

Обзор

Газохроматографический анализ компонентного состава сжиженного углеводородного газа по ГОСТ Р 54484-2011



1 Резюме

В статье анализируются различные подходы при определении компонентного состава сжиженных углеводородных газов (СУГ), примеры хроматограмм, сравнение способов ввода образца СУГ, приводятся общие выводы.

Приказ N 504-ст ФЕДЕРАЛЬНОГО АГЕНТСТВА ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ от 1 ноября 2011 г утверждает для добровольного применения национальный стандарт Российской Федерации "Газы углеводородные сжиженные. Методы определения углеводородного состава" с датой введения в действие 1 июня 2012 г (далее ГОСТ Р 54484).

Цель введения ГОСТ Р 54484 - обеспечение анализа сжиженных углеводородных газов (СУГ) более высокими точностными характеристиками с использованием современной аналитической аппаратуры. ГОСТ Р 54484 регламентирует получение результатов измерений молярной доли компонентов СУГ с нормированными значениями неопределенности современного метрологического обеспечения измерений.

ГОСТ Р 54484 разработан с учетом положений межгосударственного стандарта ГОСТ 10679-76 "Газы углеводородные сжиженные. Метод определения углеводородного состава", а также межгосударственных и национальных стандартов, регламентирующих требования к компонентному составу СУГ: ГОСТ 21443-75, ГОСТ 20448-90, ГОСТ 27578-87, ГОСТ Р 52087-2003 и ГОСТ Р 51104-97.

Кроме того, при разработке ГОСТ Р 54484 были учтены положения международных стандартов:

EN 589:2000E "Автомобильное топливо – сжиженный углеводородный газ (СУГ) – требования и методы испытаний",

ISO 7941:1988 (E) "Промышленный пропан и бутан – анализ методом газовой хроматографии",

EN ISO 4259:1992 "Нефтепродукты – Определение и применение точных данных в методах испытаний".

В ГОСТ Р 54484 определяются следующие компоненты:

- Метан¹
- Этан*
- Этен*
- Пропан
- Пропен*
- Изобутан
- н-Бутан
- Бутен-1*
- Изобутен*
- транс-Бутен-2*
- цис-Бутен-2*
- Бутадиен-1,3*
- Изопентан
- н-Пентан
- 2,2-Диметилпропан*
- Пентен-1*
- 3-Метилбутен-1*
- 2-Метилбутен-1*
- транс-Пентен-2*
- цис-Пентен-2*
- Гексан*
- Метанол*

Указаны диапазоны молярных долей определяемых компонентов и расширенная неопределенность результатов измерений молярных долей.

Измерение молярной доли компонентов в соответствии с ГОСТ Р 54484 может проводиться в более широких диапазонах, неопределенность результатов измерений может быть определена по формулам, приведенным в приложении А ГОСТ Р 54484.

В ГОСТ Р 54484 указывается возможность использования как насадочных, так и капиллярных колонок.

Для получения достоверных результатов измерений молярной доли метана и этана в составе СУГ ГОСТ Р 54484 рекомендует использовать специализированные баллоны постоянного давления поршневого типа.

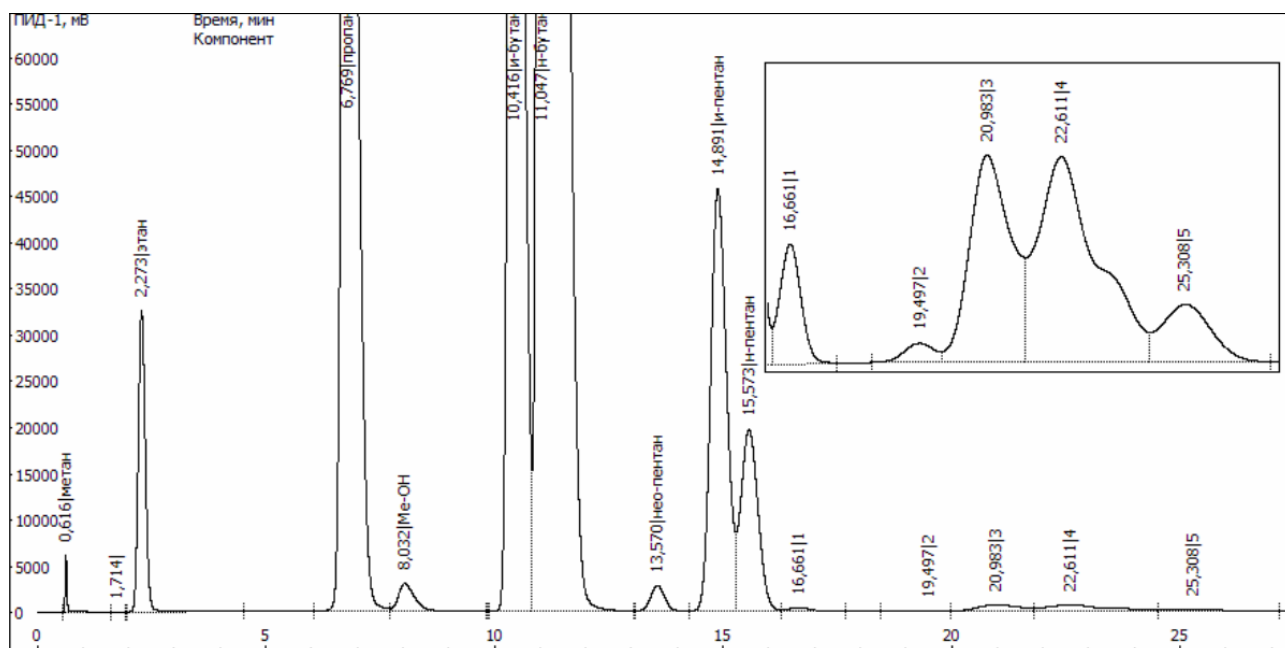
Для отбора проб СУГ, анализ состава которых не предполагает измерение молярной доли метана и этана, допускается использование пробоотборников сифонного типа (конструкция пробоотборников приведена в ГОСТ Р 54484) и двухвентильные пробоотборники (по ГОСТ 14921).

При выполнении измерений могут быть использованы системы дозирования двух видов, а именно, с прямой подачей образца СУГ в хроматографическую колонку под давлением или с предварительным разгазированием пробы в испарительной камере. Ввод образцов СУГ с предварительным разгазированием в испарительной камере в данной статье не рассматривается.

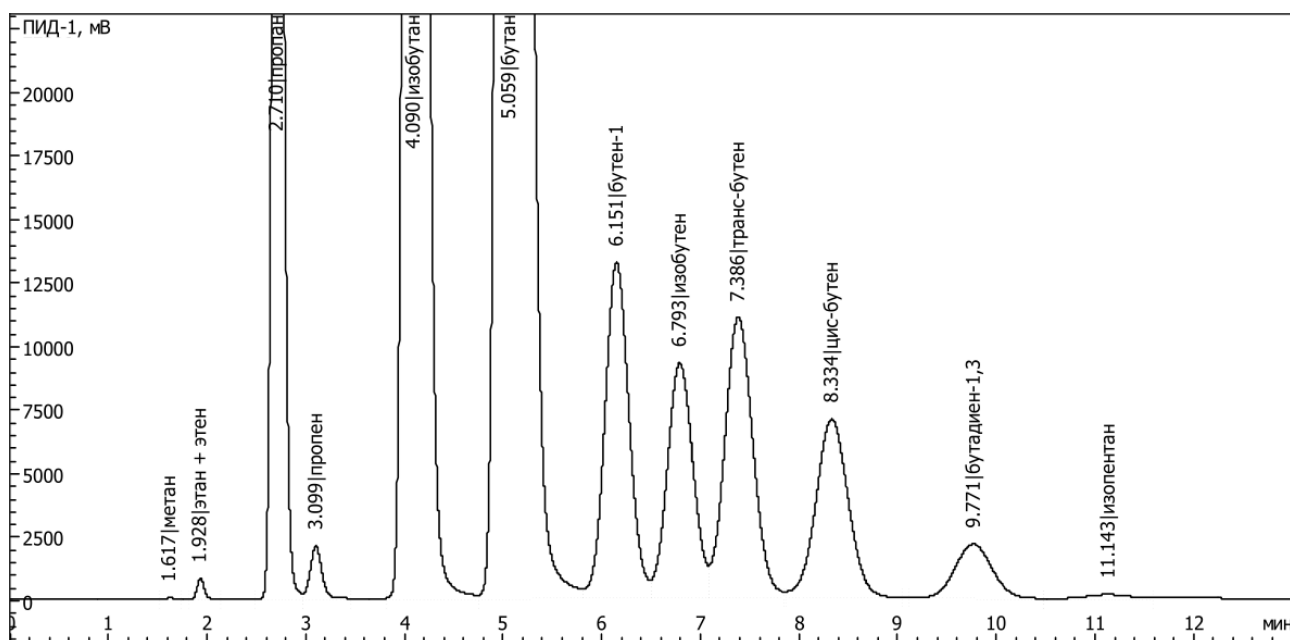
¹ Компонент может отсутствовать в анализируемом образце СУГ или может не определяться.

2 Выбор колонки

На рисунках ниже показаны хроматограммы анализа образцов СУГ на насадочных и капиллярной колонках, детектор ПИД.

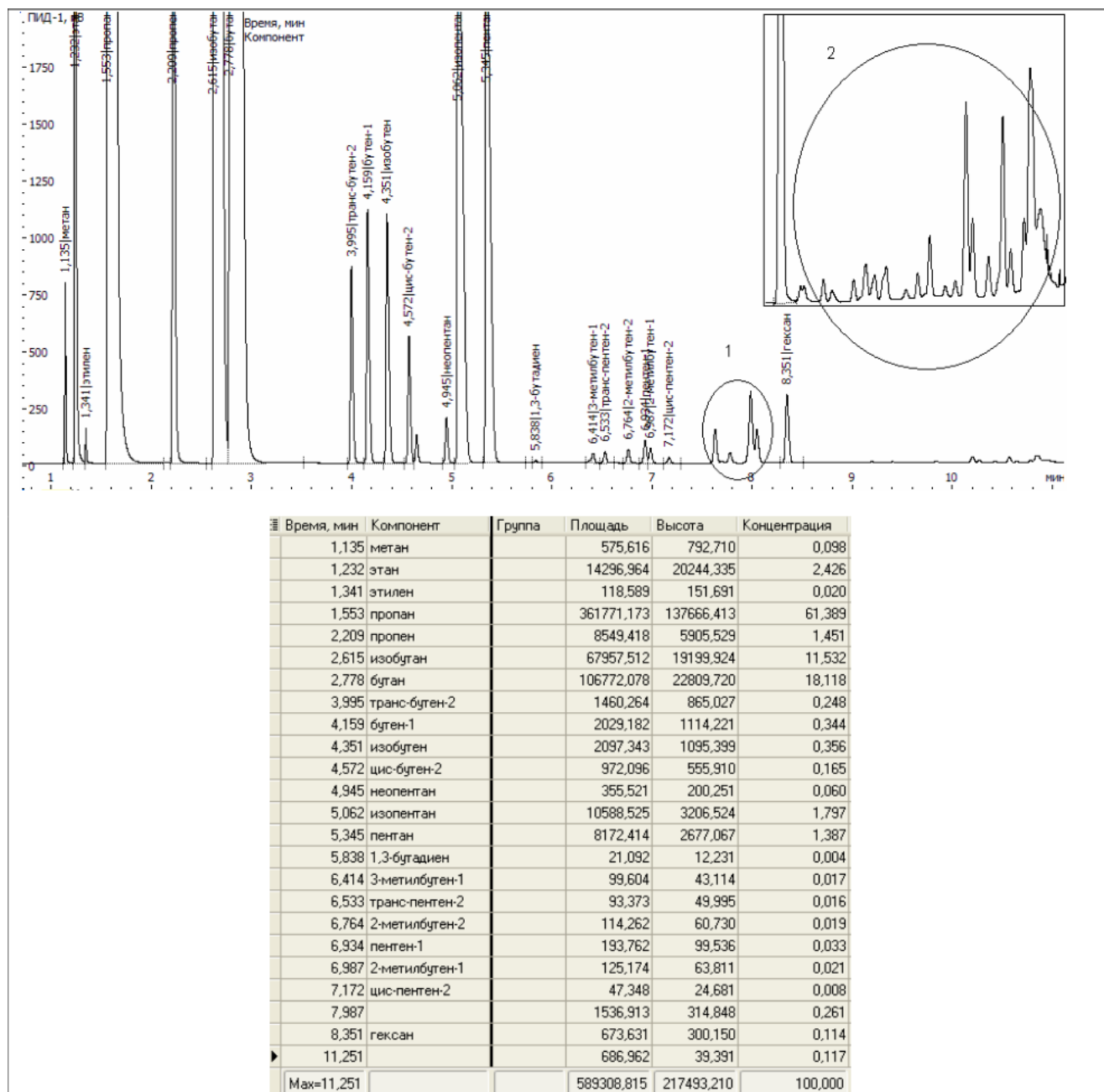


Хроматограмма товарного СУГ с содержанием метанола, насадочная колонка Porapak Q (2мх2мм), ввод пробы краном-дозатором сжиженных газов, объем 1 мкл



Хроматограмма СУГ с высоким содержанием непредельных углеводородов, насадочная колонка Вазелиновое масло и Дибутилфталат на ТЗК (6 м х 3 мм), ввод пробы краном-дозатором сжиженных газов, объем 1 мкл

На насадочных колонках недостаточно хорошее разделение непредельных углеводородов, но тем не менее, они могут применяться при проведении рутинных анализов.



Хроматограмма и расчет анализа товарного СУГ, капиллярная колонка HP-PLOT Al₂O₃ S (30 м × 0,53 мм × 15 мкм), ввод пробы краном-дозатором сжиженных газом, деление 1:5, объём 0,25 мкл, детектор ПИД

Разделение пиков на капиллярной колонке позволяет более детально анализировать состав образца СУГ. Например, в приведенной хроматограмме на капиллярной колонке образца СУГ, можно легко рассчитать содержание непредельных углеводородов (включая этен и пропен) – составляет около 3% (расчет методом процентной нормализации по площади пика).

Помимо углеводорода C₆ нормального строения в приведенном примере присутствует соизмеримое количество изомеров гексана (группа пиков 1) и углеводородов выше гексана (группа пиков 2).

Для неуказанных компонентов, которые могут присутствовать в составе СУГ, значения относительных коэффициентов чувствительности (или градуировочных коэффициентов) принимаются равными значениям относительных коэффициентов чувствительности (или градуировочных коэффициентов), установленным для углеводородов нормального строения с аналогичным числом атомов углерода. В группе 1 пиков на хроматограмме это изомеры гексана, в группе пиков 2 – изомеры гептана.

3 Ввод пробы в капиллярную колонку: Split или on-column?

Сравнение результатов анализа СУГ при вводе в широкую капиллярную колонку с делением и без деления потока (прямой ввод в капиллярную колонку), пробоотборник ПГО, детектор ПИД:

Время, мин	Компонент	Площадь	Концентрация	Отн. размах	Количество	Время, мин	Компонент	Площадь	Концентрация	Отн. размах	Количество
1,123	метан	561,416	0,122	10,474	3	1,136	метан	597,132	0,101	6,330	3
1,222	этан	12439,325	2,705	3,264	3	1,232	этан	14459,905	2,443	1,376	3
1,337	этилен	103,274	0,022	4,727	3	1,343	этилен	119,668	0,020	0,926	3
1,559	пропан	286356,965	62,258	0,606	3	1,553	пропан	363183,729	61,358	0,100	3
2,243	пропен	6973,669	1,516	0,843	3	2,214	пропен	8597,805	1,453	0,248	3
2,667	изобутан	52015,823	11,309	0,241	3	2,616	изобутан	68147,918	11,513	0,319	3
2,836	бутан	81004,030	17,611	0,321	3	2,779	бутан	107172,999	18,106	0,130	3
4,089	транс-бутен-2	1097,635	0,239	0,458	3	4,003	транс-бутен-2	1465,688	0,248	0,138	3
4,260	бутен-1	1535,673	0,334	0,325	3	4,168	бутен-1	2035,901	0,344	0,218	3
4,459	изобутен	1585,882	0,345	0,312	3	4,361	изобутен	2103,821	0,355	0,262	3
4,682	цис-бутен-2	725,663	0,158	0,472	3	4,582	цис-бутен-2	974,896	0,165	0,304	3
5,052	неопентан	258,046	0,056	0,712	3	4,952	неопентан	357,479	0,060	0,218	3
5,179	изопентан	7747,532	1,684	0,654	3	5,067	изопентан	10634,099	1,797	0,021	3
5,464	пентан	5955,597	1,295	0,726	3	5,349	пентан	8212,771	1,388	0,105	3
5,979	1,3-бугадиен	16,270	0,004	2,244	3	5,849	1,3-бугадиен	21,569	0,004	3,546	3
6,557	3-метилбутен-1	63,053	0,014	0,441	3	6,424	3-метилбутен-1	100,752	0,017	1,401	3
6,672	транс-пентен-2	68,295	0,015	0,638	3	6,541	транс-пентен-2	93,965	0,016	0,383	3
6,908	2-метилбутен-2	82,886	0,018	0,422	3	6,772	2-метилбутен-2	114,631	0,019	0,235	3
7,085	пентен-1	141,028	0,031	0,264	3	6,943	пентен-1	194,234	0,033	0,393	3
7,139	2-метилбутен-1	91,462	0,020	0,821	3	6,996	2-метилбутен-1	125,964	0,021	0,377	3
7,322	цис-пентен-2	34,673	0,008	0,687	3	7,181	цис-пентен-2	47,659	0,008	0,425	3
8,508	гексан	484,392	0,105	1,681	3	8,355	гексан	676,964	0,114	0,107	3

При вводе образца СУГ с делением потока возможно фракционирование пробы. Поэтому следует выбирать оптимальный объем пробы (соизмеримый) для определенного объема испарителя.

В приведенных примерах слева – ввод образца СУГ объем 0,25 мкл с делением потока 1:5, расход газа-носителя через колонку 8 мл/мин. Справа – прямой ввод образца СУГ краном Хроматэк 0,07 мкл в капиллярную колонку. Сравнительно высокий относительный размах по легким углеводородам можно объяснить тем, что образцы СУГ вводились из пробоотборника ПГО (образец СУГ находился под давлением насыщенных паров). При сравнении результатов анализа, отличающихся способом ввода анализируемого образца в капиллярную колонку (с делением или прямой ввод) при прочих равных условиях, можно видеть разницу в измерении пропана и бутанов.

При вводе образца СУГ непосредственно в колонку и соответственно малых вводимых объемов следует обращать внимание на фильтрацию анализируемого образца.

Например, при вводе образца СУГ 0,06 мкл на входе в кран-дозатор установлен фильтр твердых частиц 2 мкм. То есть, теоретически через фильтр могут проникать частицы размером 2 мкм и менее. Это составляет около 10% от дозируемого объема СУГ.

4 Охлаждаемый кран-дозатор?

Влияние охлаждения крана на результат анализа СУГ, прямой ввод в капиллярную колонку, пробоотборник ПГО двухвентильный, детектор ПИД:

Время, мин	Компонент	Площадь	Концентрация	Ед. концентрации	Отн. размах	Кол.	Время, мин	Компонент	Площадь	Концентрация	Ед. концентрации	Отн. размах	Кол.
1,136	метан	559,467	0,078 %		15,622	3	1,137	метан	640,520	0,088 %		5,535	3
1,234	этан	17938,570	2,505 %		2,545	3	1,236	этан	18616,711	2,557 %		0,946	3
1,340	этилен	131,509	0,018 %		2,404	3	1,344	этилен	156,428	0,021 %		1,408	3
1,560	пропан	448060,965	62,572 %		0,262	3	1,565	пропан	455617,231	62,574 %		0,418	3
2,209	пропен	10711,601	1,496 %		1,060	3	2,228	пропен	10885,614	1,495 %		1,398	3
2,648	изобутан	81467,763	11,377 %		0,636	3	2,667	изобутан	82154,917	11,283 %		0,442	3
2,821	бутан	126426,034	17,656 %		0,751	3	2,843	бутан	127217,497	17,472 %		0,504	3
4,060	транс-бутен-2	1699,066	0,237 %		1,135	3	4,102	транс-бутен-2	1711,731	0,235 %		0,355	3
4,229	бутен-1	2374,593	0,332 %		1,035	3	4,275	бутен-1	2393,132	0,329 %		0,452	3
4,430	изобутен	2490,640	0,348 %		1,166	3	4,478	изобутен	2512,750	0,345 %		0,390	3
4,668	цис-бутен-2	1126,798	0,157 %		1,213	3	4,717	цис-бутен-2	1134,171	0,156 %		0,390	3
5,092	неопентан	400,179	0,056 %		1,886	3	5,135	неопентан	399,765	0,055 %		0,298	3
5,221	изопентан	11976,744	1,673 %		1,298	3	5,265	изопентан	12011,282	1,650 %		0,324	3
5,522	пентан	9165,804	1,280 %		1,194	3	5,569	пентан	9181,893	1,261 %		0,402	3
5,988	1,3-бугадиен	24,733	0,003 %		4,136	3	6,054	1,3-бугадиен	25,078	0,003 %		4,472	3
6,619	3-метилбутен-1	113,317	0,016 %		1,974	3	6,682	3-метилбутен-1	114,483	0,016 %		0,586	3
6,757	транс-пентен-2	105,557	0,015 %		1,914	3	6,818	транс-пентен-2	105,571	0,014 %		0,485	3
7,004	2-метилбутен-2	129,284	0,018 %		1,809	3	7,066	2-метилбутен-2	129,639	0,018 %		0,057	3
7,179	пентен-1	219,982	0,031 %		1,225	3	7,245	пентен-1	220,633	0,030 %		0,337	3
7,234	2-метилбутен-1	142,431	0,020 %		1,175	3	7,300	2-метилбутен-1	143,386	0,020 %		0,475	3
7,436	цис-пентен-2	52,905	0,007 %		2,595	3	7,501	цис-пентен-2	52,965	0,007 %		0,304	3
8,750	гексан	748,572	0,105 %		1,184	3	8,810	гексан	743,673	0,102 %		1,225	3

В приведенных примерах слева ввод образца СУГ 0,06 мкл охлажденным до 10 °С краном VICI 4-port 2-posint/volliq, справа температура крана комнатная.

Давление насыщенных паров образца СУГ измеренное образцовым манометром составляло 8,704 кГ/см². Соотношение фаз в пробоотборнике: жидкость/газ равнялось 2/1.

Существенного улучшения величины относительного размаха по компонентам при охлаждении крана-дозатора не наблюдается. Необходимым условием представительного ввода образца СУГ без разгазирования является то, что температура крана не должна быть выше температуры пробоотборника.

Влияние охлаждения крана на результат анализа СУГ, прямой ввод в капиллярную колонку, пробоотборник постоянного давления ПП, детектор ПИД:

Время, мин	Компонент	Площадь	Концентрация	Ед. концентрации	Отн. размах	Кол.	Время, мин	Компонент	Площадь	Концентрация	Ед. концентрации	Отн. размах	Кол.
1,234	метан	845,165	0,126 %		1,772	3	1,149	метан	830,686	0,127 %		1,614	3
1,342	этан	20983,389	2,773 %		0,862	3	1,247	этан	19331,873	2,744 %		0,335	3
1,462	этилен	150,109	0,020 %		0,622	3	1,354	этилен	145,739	0,019 %		0,743	3
1,700	пропан	466214,962	63,121 %		0,168	3	1,578	пропан	453809,963	63,167 %		0,045	3
2,417	пропен	11240,026	1,462 %		0,255	3	2,230	пропен	10859,183	1,452 %		0,933	3
2,881	изобутан	83197,504	11,153 %		0,268	3	2,684	изобутан	80860,739	11,144 %		0,098	3
3,067	бутан	128737,555	17,257 %		0,416	3	2,861	бутан	125153,640	17,248 %		0,110	3
4,381	транс-бутен-2	1725,862	0,224 %		0,207	3	4,110	транс-бутен-2	1685,706	0,225 %		0,578	3
4,563	бутен-1	2417,005	0,314 %		0,176	3	4,280	бутен-1	2358,582	0,315 %		0,516	3
4,770	изобутен	2537,337	0,330 %		0,146	3	4,481	изобутен	2475,874	0,331 %		0,484	3
5,014	цис-бутен-2	1143,331	0,149 %		0,784	3	4,721	цис-бутен-2	1114,691	0,149 %		0,683	3
5,454	неопентан	399,271	0,053 %		0,611	3	5,165	неопентан	389,751	0,053 %		0,556	3
5,585	изопентан	12040,656	1,598 %		0,569	3	5,297	изопентан	11731,922	1,601 %		0,441	3
5,893	пентан	9199,372	1,221 %		0,672	3	5,602	пентан	8965,009	1,223 %		0,598	3
6,376	1,3-бугадиен	24,303	0,003 %		1,355	3	6,051	1,3-бугадиен	24,351	0,003 %		0,777	3
7,031	3-метилбутен-1	115,066	0,015 %		0,996	3	6,706	3-метилбутен-1	111,836	0,015 %		0,768	3
7,160	транс-пентен-2	105,878	0,014 %		0,710	3	6,842	транс-пентен-2	103,051	0,014 %		0,619	3
7,410	2-метилбутен-2	129,831	0,017 %		0,272	3	7,089	2-метилбутен-2	126,550	0,017 %		0,373	3
7,599	пентен-1	220,637	0,029 %		0,129	3	7,267	пентен-1	214,955	0,029 %		1,033	3
7,653	2-метилбутен-1	143,773	0,019 %		0,996	3	7,321	2-метилбутен-1	140,493	0,019 %		1,284	3
7,854	цис-пентен-2	52,905	0,007 %		0,786	3	7,523	цис-пентен-2	51,652	0,007 %		1,504	3
9,189	гексан	740,099	0,097 %		0,815	3	8,860	гексан	720,916	0,097 %		0,304	3

В приведенных примерах слева ввод образца СУГ 0,06 мкл охлажденным до 10 °С краном VICI 4-port 2-posint/volliq, справа температура крана комнатная.

5 Выбор пробоотборника

Сравнение пробоотборников: ввод пробы из двух вентильного пробоотборника ПГО и пробоотборника постоянного давления ПП, прямой ввод в капиллярную колонку, детектор ПИД:

Время, м	Компонент	Площадь	Концентрация	Ед. концентрации	Отн. размах	Кол.	Время, мин	Компонент	Площадь	Концентрация	Ед. концентрации	Отн. размах	Кол.
1.136	метан	559,467	0,078 %		15,622	3	1.149	метан	830,686	0,127 %		1,614	3
1.234	этан	17939,570	2,505 %		2,545	3	1.247	этан	19331,873	2,744 %		0,335	3
1.340	этилен	131,509	0,018 %		2,404	3	1.354	этилен	145,739	0,019 %		0,743	3
1.560	пропан	448060,965	62,572 %		0,262	3	1.578	пропан	453809,963	63,167 %		0,045	3
2.209	пропен	10711,601	1,496 %		1,060	3	2.230	пропен	10859,183	1,452 %		0,933	3
2.648	изобутан	81467,763	11,377 %		0,636	3	2.684	изобутан	80860,739	11,144 %		0,098	3
2.821	бутан	126426,034	17,656 %		0,751	3	2.861	бутан	125153,640	17,248 %		0,110	3
4.060	транс-бутен-2	1699,066	0,237 %		1,135	3	4.110	транс-бутен-2	1685,706	0,225 %		0,578	3
4.229	бутен-1	2374,593	0,332 %		1,035	3	4.280	бутен-1	2358,582	0,315 %		0,516	3
4.430	изобутен	2490,640	0,348 %		1,166	3	4.481	изобутен	2475,874	0,331 %		0,484	3
4.668	цис-бутен-2	1126,798	0,157 %		1,213	3	4.721	цис-бутен-2	1114,691	0,149 %		0,683	3
5.092	неопентан	400,179	0,056 %		1,886	3	5.165	неопентан	389,751	0,053 %		0,556	3
5.221	изопентан	11976,744	1,673 %		1,298	3	5.297	изопентан	11731,922	1,601 %		0,441	3
5.522	пентан	9165,804	1,280 %		1,194	3	5.602	пентан	8965,009	1,223 %		0,598	3
5.988	1,3-бугадиен	24,733	0,003 %		4,136	3	6.051	1,3-бугадиен	24,351	0,003 %		0,777	3
6.619	3-метилбутен-1	113,317	0,016 %		1,974	3	6.706	3-метилбутен-1	111,836	0,015 %		0,768	3
6.757	транс-пентен-2	105,557	0,015 %		1,914	3	6.842	транс-пентен-2	103,051	0,014 %		0,619	3
7.004	2-метилбутен-2	129,284	0,018 %		1,809	3	7.089	2-метилбутен-2	126,550	0,017 %		0,373	3
7.179	пентен-1	219,982	0,031 %		1,225	3	7.267	пентен-1	214,955	0,029 %		1,033	3
7.234	2-метилбутен-1	142,431	0,020 %		1,175	3	7.321	2-метилбутен-1	140,493	0,019 %		1,284	3
7.436	цис-пентен-2	52,905	0,007 %		2,595	3	7.523	цис-пентен-2	51,652	0,007 %		1,504	3
8.750	гексан	748,572	0,105 %		1,184	3	8.860	гексан	720,916	0,097 %		0,304	3

В приведенных примерах ввод образца СУГ 0,06 мкл краном VICI 4-port 2-posit/volliq: слева пробоотборник ПГО двухвентильный, справа пробоотборник постоянного давления. Температура крана комнатная.

Полученные результаты показывают, что существенное улучшение относительного размаха определения компонентов СУГ достигается при вводе пробы из пробоотборника постоянного давления, особенно для образцов СУГ с высоким содержанием легких компонентов.

При вводе образца СУГ из двухвентильного пробоотборника наблюдается занижение содержания легких компонентов С1-С3 и завышение компонентов С4 и выше (метод расчета процентная нормализация по площади пика).

6 Выводы

1. Цель введения ГОСТ Р 54484 - обеспечение анализа СУГ более высокими точностными характеристиками несомненно достигается использованием современной аналитической аппаратуры, программного и метрологического обеспечения анализа. ГОСТ Р 54484 утвержден для добровольного применения. Расчеты в соответствии с ГОСТ Р 54484 должны регулироваться договорами на поставку товарной продукции СУГ.
2. Применение охлаждения крана дозатора СУГ позволяет уменьшить вероятность ошибки оператора при анализе образца СУГ из двухвентильного пробоотборника типа ПГО, но не улучшает метрологических показателей оборудования.
3. Разделение пиков на капиллярной колонке позволяет анализировать состав образца СУГ, включая непредельные углеводороды.
4. Для получения достоверных результатов измерений молярной доли метана и этана в составе СУГ и исключения влияния легких компонентов при приведении результата анализа образца СУГ к 100% рекомендуется использовать специализированные баллоны постоянного давления поршневого типа.