

ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА СОСТАВА СЖИЖЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ. РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СЖИЖЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ В БАЛЛОНАХ ПОСТОЯННОГО ДАВЛЕНИЯ

Мешков А. В.

Специалист ФГУП «ВНИИМ
им. Д. И. Менделеева»
Россия, 190005, г. Санкт-Петербург,
Московский пр-т, 19
E-mail: Lkonop@b10.vniim.ru

Осипов Е. В.

Специалист ФГУП «ВНИИМ
им. Д. И. Менделеева»
Россия, 190005, г. Санкт-Петербург,
Московский пр-т, 19
E-mail: Lkonop@b10.vniim.ru

В статье рассмотрены аспекты метрологического обеспечения газо-хроматографического анализа, сжиженных углеводородов, оценены источники неопределенности измерений.

Ключевые слова: стандартные образцы углеводородных газов.

Внедряемые в аналитическую практику меры повышения точности измерений в области контроля качества продуктов переработки углеводородного сырья, в частности сжиженных углеводородных газов (СУГ), должны основываться на использовании надежных стандартных образцов для градуировки газохроматографического оборудования. С 1 июня 2012 года введен в действие национальный стандарт ГОСТ Р 54484–2011 [1]. Методы определения углеводородного состава (разработка ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»), который в настоящее время является наиболее актуальным как в части применяемого аналитического оборудования, так и метрологического обеспечения.

Однако этот стандарт действует наряду с межгосударственным ГОСТ 10679–76 [2], в котором отсутствуют метрологические требования к образцам для градуировки хроматографов, что при проведении торговых операций приводит к разногласию при расчете компонентного состава поставляемого СУГ между поставщиками и потребителями, использующими разные нормативные документы.

Сравнительная характеристика стандартов

Кроме вышеуказанных документов за рубежом и странах СНГ используют методы ASTM D 2163 [3] и ISO 7941 [4], модифицированный стандарт — ГОСТ Р (разработка ООО «Газпром ВНИИГАЗ»), в Республике Беларусь с 1 января 2012 года действует стандарт СТБ ISO 7941–2011 [5], текст которых идентичен международному ISO 7941:88 [4]. Аналогичный государственный стандарт, СТ РК ISO 7941–2004 [6], уже несколько лет действует в Республике Казахстан. Сравнивая содержания этих стандартов, можно выделить ключевые факторы, влияющие на правильность измерения состава СУГ. Сравнение метрологических характеристик измерений в указанных стандартах приведено в табл. 1.

Как следует из таблицы, регламентированные в этих документах значения показателей точности практически одинаковые. При метрологической экспертизе



Таблица 1
Сравнительные характеристики показателей точности

Диапазон измерений молярной доли, %	ГОСТ Р 54484	ГОСТ ISO 7941
	Расширенная относительная неопределенность $U(x)$, % отн.	Показатель точности $\pm\delta$, % отн. (для ПИД)
0,002–0,1	30–20,2	29,9–20
0,1–1,0	20–14,6	19,9–10
1,0–10	15–6	9,4–4
10–50	6–2,48	4–2
50–99,8	2,5–1	2–0,2

выяснилось, что русскоязычная версия стандарта [4] при определении показателей точности анализа компонентного состава не учитывает систематическую погрешность, связанную с использованием стандартного образца, и возможность применения государственного образца для обеспечения прослеживаемости измерения к Государственному первичному эталону единицы молярной доли компонентов в газообразных средах ГЭТ 154–2011.

Рассматривая методологические подходы, применяемые в новых нормативных документах, можно сказать, что они отвечают современному уровню развития аналитической химии и соответствуют новейшим достижениям в области газовой хроматографии. При грамотном выборе газохроматографической аппаратуры специалист способен застраховать себя от получения значимой инструментальной погрешности, поскольку производители аналитического оборудования нашли способы решения аппаратных проблем.

Таким образом, достоверность контроля качества сжиженных углеводородных газов в значительной степени определяется **правильностью градуировки средств измерений**, применяемых при проведении испытаний качества СУГ, используя метод газохроматографического анализа.

Учет и снижение составляющей неопределенности при использовании для градуировки ГСО дает возможность исключить получение недостоверного результата измерений.

Начиная с 2008 года, учитывая потребности нефтяной и газовой промышленности в градуировке средств измерений, предназначенных для анализа сжиженных углеводородных газов, ВНИИМ им. Д. И. Менделеева приступил к разработке стандартных образцов.

При разработке стандартных образцов были проведены работы по качественному и количественному

определению возможных составов СУГ, выпускаемых предприятиями нефте- и газоперерабатывающего комплекса, использующих различное сырье. В первую очередь на основании данных заводских лабораторий, полученных в соответствии с требованиями ГОСТ 10679–76 [2], определялись диапазоны концентраций компонентов СУГ, выпускаемых в стране. Затем была дана метрологическая оценка погрешности измерений, полученной на различных типах оборудования отечественного и зарубежного производства. В итоге на основании предоставленной статистики в строгом соответствии с нормативными документами, регламентирующими качество товарной продукции СУГ, был выработан подход к методам и средствам не только приготовления образцов, но и хранения и использования их, что оказалось значимым фактором при метрологической аттестации образцов.

Источники неопределенности измерений

Одним из основных определяемых показателей качества СУГ, установленных в действующих отечественных стандартах, является массовая доля углеводородных компонентов. При проведении сравнения требований нормативных документов (ГОСТ и ТУ), регламентирующих качество товарных марок СУГ, по количественному содержанию углеводородов, было выявлено, что нормируются одни и те же компоненты и значения для анализа сжиженных углеводородных газов (табл. 2).

Изучая состав сжиженных углеводородных газов по результатам измерений на предприятиях (табл. 2), выявили, что в оценку неопределенности газохроматографического анализа реально значимую величину вносит неопределенность установления метано-этановой фракции в основной смеси, состоящей из пропана.

Особенностью анализа сжиженных углеводородных смесей является тот факт, что при пробоотборе газа в контейнеры для последующего хроматографического анализа увеличивается риск извлечения пробы – непредставительной по низкокипящему компоненту. Это явление, по всей вероятности, связанное с процессами, происходящими на границе раздела фаз, приводит к изменению содержания метан-этановой фракции в пробоотборнике, что, в свою очередь, приводит к получению недостоверных результатов. Непредставительность анализируемой хроматографическим методом пробы вносит значимую составляющую неопределенности измерения, даже приводит к недостоверности получаемого результата. Однако именно этот факт не учитывается при аналитическом процессе, а именно при градуировке хроматографа.

Таблица 2
Нормируемое содержание компонентов СУГ

Наименование показателей	Норма, установленная по НД		Усредненное значение СУГ, поставляемого на экспорт
	ГОСТ 51104-97 Марка ПТ	ГОСТ 21443-75	
Массовая доля компонентов, %:			
Метана-этана, не более	2,0	2,0	0,8–2,0
Пропана, не более	–	–	
не менее	95,0	95,0	95–97
Суммы бутанов, не более	5,0	5,0	0,5–1,0
не менее	–	–	
в том числе:			
нормального бутана, не менее	–	–	
изобутана, не более	–	–	
Суммы непредельных углеводородов, не более	2,0	2,0	0,3–1,0
Массовая доля метанола, %, не более	0,005	0,005	< 0,005

Аналогичные процессы можно наблюдать при исследовании стабильности состава стандартных образцов СУГ в баллонах, где стандартный образец находится в двухфазном состоянии.

Для оценки вклада этого процесса в неопределенность измерения состава сжиженной углеводородной смеси была смоделирована и приготовлена, а затем

проанализирована смесь с высоким содержанием метана, что не является характерным для товарных марок СУГ.

На рис. 1 приведен график, демонстрирующий изменение содержания метана в смеси СУГ в зависимости от его расходования во время использования.

Эти данные показывают, что опорожнение баллона наполовину приводит к изменению содержания метана от 4,7 до 3,2 %.

Полученные результаты объясняются нестабильностью содержания легких компонентов в двухфазных системах «жидкость–газ», что является неприемлемым для хранения и использования стандартного образца состава в обычных баллонах и послужило поводом для разработки новых

подходов к выбору принципа действия пробоотборников и баллонов для хранения и использования СО.

Наряду с факультативным использованием стандартного образца для градуировки хроматографической аппаратуры рекомендация соблюдения условий репрезентативного отбора пробы нашла отражение в межгосударственном стандарте ГОСТ 14921–78 [7]



Рис. 1. Изменение содержания метана в СУГ в зависимости от его расходования



(с изменениями № 3 от 08.10.1999): возможность использования специализированного контейнера с применением изменяющегося объема газа. Однако данная процедура носит только рекомендательный характер.

Государственные стандартные образцы

Задача количественного сохранения компонентов и, как следствие, правильности градуировки средств измерений была решена применением баллонов постоянного давления, предназначенных для хранения и использования СО, разрабатываемых на основе эталонов сравнения, получаемых гравиметрическим методом с использованием Государственного первичного эталона единицы молярной доли компонентов в газожидкостных средах ГЭТ 154–2011.

Использование таких стандартных образцов обеспечивает стабильность содержания метана и этана при измерении на эталонной аппаратуре и при градуировке рабочих средств измерений.

В настоящее время практика использования баллонов постоянного давления («контейнеров изменяющегося объема» в редакции ГОСТ 14921–78 [7]) широко распространена за рубежом и закреплена в нормативных

Таблица 3
Перечень ГСО СУГ

Наименование ГСО	Регистрационный номер в Государственном реестре
ГСО-СУГ-ПТ	ГСО 9388–2009
ГСО-СУГ-ПБТ (СПБТ)	ГСО 9389–2009
ГСО-СУГ-ПБА	ГСО 9390–2009
ГСО-СУГ-БТ	ГСО 9387–2009
ГСО-СУГ-ПА	ГСО 9386–2009

документах ASTM D 3700 [8] и ISO 4257 Liquefied petroleum gases. Method of sampling [9].

В результате этой работы разработанные ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» и утвержденные Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии типы Государственных стандартных образцов с присвоением регистрационных номеров в Госреестре внесены для использования в качестве образцов для градуировки хроматографов в ГОСТ Р 54484–2011 [1] и могут быть использованы при работе по ГОСТ 10679–76 [2]. Перечень в табл. 3.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 54484–2011 Газы углеводородные сжиженные. Методы определения углеводородного состава.
2. ГОСТ 10679 Газы углеводородные сжиженные, поставляемые на экспорт, ТУ.
3. ASTM D 2163–2007 Стандартный метод определения содержания углеводородов в сжиженных нефтяных газах и смесях пропана/пропилена с помощью газовой хроматографии.
4. ISO 7941:1988 Пропан и бутан технические. Анализ методом газовой хроматографии.
5. СТБ ISO 7941–2011 Пропан и бутан технические. Газохроматографический анализ.
6. СТ РК ИСО 7941–2004 Пропан и бутан технические. Анализ методом газовой хроматографии.
7. ГОСТ 14921–78 Газы углеводородные сжиженные. Методы отбора проб.
8. ASTM D 3700–12 Standard Practice for Obtaining LPG Samples Using a Floating Piston Cylinder.
9. ISO 4257:2001 Газы сжиженные нефтяные. Метод отбора проб.
10. ГОСТ 21443–75. Газы углеводородные сжиженные, поставляемые на экспорт. Технические условия.
11. ГОСТ 27578–87 Газы углеводородные сжиженные для автомобильного транспорта. Технические условия.
12. ГОСТ Р 51104–97 Газы Российского региона углеводородные сжиженные, поставляемые на экспорт. Технические условия.
13. ГОСТ Р 52087–2003 Газы углеводородные сжиженные топливные. Технические условия.

THE DISTINCTIVE FEATURES OF THE ANALYSIS OF LIQUEFIED HYDROCARBON GASES COMPOSITION. DEVELOPMENT OF REFERENCE MATERIALS OF LIQUEFIED HYDROCARBON GASES IN CONSTANT PRESSURE CYLINDERS

A. V. Meshkov, E. V. Osipov

The aspects of metrological assurance of gas chromatographic analysis of liquefied hydrocarbons are considered, sources of the measurement uncertainty are evaluated.

Key words: reference materials of hydrocarbon gases.