

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

Хроматографический метод определения компонентного состава газов

В данном разделе рассматривается метод определения компонентного состава природных углеводородных газов и расчет их свойств по установленному составу.

Учебной целью работы является ознакомление с методами отбора проб газа, с принципом работы и устройством хроматографа, ознакомление с методами обработки хроматограмм, приобретение навыков использования справочных данных, практическое использование знаний в области химии нефти и газа.

Сущность метода

Метод определения компонентного состава газа основан на сочетании *газожидкостной* и *газоадсорбционной* хроматографии с использованием детектора по теплопроводности.

Углеводороды C_1-C_6 и диоксид углерода разделяют методом газожидкостной хроматографии на колонке с наполнителем *Haysep R*, а неуглеводородные компоненты (водород, кислород, азот, гелий) – методом газоадсорбционной хроматографии на колонке с цеолитом (*CaA*).

Анализ проводится в изотермическом режиме параллельно на двух колонках. Результаты анализа объединяются.

Аппаратура

- Хроматограф газовый, оснащенный детектором по теплопроводности или пламенно-ионизационным детектором (табл. 1).
- Хроматографические колонки из нержавеющей стали, стекла или других материалов, не изменяющих состава газа.
- Термостат, обеспечивающий установленную температуру с погрешностью не более $1\text{ }^\circ\text{C}$ при изотермическом режиме хроматографирования.

Таблица 1

*Технические характеристики хроматографа
«Кристаллюкс 4000М» [53]*

Детектор	Предел детектирования	Линейный диапазон
ПИД	$2 \cdot 10^{-12}$ г/с по гептану	$5 \cdot 10^7$
ДТП	$4 \cdot 10^{-10}$ г/с по гептану	10^6

- Термостат колонок: температура – от $+5\text{ }^\circ\text{C}$ до $400\text{ }^\circ\text{C}$ через $0,1\text{ }^\circ\text{C}$.
- Скорость программирования – от $0,1$ до $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$.
- Максимальное количество изотерм – 5.
- Время охлаждения от 400 до $100\text{ }^\circ\text{C}$ – 5 мин.

- Температурная стабильность – 0,01 °С.
- Система электронного управления потоками газа (ЭУПГ), в т. ч. расход, давление с возможностью программирования.
- Расход газа–носителя – от 0,5 до 100 мл/мин через 0,1 мл/мин.
- Давление – от 0,05 до 3,5 атм. через 0,001 атм.
- Габариты – 540×440×400 мм.
- Масса – 32 кг.

Отбор и хранение проб

Пробы природного газа отбирают из газовых скважин, промысловых сборных линий, газопроводов, аппаратов, резервуаров хранения газа и других объектов. Пробу газа для анализа отбирают по ГОСТ 18917-82.

Пробы газа, в котором содержится капельная жидкость, отбирают через промежуточную емкость и фильтр из стеклянной ваты для выделения жидкости и аэрозолей из газа до его поступления в пробоотборник.

Объем пробы газа зависит от методов анализа, приборов, на которых будет проводиться анализ, а также объема газа, необходимого на продувку линий. Например, пробы попутного нефтяного и природного газов отбираются в геологических партиях на устье скважины в склянки емкостью 500 мл. Общий объем пробы газа для определения его компонентного состава составляет не менее 1 л.

Отбор проб в стеклянные бутылки производят вытеснением воды с последующей их продувкой газом.

На выходной конец пробоотборной линии надевают резиновую трубку, устанавливая небольшой поток газа. Заполненную водой бутылку погружают в емкость с водой в вертикальном положении, затем, не вынимая бутылки из воды, ее переворачивают горлышком ко дну емкости. Резиновую трубку вводят в бутылку до дна и вытесняют воду из бутылки, после этого продувают бутылку еще некоторое время. Трубку вынимают, под водой закрывают бутылку пробкой, бутылку вынимают и проверяют на герметичность.

Хранение отобранных проб газа является важнейшим элементом в работе с газами. Отобранная проба газа за период хранения не должна изменять своего состава. Состав попутных и природных газов представляет сложную смесь различных компонентов, обладающих разными свойствами, в частности, давлением насыщенных паров и растворимостью в воде. Хранение пробы и забор ее в анализатор должны производиться при температуре равной или превышающей температуру, при которой отобрана проба, чтобы не допустить возможности конденсации компонентов газа в пробоотборнике. Пробы газа хранятся над слоем запирающей жидкости в тех же склянках, куда они отобраны. В качестве запирающей жидкости применяют насыщенный водный раствор поваренной соли, глицерин, смесь равных объемов воды и глицерина, препятствующих растворению в воде компонентов газов.

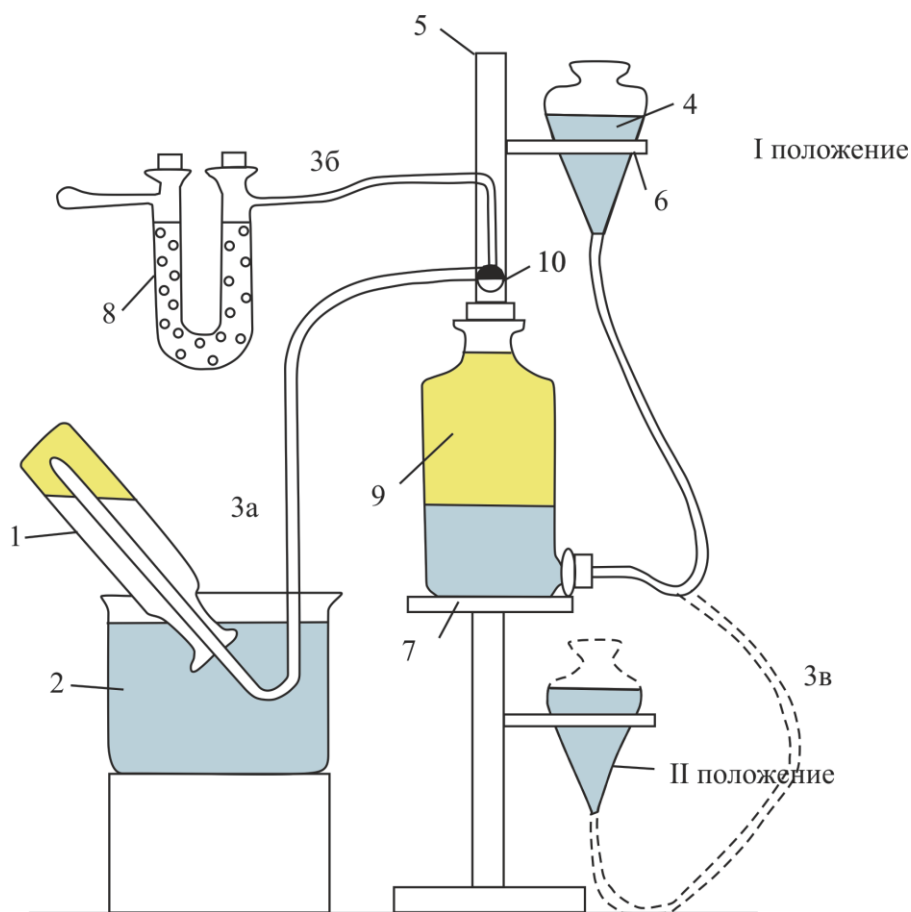
Отбор проб газа на анализ

Непосредственно перед анализом газ из бутылей переводится в газовую бюретку. Схема устройства для перевода газа в бюретку, основанного на принципе сообщающихся сосудов, приведена на рис. 1.

Перед отбором пробы газовую бюретку 9 и напорную склянку 4 заполняют раствором поваренной соли. Затем, поднимают напорную склянку в положение I. Свободный конец шланга 3^а опускают в сосуд 2 с насыщенным раствором поваренной соли и переводят трехходовой кран 10 в положение, соединяющее газовую бюретку со шлангом 3^а так, чтобы выдавливаемый газ барботировал через раствор поваренной соли. После того, как пузырьки воздуха перестанут выходить из шланга, свободный конец шланга помещают в бутылку с газом так, чтобы он находился у дна бутылки и опускают напорную склянку в положение II. Газ из бутылки начинает поступать в газовую бюретку. После отбора достаточного количества газа в бюретку, кран 10 переводят в нейтральное положение и возвращают склянку 4 в положение I.

Последняя процедура необходима для устранения излишнего разряжения в бюретке, вследствие которого может произойти подсос воздуха.

Для отбора газа из газовой бюретки 9 на анализ необходимо перевести кран 10 в положение, соединяющее бюретку с краном–дозатором хроматографа. Прежде, чем газ из бюретки поступит в кран–дозатор, он должен пройти фильтр 8, заполненный хлористым кальцием. Это необходимо для осушки газа от влаги. При наличии в газе сероводорода пробу необходимо очистить от него, пропуская газ через соответствующий поглотитель, например, аскарит. На данном поглотителе одновременно произойдет удаление и диоксида углерода.



*Рис. 1. Установка для отбора проб газа на анализ:
 1 – бутылка с газом; 2 – сосуд с насыщенным раствором поваренной соли;
 3 – резиновые шланги; 4 – напорная склянка; 5 – штатив; 6 – передвижное кольцо; 7 –
 подставка под газовую бюретку; 8 – фильтр с хлористым кальцием;
 9 – газовая бюретка; 10 – трехходовой кран*

Подготовка и проведение анализа

1. ***Подготовка прибора (для модели «Кристалл 2000»):***
 - открыть баллон с газом–носителем, вентилем баллонного редуктора установить давление на входе в хроматограф от 0,36 до 0,44 МПа;
 - включить тумблер «Сеть» на хроматографе;
 - задать необходимые блокировки;
 - создать методику анализа, используя клавишу «МЕТ» панели управления хроматографа или с помощью компьютера (ПК);
 - запустить методику с ПК нажатием кнопки «Передача» в диалоге «Режим»; на панели управления загорается индикатор ПОДГОТ;

- при выходе прибора на режим на панели управления загорается индикатор ГОТОВ, на мониторе ПК появляется сообщение ГОТОВНОСТЬ.
2. *Ввод проб газа.* Дозирование газовых проб осуществляется краном – дозатором в следующей последовательности:
 - перевести кран поворотом ручки в положение «Отбор»;
 - открыть запорное устройство (вентиль) на источнике пробы;
 - пропустить через пробоотборную линию 10–20-ти кратный (от суммарного объема доз) объем пробы;
 - закрыть запорное устройство на источнике пробе;
 - уравновесить давление в сменных дозах с атмосферным;
 - перевести кран в положение «Анализ» и нажать кнопку «СТАРТ/СТОП» на панели управления хроматографа;
 - после окончания анализа перевести кран в положение «Отбор».
 3. *Сохранение результатов анализа.*
 4. *Охлаждение колонок* по заранее созданной методике до температуры 20–50 °С.
 5. *Отключение хроматографа* от электрической сети и закрытие вентилей баллонов с газом.

Вид полученных хроматограмм газа приведен рис. 2 и 3.

При помощи специальной программы, путем задания нужных команд могут быть автоматически расставлены номера пиков, времена удерживания, названия компонентов.

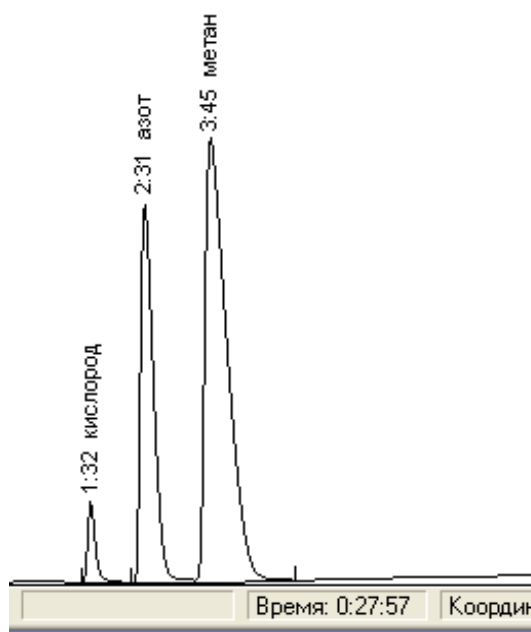
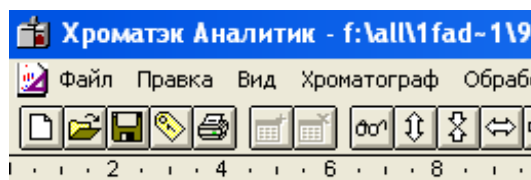


Рис. 2. Хроматограмма неуглеводородных компонентов и метана нефтяного газа

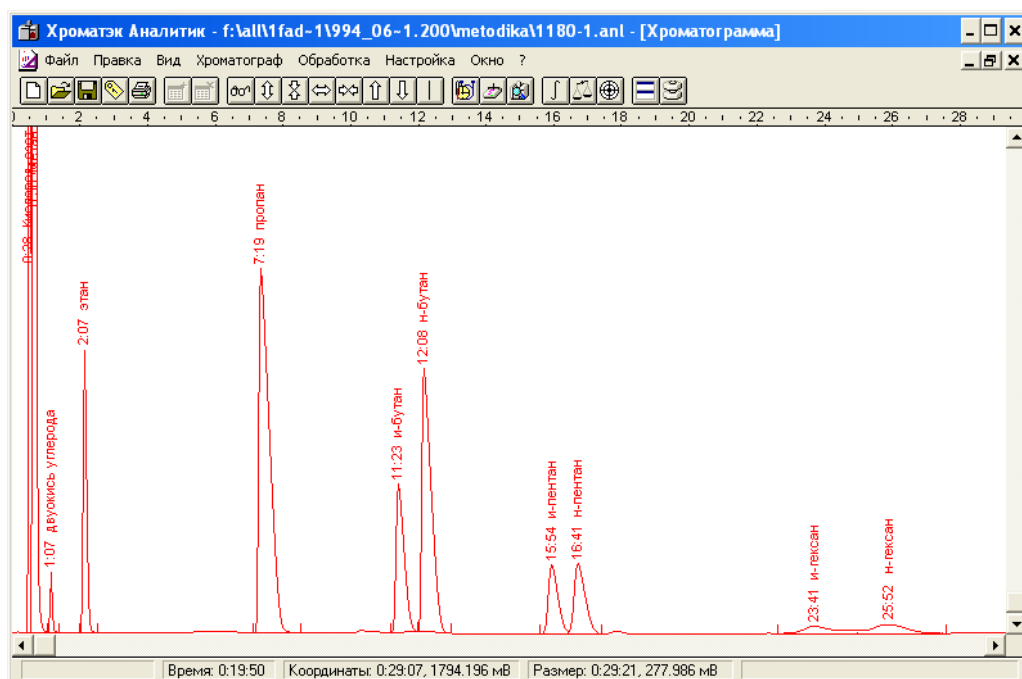


Рис. 3. Хроматограмма углеводородных компонентов нефтяного газа

Обработка результатов

Качественный состав газов определяют по относительным временам удерживания компонентов:

$$r_{i,cm} = \frac{t'_R \text{ (Q)}}{t'_R \text{ (cm)}}, \quad (1)$$

где t'_R – исправленное время удерживания i -го компонента и стандартного вещества, соответственно.

В основе количественного хроматографического анализа лежит взаимосвязь между площадью или высотой пика и концентрацией вещества в пробе. Поэтому первостепенной задачей количественного анализа является калибровка прибора, т. е. установление строгой числовой взаимосвязи между сигналом детектора и количеством вещества. Три основных метода количественного хроматографического анализа предусматривают калибровку прибора либо в прямой форме (метод абсолютной калибровки), либо – в косвенной (методы внутренней нормализации, внутреннего стандарта) [46].

Метод абсолютной калибровки. В методе абсолютной калибровки строят графики зависимости площади или высоты пика от концентрации компонента в пробе. Объемную долю компонентов природного газа вычисляют сравнением площадей или высот пиков, соответствующих компонентов на хроматограммах испытуемого газа и градуировочной газовой смеси, записанных при одинаковых условиях испытания.

Площадь пика вычисляют по формуле:

$$S = h \cdot a \cdot b, \text{ мм}^2 \quad (2)$$

где h – высота пика, мм; a – ширина пика, измеренная на половине высоты, мм; b – масштаб записи хроматограммы.

Объемную долю каждого компонента в испытуемом газе вычисляют по формуле:

$$v_i = \frac{v_i^{2p} \cdot S_i}{S_i^{2p}}, \% \text{ об.} \quad (3)$$

где v_i^{2p} – объемная доля i -го компонента в градуировочной смеси, %; S_i – площадь (высота) пика i -го компонента испытуемого газа, мм^2 (мм); S_i^{2p} – площадь (высота) пика i -го компонента в градуировочной смеси, мм^2 (мм).

Объемную долю метана вычисляют как разность между 100 % и суммой объемных долей всех остальных компонентов испытуемого газа.

Метод абсолютной калибровки требует соблюдения одинаковых режимов и условий при анализе пробы и градуировочной смеси.

Метод внутренней нормализации. Метод внутренней нормализации предусматривает отнесение измеренного параметра хроматографического пика (площади, высоты) к суммарному сигналу детектора на все компоненты пробы, присутствующие в анализируемом образце.

Данный метод расчета хроматограмм используют при полном элюировании всех компонентов испытуемого газа.

Метод предусматривает:

- измерение выбранных параметров всех зарегистрированных пиков;
- приведение их к единой шкале чувствительности детектирования;
- суммирование полученных значений.

Концентрацию компонента определяют по формуле:

$$C_i = \frac{K_i P_i}{\sum K_i P_i} \cdot 100, \quad (4)$$

где P_i – нормируемый параметр хроматографического пика (площадь, высота), K_i – поправочный коэффициент.

Поправочный коэффициент учитывает неодинаковую чувствительность детектора к анализируемым веществам.

Приведенную (нормированную) площадь вычисляют по формуле:

$$S_{i\text{np}} = S_i \cdot K_i \quad (5)$$

где S_i – площадь пика i -го компонента, мм^2 ; K_i – поправочный коэффициент чувствительности, находят по табл. 2.

Поправочный коэффициент для суммарного пика «метан плюс не углеводородные компоненты» принимают по основному компоненту – метану.

*Поправочные коэффициенты чувствительности
для детектора по теплопроводности (газ–носитель – гелий)*

Компонент	Коэффициент чувствительности K
Кислород	2,13
Азот	2,02
Диоксид углерода	1,77
Метан	2,33
Этан	1,67
Пропан	1,30
<i>i</i> -Бутан	1,03
<i>n</i> -Бутан	1,00
<i>i</i> -Пентан	0,90
<i>n</i> -Пентан	0,80
2-метилпентан+2,3-диметилбутан	0,70
3-метилпентан	0,70
<i>n</i> -Гексан	0,70

Сумму приведенных площадей всех пиков компонентов на хроматограмме ($\sum_i^n S_{i\text{пр}}$) принимают за 100 %. Тогда объемную долю *i*-го компонента испытуемого газа вычисляют по формуле:

$$v_i = \frac{S_{i\text{пр}}}{\sum_i^n S_{i\text{пр}}} \cdot 100, \% \text{ об.}, \quad (6)$$

где $S_{i\text{пр}}$ – приведенная площадь пика *i*-го компонента с учетом коэффициента чувствительности, мм².

Преимущества метода внутренней нормализации в сравнении с методом абсолютной калибровки заключаются в отсутствии необходимости точной дозировки образца и соблюдения тождественности условий анализа при повторных определениях.

Недостатки метода заключаются в том, что необходимо знать природу всех соединений в смеси (иначе невозможно определить поправочные коэффициенты) и быть уверенным, что все соединения проявляются на хроматограмме.

Пример оформления результатов расчета количественного состава природного, попутного газа по методу внутренней нормализации приведен в табл. 3.

В современных приборах состав газов рассчитывается автоматически.

Таблица 3

Результаты обработки хроматограммы

Компоненты	Высота пика, h , мм	Ширина пика (на половине высоты), a , мм	Масштаб записи, b	Площадь пика, S_i , мм ²	Коэффициент чувствительности детектора, K_i	Приведенная площадь пика, $S_{i\text{пр}}$, мм ²	Объемная доля компонента, v_i , %	Массовая доля компонента, g_i , %
Метан и не у/в								
СО ₂								
Этан								
Пропан								
<i>i</i> -Бутан								
<i>n</i> -Бутан								
<i>i</i> -Пентан								
<i>n</i> -Пентан								
<i>i</i> -Гексан								
<i>n</i> -Гексан								
Сумма	-	-	-	-	-			

Точность метода

Сходимость. Два результата определений, полученные одним исполнителем в одной лаборатории, признаются достоверными (с 95%-й вероятностью), если расхождение между ними не превышает значений, указанных в табл. 4.

Воспроизводимость. Два результата определений, полученные в двух разных лабораториях, признаются достоверными (с 95%-й вероятностью), если расхождение между ними не превышает значений, указанных в табл. 4

Таблица 4

Объемная доля компонента	Допускаемые расхождения между результатами двух определений, не более	
	сходимость	воспроизводимость
от 0 до 0,1	0,02	0,04
свыше 0,1 до 0,5	0,05	0,10
свыше 0,5 до 1,0	0,08	0,15
свыше 1,0 до 5,0	0,15	0,30
свыше 5,0 до 25,0	0,50	0,80
свыше 25,0	1,00	1,50