

С.М. Бычков,
А.Н. Коваленко,
Е.Н. Костюк,
А.Л. Мазаник,
С.В. Черепица,
Е.П. Овчинникова,
С.Н. Сушко

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРЯМОГО ИЗМЕРЕНИЯ МЕТАНА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ПРИРОДНОГО ГОРЮЧЕГО ГАЗА ПО ГОСТ 31371 (ISO 6974) МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

УДК 543.544:543.8

Предложены пути внедрения в практику аналитических и контрольных лабораторий нового методического подхода, заключающегося в использовании прямого измерения метана при определении компонентного состава природного горючего газа методом газовой хроматографии.

The article proposes the ways to implement in practice of analytical and control laboratories of a new metrological approach that is characterized by use of direct methane measuring in determination of component compound of nature inflammable gas by gas chromatography method.

Хорошо известно, что коммерческие расчеты за природный горючий газ производятся не просто по количеству поставляемых кубических метров, а с учетом эффективной теплотворной способности этого газа. Эта величина рассчитывается на основе данных хроматографических измерений компонентного состава поставляемого природного горючего газа. Естественно, чем ниже погрешность определения компонентного состава газа, тем меньше неопределенность в цене за газ. В соответствии с решением (протокол №33-2008 от 6 июня 2008 г.) Евразийского Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ЕАСС) с 1 января 2010 года в странах – участниках ЕАСС вступил в силу межгосударственный стандарт ГОСТ 31371 [1]. В таблице 2 части 7 ГОСТ 31371 [1] представлены значения расширенной неопределенности результатов измерений молярной доли компонентов в анализируемых образцах природного горючего газа. Значения расширенной относительной неопределенности результатов измерений молярной доли таких основных, за исключением метана, компонентов как этан, пропан, бутан, изобутан, азот и кислород находятся в пределах от 4 до 6 процентов. Так как расчеты за поставляемый природный горючий газ представляют большой коммерческий интерес, то увеличение точности определения количественного содержания компонентов является, несомненно, актуальной задачей. В связи с вышесказанным вызывают интерес результаты, полученные в работах [2,3]. В работе [3] утверждается, что с помощью серийного газового хроматографа измеряется молярная доля компонентов в образцах природного газа, отобранного из магистрального газопровода, с относительной расширенной неопределенностью содержания компонентов (при коэффициенте охвата $k=2$) существенно более низкой, чем приводится в

ГОСТ 31371 [1]. Так, например, в работе [3] в таблице 2 относительная расширенная неопределенность содержания этана и пропана достигает значения в 0,4 % молярных, что в 10 раз превосходит значения, приведенные в таблице 2 части 7 ГОСТ 31371 [1]. Полагаем, что изложение алгоритма решения такой неожиданной с точки зрения метрологии ситуации представляет интерес не только для исследователей природного горючего газа.

Анализ стандарта ГОСТ 31371 [1] показал, что в части 7 в разделе 11.4.1 приводится краткое описание того случая, когда молярная доля метана может быть определена прямым измерением. Но это допускается «только в случаях, когда сумма молярных долей компонентов (измеренных и неанализируемых, принятых как условно-постоянные) находится в пределах от 98 % до 102 %». Такое ограничение резко сужает область применения прямого измерения метана. Для наглядности рассмотрим следующий довольно типичный случай анализа компонентного состава природного газа. Пусть, например, истинная молярная концентрация метана составляет 98 % и доля остальных компонентов составляет 2 %. Так как ошибка в прямом измерении метана составляет не менее 4 % [1], то в результате выполненного прямого измерения может оказаться, что молярная доля метана составит 102 % и 2 % остальных компонентов. Как следствие, сумма молярных долей всех компонентов составит 104 % и превысит предельное значение 102 % в [1].

Ранее в работах [4–6] была высказана идея и предложены алгоритмы реализации нового методического подхода, предполагающего вовлекать в расчеты отклик основного компонента анализируемой смеси. Во многих случаях применение такого подхода позволяет существенно упростить процедуру самих измерений и повысить достоверность получаемых

данных [6]. Разработка широкодиапазонных систем регистрации как для пламенно-ионизационных детекторов (ПИД), так и для детекторов по теплопроводности (ДТП) газовых хроматографов позволяет на серийном оборудовании начать выполнение штатных определений компонентного состава природного горючего газа с привлечением в проводимые расчеты данных прямых измерений основного компонента природного газа метана.

С целью экспериментальной апробации предложенного методического подхода [4] были проведены первые измерения компонентного состава образца природного горючего газа на серийном газовом хроматографе "Кристалл 5000.1" с детекторами по теплопроводности (катарометрами). Полный контроль и управление газовым хроматографом и автоматическими газовыми дозаторами, сбор и обработка полученных измеренных данных осуществлялись системой UniChrom. Для исследования ОАО «Белтрансгаз» был представлен баллон с образцом природного газа, отобранного из магистрального газопровода, аттестованный отделом физико-химических исследований БелГИМ путем сравнения с компонентным составом газовой смеси, приготовленной гравиметрическим методом.

На рис. 1 и 2 представлены характерные измеренные хроматограммы исследуемого образца природного газа.

Расчет концентраций основного компонента метана и остальных неосновных компонентов в газе можно представить в два этапа последовательных итераций.

На первом этапе предполагаем, что молярная концентрация (в процентах) основного компонента метана X_{me}^0 (%) равна 100%. Тогда молярные концентрации i -го неосновного компонента X_i^0 (%) будут вычислены по следующей формуле:

$$X_i^0 = K_i \cdot S_i \cdot 100 / S_{me}, \quad (1)$$

где S_i и S_{me} – отклики (площади хроматографических пиков) i -го исследуемого компонента и отклик метана, соответственно, K_i – относительный коэффициент чувствительности, определяемый ранее по измерениям газовой смеси с известным содержанием компонентов.

На втором этапе выполняем уточнение концентрации метана

$$X_{me} = 100 - \sum_{i \neq j} X_i^0, \quad (2)$$

где суммирование проводится по всем компонентам, за исключением метана. Подставляем выражение (2) в (1) и получаем следующее окончательное выражение для расчета концентраций компонентов исследуемого образца газа:

$$X_i = K_i \cdot 100 \cdot \left(1 - \sum_{(i \neq j)} K_j \cdot \frac{S_j}{S_{me}}\right) \cdot S_i / S_{me}. \quad (3)$$

В соответствии с п. В.2 первой части ГОСТ 31371 были построены контрольные карты для компонентов исследуемого газа. В качестве примера на рис. 3–6 приведены соответствующие контрольные карты для метана, этана, пропана, 2-метилпропана (изобутана) и н-бутана.

Заключение

Таким образом, анализ полученных экспериментальных данных подтвердил существенное улучшение такой основной метрологической характеристики, как сходимости получаемых данных при нормировке на регистрируемый сигнал основного компонента природного газа метана.

В связи с наличием у современных газовых хроматографов широкодиапазонных систем регистрации целесообразно разработать и внести соответствующие коррективы в международные стандарты ИСО 6974 [7] и межгосударственный стандарт ГОСТ 31371 [1] с целью обеспечения возможности аккредитованным испытательным лабораториям внедрять у себя предложенный методический подход.

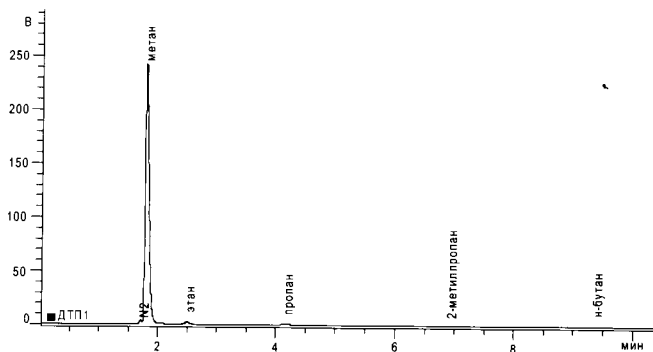


Рис. 1. Измеренные на углеводородной (УВ) колонке хроматограммы образца природного газа. Благодаря применению широкодиапазонной системы регистрации пик основного компонента метана зарегистрирован без искажений

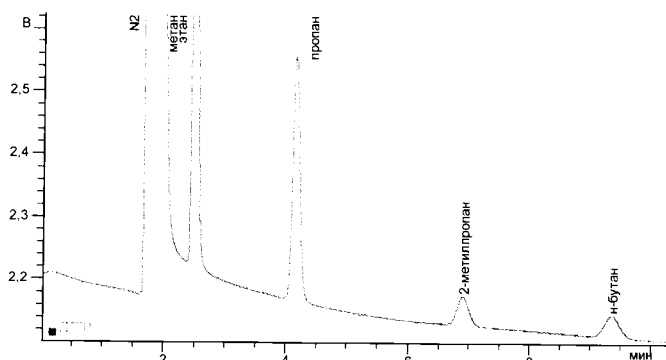


Рис. 2. Измеренные на углеводородной колонке хроматограммы образца природного газа представлены в увеличенном масштабе. Амплитуды пиков 2-метилпропана (изобутана) и н-бутана в 100 раз превосходят уровень шумов и в то же время в 7000 раз меньше амплитуды пика основного компонента метана

Список использованной литературы

- ГОСТ 31371. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности.
- Отчет о НИОКР «Создать эталон единиц молярной доли компонентов природного газа для метрологического обеспечения контроля качества газообразного топлива» (номер государственной регистрации 20061403), БелГИМ, 2007.

- Ключиц А.С., Скакун С.С., МIRONЧИК А.М. Национальный эталон единицы молярной доли компонентов природного газа в газовых смесях // Метрология и приборостроение. – 2008. – №3. – С. 4–8.
- Charapitsa S.V., Bychkov S. M., Kavalenka A. N., Mazanik A. L., Sholomitskii K.V., Selezmina N.M. Main Component (Solvent) as Internal Standard for Chromatographic Quantitative Analysis of Impurities // Abstracts of Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry

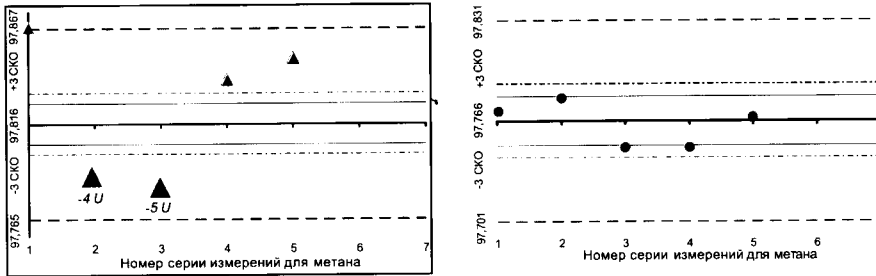


Рис. 3. Контрольные карты для метана. Слева представлены измерения, выполненные по ГОСТ 31371, а справа представлены измерения, выполненные с учетом отклика метана. Паспортное значение концентрации метана равно 97,759 процента молярных

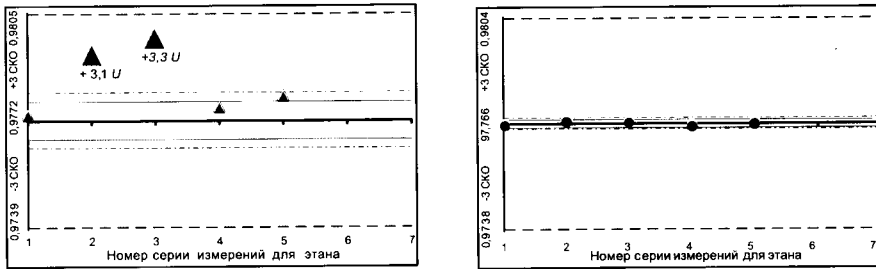


Рис. 4. Контрольные карты для этана. Слева представлены измерения, выполненные по ГОСТ 31371, а справа представлены измерения, выполненные с учетом отклика этана. Паспортное значение концентрации этана равно 0,977 процента молярных

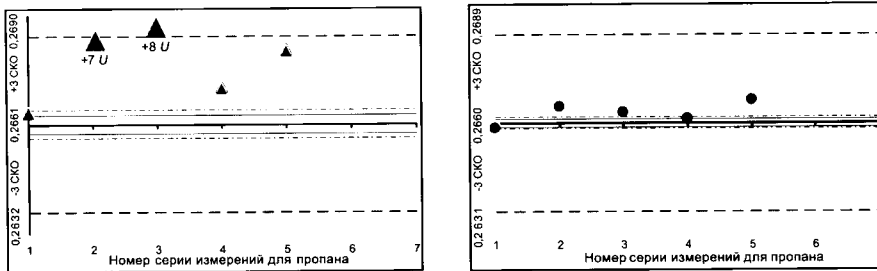


Рис. 5. Контрольные карты для пропана. Слева представлены измерения, выполненные по ГОСТ 31371, а справа представлены измерения, выполненные с учетом отклика пропана. Паспортное значение концентрации пропана равно 0,266 процента молярных

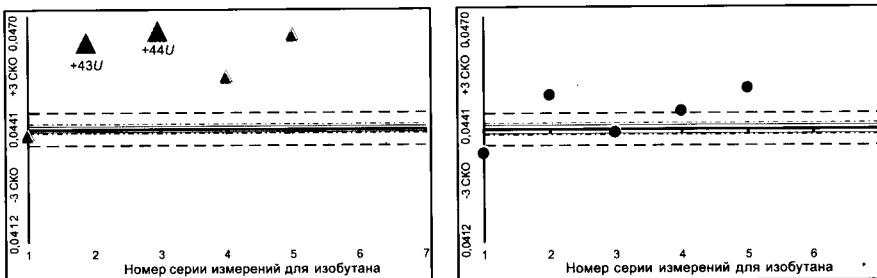


Рис. 6. Контрольные карты для изобутана. Слева представлены измерения, выполненные по ГОСТ 31371, а справа представлены измерения, выполненные с учетом отклика изобутана. Паспортное значение концентрации изобутана равно 0,0441 процента молярных

and Applied Spectroscopy, March 9-14, 2003, Orlando, Florida, № 1480P, P. 526-527.

5. Черепица С.В., Бычков С.М., Коваленко А.Н., Мазаник А.Л., Селемина Н.М., Серединская О.Б. Использование основного компонента (растворителя) в качестве внутреннего стандарта при хроматографическом определении примесей // Журнал аналитической химии.— 2003.— №4. — С.416–420.

6. Черепица С.В. Использование этанола в качестве внутреннего стандарта при газохроматографическом количественном определении содержания токсичных микропримесей в водке и спирте этиловом. От идеи до внедрения в повседневную практику // Методы оценки соответствия.— 2009.— №3.— С. 36-40.

7. ISO 6974 Natural gas. Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography.

Сергей Михайлович Бычков, научный сотрудник НИИ ядерных проблем Белгосуниверситета;

Антон Николаевич Коваленко, научный сотрудник НИИ ядерных проблем Белгосуниверситета;

Егор Николаевич Костюк, инженер НИИ ядерных проблем Белгосуниверситета;

Аркадий Леонидович Мазаник, старший научный сотрудник НИИ ядерных проблем Белгосуниверситета;

Сергей Вячеславович Черепица, кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией НИИ ядерных проблем Белгосуниверситета;

Елена Петровна Овчинникова, начальник лаборатории ОАО "НАФТАН";

Сергей Николаевич Сушко, начальник цеха ОАО "НАФТАН"

Дата поступления 17.11.2009 г.