

Акционерное общество
«Волжский научно-исследовательский институт
углеводородного сырья»
(АО «ВНИИУС»)

УТВЕРЖДАЮ



Генеральный директор
АО «ВНИИУС»

А.М. Мазгаров

«23» декабря 2019 г.

ОТЧЕТ №01-12-19

о проведении испытаний портативного газового хроматографа «S-Хром» с электрохимическим детектором с целью его применения для определения массовой доли сероводорода, метилмеркаптана, этилмеркаптана в нефти.

Казань, 2019г.

1 ОБЪЕКТ И ЦЕЛЬ ИСПЫТАНИЙ

Объект испытаний: хроматограф газовый портативный «S-Хром» (далее – хроматограф), заводской номер 0417200, производитель – ООО Научно-техническая фирма «БАКС». Хроматограф укомплектован электро-химическим детектором (ЭХД), капиллярной колонкой, краном-дозатором для ввода газообразных проб, испарителем для ввода жидких проб, программным обеспечением «Анализатор», предназначенным для получения и обработки хроматографической информации.

Цель испытаний: применение хроматографа для определения массовой доли сероводорода, метилмеркаптана, этилмеркаптана в нефти в диапазоне от 2 до 200 млн⁻¹.

2 УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ

Общие условия:

- температура окружающего воздуха, °С от 15 до 25;
- относительная влажность воздуха, % от 30 до 80;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.) от 84,0 до 106,7 (от 630 до 800);
- напряжение переменного тока, В 220 ± 22;
- частота переменного тока, Гц 50 ± 1;
- отсутствие механических воздействий, внешних электрических и магнитных полей, влияющих на работу аппаратуры;
- содержание агрессивных газов и паров, уровень рентгеновского излучения в пределах санитарных норм.

Режим работы хроматографа:

Температура детектора, °С	45
Температура испарителя, °С	100
Температура термостата колонок, °С	70
Тип газа-носителя	воздух
Давление газа-носителя, кПа	50
Расход сбросного потока, см ³ /мин	25

3 ХОД ИСПЫТАНИЙ

3.1 Определение предела обнаружения

Для определения предела обнаружения серосодержащего компонента (по массе) анализировали стандартный образец состава сероводород, метилмеркаптан,

этилмеркаптан в гелии (далее – СО) при условиях по п.2. Пробу СО вводили в хроматограф краном-дозатором последовательно 5 раз. Предварительно провели измерение уровня флуктуационных шумов h_0 . Его значение составило 0,35мкВ.

Предел обнаружения G_{min} , нг, вычисляли по формуле:

$$G_{min} = \frac{3 \cdot h_0 \cdot C_i}{h_{i\text{сред}} \cdot V_{пр}} \quad (1),$$

где h_0 – уровень флуктуационных шумов, мВ

C_i – массовая концентрация i -го серосодержащего компонента в СО, мг/м³

$h_{i\text{сред}}$ – средняя высота пика i -го серосодержащего компонента, мВ

$V_{пр}$ – объем газовой пробы, см³

$h_{i\text{сред}}$ вычисляли как среднее арифметическое высот пиков из 5-ти определений

Результаты определения представлены в таблице 1

Таблица 1

Компонент	C_i , мг/м ³	$h_{i\text{сред}}$, мкВ	$V_{пр}$, см ³	G_{min} , нг
Сероводород	20,9	2236,7	0,59	0,017
Метилмеркаптан	19,6	612,24	0,59	0,057
Этилмеркаптан	22,3	328,22	0,59	0,121

При условии ввода пробы нефти объемом 1 мм³ и средней плотности нефти 0,89 мг/мм³, массовая доля 2 млн⁻¹ соответствует массе 1,78нг. Как видно из таблицы полученные значения G_{min} не превышают данного значения.

3.2 Определение селективности детектора

Селективность детектора – это свойство избирательно регистрировать соединения определенного класса, в данном случае серосодержащие соединения. В данной аналитической задаче это свойство играет очень важную роль, т.к. наличие в пробе нефти чрезвычайно широкого спектра органических соединений (преимущественно углеводородов) не позволяет провести разделение компонентов на колонке таким образом, чтобы определению серосодержащих соединений не помешало наложение других компонентов смеси.

С целью исследования селективности анализировали СО пропана в гелии (0,26%) и метана в азоте (0,20%) при условиях по п.2. Пробу каждого СО вводили в хроматограф краном-дозатором последовательно 3 раза. И в том, и в другом случае хроматографических пиков обнаружено не было. Таким образом, можно говорить о том, что у детектора ЭХД, установленного в хроматографе, чувствительность к предельным углеводородам практически отсутствует.

3.3 Определение сходимости выходных сигналов при анализе СО

Использовали СО на основе серосодержащих компонентов. Концентрации компонентов: сероводород 20,9 мг/м³, метилмеркаптан 19,6 мг/м³, этилмеркаптан 22,3 мг/м³. Пробу СО вводили в хроматограф краном-дозатором последовательно 10 раз, при условиях по п.2. Объем газовой пробы – 0,59 см³. Фиксировали площадь пиков S_i по каждому компоненту, вычисляли среднюю площадь (как среднее арифметическое из 10 определений) и относительную сходимость выходных сигналов r_i , %, которую вычисляли по формуле:

$$r_i = 100\% \cdot \frac{S_{i\max} - S_{i\min}}{S_{i\text{средн}}} \quad (2),$$

где $S_{i\max}$ - максимальное значение площади пика i -го компонента из 9 определений,

$S_{i\min}$ - минимальное значение площади пика i -го компонента из 9 определений

Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2

Компонент	S_i , ед.*10 ³	$S_{i\text{средн}}$, ед.	r_i , %
Сероводород	885,8	891,9	1,8
	896,8		
	900,7		
	896,7		
	894,0		
	888,2		
	884,6		
	894,5		
	885,4		
Метилмеркаптан	892,3	312,9	1,9
	309,6		
	313,2		
	314,8		
	314,0		
	313,9		
	311,4		
	313,8		
	314,9		
314,0			

	315,4		
Этилмеркаптан	237,7	241,0	2,3
	241,2		
	242,0		
	239,9		
	241,0		
	238,2		
	241,7		
	242,7		
	242,1		
	243,3		

Как видно из таблицы, значение r_i не превышает 2,3%.

3.4 Определение сходимости выходных сигналов при анализе нефти.

В качестве пробы использовали нефть, содержащую сероводород, метилмеркаптан, этилмеркаптан. 1 мм³ пробы нефти при помощи микрошприца вводили в испаритель хроматографа последовательно 10 раз, при условиях по п.2.

Фиксировали площадь пиков S_i по каждому компоненту, измеренную концентрацию X_i , вычисляли среднюю площадь и среднюю концентрацию $X_{i\text{ сред}}$ (как среднее арифметическое из 10 определений) и относительную сходимость выходных сигналов r_i .

Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3

Компонент	$S_i, \text{ед.} \cdot 10^3$	$S_{i\text{ сред}}, \text{ед.} \cdot 10^3$	$X_i, \text{млн}^{-1}$	$X_{i\text{ сред}}, \text{млн}^{-1}$	$r_i, \%$
Сероводород	11254	11697	174,8	181,7	5,6
	11835		183,8		
	11784		183,0		
	11904		184,9		
	11661		181,1		
	11908		184,9		
	11600		180,1		
	11665		181,2		
	11710		181,9		
	11646		180,9		

Метилмеркаптан	42,644	43,418	1,770	1,803	3,8
	44,143		1,833		
	43,859		1,821		
	43,075		1,788		
	42,327		1,757		
	44,284		1,838		
	43,263		1,796		
	43,864		1,821		
	43,796		1,818		
	42,929		1,782		
Этилмеркаптан	298,83	297,14	18,33	18,23	6,6
	303,45		18,61		
	299,48		18,37		
	304,27		18,66		
	297,93		18,27		
	305,38		18,73		
	295,79		18,14		
	293,57		18,01		
	285,85		17,53		
	286,89		17,60		

Значение r_i не превышает 6,6%.

3.5 Оценка линейности детектора

Для оценки линейности использовали два СО на основе серосодержащих компонентов с различным содержанием метилмеркаптана и этилмеркаптана в диапазоне измерения. Пробу каждого СО вводили в хроматограф краном-дозатором последовательно 5 раз, при условиях по п.2. Для каждого СО вычисляли среднюю площадь i -го меркаптана $S_{i\text{ сред}}$ и соотношение полученных значений $S_{i\text{ сред}}(\text{СО №2}) / S_{i\text{ сред}}(\text{СО №1})$

Аналогичные определения проводили на газовом хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000» с детектором пламенно-ионизационным (ПИД). Предварительно линейность ПИД была проверена на СО углеводородов.

Полученные данные приведены в таблице 4.

Таблица 4

Компонент	$S_{i\text{сред}}$, ед. (СО №1)	$S_{i\text{сред}}$, ед. (СО №2)	Соотношение: $S_{i\text{сред}}(\text{СО №2}) / S_{i\text{сред}}(\text{СО №1})$
Испытуемый хроматограф (детектор ЭХД)			
Метилмеркаптан	0,053875	1,535	28,49
Этилмеркаптан	0,037675	0,8095	21,49
Хроматограф «Хроматэк-Кристалл 5000» (детектор ПИД)			
Метилмеркаптан	1,724	49,316	28,61
Этилмеркаптан	2,706	56,732	20,97

Как видно из данных таблицы, значения $S_{i\text{сред}}(\text{СО №2}) / S_{i\text{сред}}(\text{СО №1})$ идентичны на испытуемом хроматографе (с детектором ЭХД) и на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000» (с детектором ПИД), что указывает на удовлетворительную линейность детектора ЭХД в данном диапазоне.

Примечание: в данном эксперименте намеренно учитывали только соотношение площадей, игнорируя концентрации, чтобы исключить возможную погрешность в паспортном значении концентраций компонентов СО, которая может возникнуть при их аттестации и хранении. При этом линейность детектора ПИД принимали за эталон. Компонент сероводород при проведении эксперимента не учитывали, в связи с отсутствием чувствительности у ПИД к данному компоненту.

3.6 Построение градуировочной зависимости

Градуировочный график строили по данным анализов трех СО с различным содержанием серосодержащих компонентов.

Анализировали СО, при условиях по п.2., делали 5 последовательных определений. Для i -го серосодержащего соединения определяли градуировочный коэффициент K_i . Его вычисляли по формуле:

$$K_i = \frac{C_i}{S_{i\text{сред}} \cdot V_{np}} \quad (3),$$

где C_i - концентрация i -го компонента в СО, мг/м³

$S_{i\text{сред}}$ - средняя площадь i -го компонента на хроматограмме (в серии из 5-ти определений)

V_{np} - объем пробы, см³

Среднее значение градуировочного коэффициента $K_{i\text{средн}}$ вычисляли, как среднее арифметическое K_i по трем СО.

На основании полученных данных для каждого i -го компонента вычисляли относительное расхождение градуировочных коэффициентов R_i , %, по следующей формуле:

$$R_i = 100\% \cdot \frac{K_{i\max} - K_{i\min}}{K_{i\text{средн}}} \quad (4),$$

где $K_{i\max}$ - максимальное значение градуировочного коэффициента i -го серосодержащего соединения;

$K_{i\min}$ - минимальное значение градуировочного коэффициента i -го серосодержащего соединения.

Результаты представлены в таблице 5.

Таблица 5

СО №	C_i , мг/м ³	$V_{пр}$, см ³	$S_{i\text{сред}}$, ед.*10 ³	K_i	$K_{i\text{средн}}$	R_i , %
сероводород						
CONo1	156,2	0,59	5378	0,0171	0,0165	8,48
CONo2	20,9		743,1	0,0166		
CONo3	4,9		184,0	0,0157		
метилмеркаптан						
CONo1	222,0	0,59	3827	0,0342	0,0361	10,25
CONo2	19,6		318,5	0,0363		
CONo3	5,0		77,8	0,0379		
этилмеркаптан						
CONo1	296,7	0,59	3568	0,0491	0,0516	7,56
CONo2	22,3		248,4	0,0530		
CONo3	4,4		49,2	0,0528		

3.7 Оценка постоянства коэффициента деления потока при вводе газовых и жидких проб

Определяли соотношение площадей хроматографических пиков меркаптанов при вводе газовой пробы СО (S_{CO}) и жидкой пробы нефти (S_H). В качестве S_{CO} и S_H использовали среднее арифметическое значение площади из пяти определений.

Данные измерения провели при различных условиях:

- условия по п.2 (с делением потока)

- то же, но без деления потока (сбросной поток равен нулю) и без деления потока газа-носителя в испарителе хроматографа.

Результаты представлены в таблице 6.

Таблица 6

	С делением потока			Без деления потока		
	S_{CO} , ед*10 ³	S_H , ед*10 ³	S_{CO}/S_H	S_{CO} , ед*10 ³	S_H , ед*10 ³	S_{CO}/S_H
метилмеркаптан	209,2	4,82	43,4	716,0	16,6	43,1
этилмеркаптан	245,8	8,18	30,0	809,4	28,1	28,8

Как видно из данных таблицы, значение S_{∞}/S_n при вводе пробы с делением потока незначительно отличается от аналогичного соотношения при вводе пробы без деления потока.

3.8 Оценка влияния загрязнения хроматографического тракта при вводе проб нефти.

Вводили пробу нефти последовательно 10 раз, после чего контролировали наличие посторонних пиков на нулевой линии в течение 60 мин. За этот период времени посторонних пиков зафиксировано не было. Затем провели 3 последовательных определения пробы гексана (1мм^3) при условиях измерений. В зоне выхода определяемых компонентов пиков не зарегистрировано.

4 ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИСПЫТАНИЙ

4.1 Эксплуатационные характеристики хроматографа

Хроматограф компактный, не занимает много места в лаборатории, габариты: $360*285*160$ мм. Можно использовать, как переносной.

Хроматограф не требует наличия в лаборатории 40-литрового баллона со сжатым газом (гелием или азотом). В качестве газа-носителя используется воздух: нагнетаемый встроенным компрессором или от внешнего источника. Встроенный компрессор работает в непрерывном режиме и создает некомфортный уровень акустических шумов. Поэтому предпочтительно использовать внешний безмасляный компрессор. В производственных лабораториях воздух после компрессора желательно также пропускать через фильтр каталитического дожига органических веществ, во избежание попадания в хроматографический тракт паров углеводородов. Детектор ЭХД не требует других вспомогательных газов (таких как водород).

Характеристика детектора ЭХД линейная в испытанном диапазоне измерения, что позволяет проводить определения с большей точностью, чем при использовании нелинейных детекторов. Кроме того, есть возможность расширения диапазона за счет программируемого деления усиления сигнала детектора. Линейность характеристики, в сочетании с небольшим временем анализа (5 мин.) значительно упрощает процедуру градуировки и контроля градуировочного графика.

Во избежание накопления тяжелых компонентов нефти в хроматографической капиллярной колонке реализована обратная продувка предварительной колонки.

Для контроля состояния, настроек хроматографа, а также для сбора и обработки хроматографических данных используется программное обеспечение «Анализатор».

4.2 Выводы

По результатам испытаний сделаны следующие выводы:

- определение предела обнаружения – удовлетворительные результаты (далее – уд)
- определение селективности детектора – уд.
- определение сходимости выходных сигналов при анализе СО – уд.
- определение сходимости выходных сигналов при анализе нефти – уд.
- оценка линейности детектора – уд.
- построение градуировочной характеристики – уд.

- оценка постоянства коэффициента деления потока при вводе газовых и жидких проб – уд.
- оценка влияния загрязнения хроматографического тракта при вводе проб нефти – уд.

Таким образом, хроматограф может быть рекомендован для определения массовой доли сероводорода, метилмеркаптана, этилмеркаптана в нефти в диапазоне от 2 до 200 млн⁻¹.

