100,0	8,0	17,0
“ 100,0 ” 150,0	13,0	26,0
“ 150,0 ” 200,0	17,0	30,0

8 Точность метода

8.1 Сходимость

Два результата определений, полученные одним исполнителем, признаются достоверными (с 95%-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значений, указанных в таблице 2.

8.2 Воспроизводимость

Два результата анализа, полученные в двух разных лабораториях, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значений, указанных в таблице 2.

УДК 665.6:543.554:546.221:547.269:006.354 ОКС 75.040 Б19 ОКСТУ 0209

Ключевые слова: нефть, хроматография, массовая доля, сероводород, метилмеркаптан, этилмеркаптан, пламенно-фотометрический детектор, градуировка, стандартные образцы

Редактор *М.И. Максимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.В. Бучная*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Подписано в печать 16.06.2008. Формат 60x84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ.л. 1,40. Уч.-изд. л. 0,95. Тираж 44 экз. Зак. 802.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.