СТАНДАРТИЗАЦИЯ В ГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ: ЗАБЛУЖДЕНИЯ И ФАКТЫ

Рассказывает доктор химических наук Анатолий Борисович Волынский

В пятом номере нашего журнала за 2019 год было опубликовано интервью с председателем совета директоров компании "ХРОМОС Инжиниринг" А.Л.Пахомовым [1], в котором предлагается создать систему определения некорректности аналитической работы приборов (СОНАР) и критикуется существующая нормативная база. В частности, критике подвергся СТО Газпром 5.5-2007 "Конденсат газовый нестабильный. Методика определения компонентно-фракционного и группового углеводородного состава". Чтобы прояснить ситуацию со стандартизацией и практикой применения нормативно-технических документов в газовой отрасли, мы встретились с Анатолием Борисовичем Волынским, который возглавлял разработку СТО Газпром 5.5-2007 и ряда других стандартов в химико-аналитической лаборатории ООО "Газпром ВНИИГАЗ".

Анатолий Борисович, в интервью с А.Л.Пахомовым упоминается опыт применения СТО Газпром 5.5-2007 для анализа нестабильного газового конденсата и указывается, что углеводороды тяжелее C_{12} не полностью выходят из хроматографической колонки. В результате погрешность результатов анализа, по словам председателя совета директоров "ХРОМОС Инжиниринг", может достигать 10-кратных величин, то есть 1000%. Как вы можете прокомментировать это утверждение?

Информация, приведенная А.Л.Пахомовым [1], просто шокировала меня и моих сотрудников. Посудите сами. Разработанный нами СТО Газпром 5.5-2007 [2] содержит две методики определения состава нестабильного газового конденсата (НГК): с его предварительным разгазированием, то есть с разделением на газ дегазации и дегазированный конденсат, которые затем анализируют по отдельности; без предварительного разгазирования, путем прямого ввода пробы НГК под давлением в хроматограф (такой подход позволяет в несколько раз сократить время анализа).

В соответствии с основными принципами работы нашей лаборатории [3], СТО Газпром 5.5-2007 [2] гармонизирован с аналогичными зарубежными стандартами, например, с [4]. Затем, перед утверждением любого СТО Газпром его проект рассылается для согласования в дочерние общества ПАО "Газпром" специалистам, которые будут его применять, и дорабатывается с учетом их замечаний. Метрологическую аттестацию наши методики проходили во ФГУП "ВНИИМС" в отделе метрологи-

DOI: 10.32757/2619-0923.2020.1.11.80.84

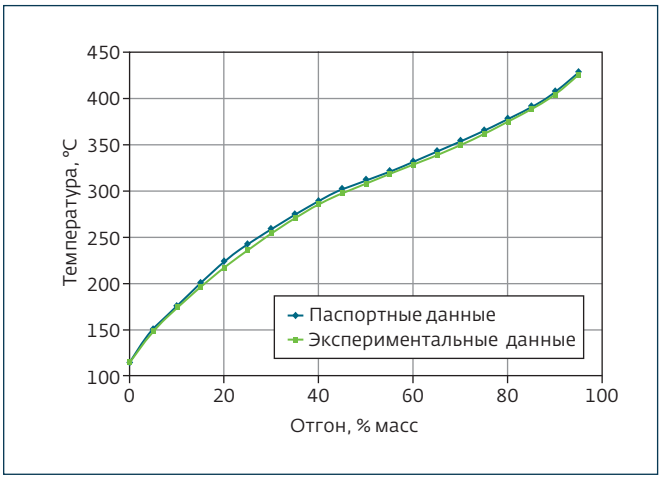


Рис.1. *Результаты определения фракционного состава стандартного образца нефтепродуктов № 4-8873 компании Supelco*

ческого обеспечения физико-химических измерений под руководством Ш.Р.Фаткудиновой – одного из ведущих российских специалистов в данной области. Невероятно, чтобы все эти этапы успешно прошли методики, при применении которых погрешности измерений могут достигать 1000%. В настоящее время СТО Газпром 5.5-2007 [2] входит в область аккредитации лабораторий многих дочерних обществ ПАО "Газпром", а также ряда других российских газодобывающих компаний. Поэтому совершенно непонятно, каким образом можно было получить данные, приведенные А.Л.Пахомовым.

Что касается позиции А.Л.Пахомова в целом, то объяснять неправильные результаты анализа только качеством применяемого оборудования, на мой взгляд, неверно в принципе. Помимо качества и исправности аппаратуры, на правильность получаемых результатов оказывают значимое влияние характеристики самой методики анализа и квалификация персонала, который должен уметь проконтролировать состояние оборудования и обеспечить соблюдение всех требований применяемого стандарта. Наличие в этой цепочке только одного слабого звена может сделать неработоспособной всю схему в целом.

Необходимо отметить еще один важный фактор, который может "обнулить" всю схему аналитического контроля, – интересы бизнеса. Возможны ситуации, когда во имя этих интересов будет необходимо, например, занизить количество нежелательных примесей в образце на порядок. А.Л.Пахомов начал свое интервью с истории об экспорте огромного количества некачественной нефти по нефтепроводу "Дружба" весной 2019 года. К сожалению, до настоящего времени первопричины этого инцидента не установлены.

Табл.1. *Результаты определения углеводородного состава проб НГК путем их прямого анализа под давлением (метод А) и с предварительным разгазированием проб (метод Б)*

Компонент/ фракция, °С	Содержание в НГК, % масс.			
	Ачимовские залежи		Уренгойское газопромысловое управление	
	Метод А	Метод Б	Метод А	Метод Б
CH_4	1,45	1,64	6,55	6,90
C_2H_6	3,68	3,86	11,72	12,04
C_3H_8	8,12	7,71	14,90	16,59
и-C_4H_{10}	4,08	3,07	6,91	6,88
н-C_4H_{10}	5,62	4,10	8,92	8,64
и-C_5H_{12}	3,34	2,46	5,26	4,88
н-C_5H_{12}	3,06	2,64	4,68	4,59
45–60	2,01	2,16	3,09	2,68
60–70	2,77	3,20	4,17	3,58
70–80	1,32	1,44	2,31	2,08
80–90	3,15	3,50	3,73	3,81
90–100	3,26	3,60	4,61	4,35
100–110	4,93	5,59	5,80	5,81
110–120	4,60	5,16	4,00	4,01
120–130	2,59	2,75	2,46	2,49
130–140	2,13	2,33	1,76	1,88
140–150	3,51	3,63	2,08	2,03
150–160	2,50	2,62	1,64	1,60
160–170	2,24	2,35	1,10	1,05
170–180	2,64	2,70	1,14	1,04
180–190	1,59	1,62	0,569	0,514
190–200	1,95	2,08	0,526	0,520
200–210	1,30	1,36	0,279	0,282
210–220	1,95	2,12	0,321	0,338
220–230	1,16	1,24	0,147	0,151
230–240	2,05	2,30	0,199	0,203
240–250	1,18	1,30	0,089	0,087
250–300	7,74	8,22	0,322	0,325
300–350	6,29	5,68	0,133	0,095
350–400	4,07	4,00	0,141	0,082
400–450	2,57	2,52	0,132	0,133
450–500	0,909	0,849	0,063	0,106
выше 500	0,032	0,016	0,023	0,01

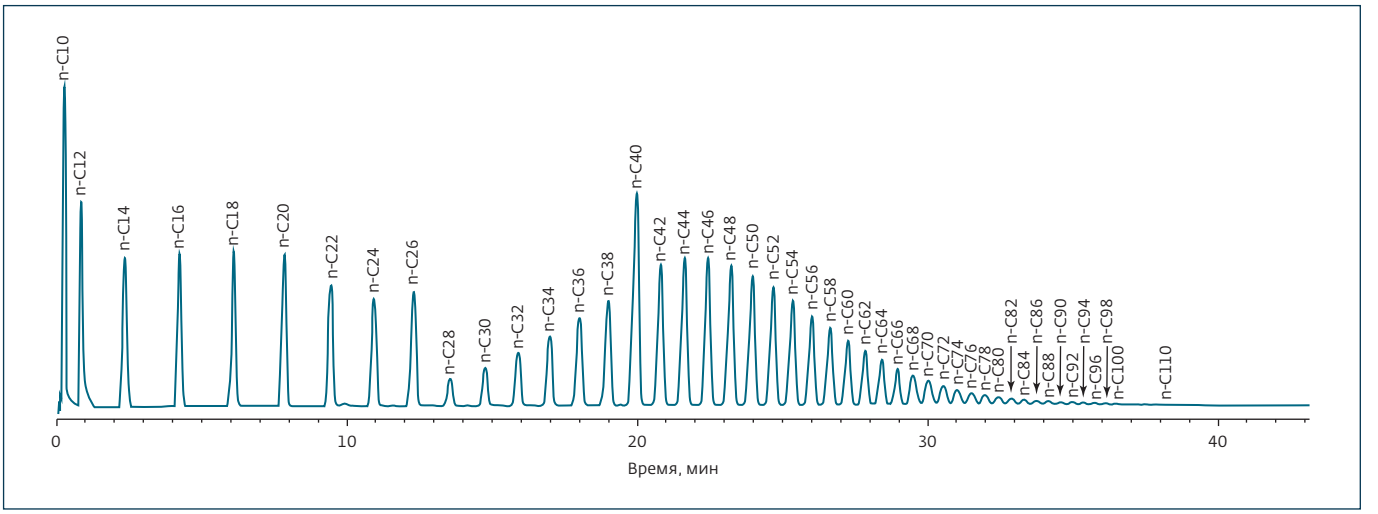


Рис.2. *Хроматограмма смеси н-алканов [6]*

Но вернемся к аналитической химии. Конечно, мы не можем настаивать на высоком качестве любых газовых хроматографов, равно как и хорошей квалификации всех лаборантов. Но мы можем гарантировать качество своих стандартов. Правильность методик анализа газа дегазации и дегазированного (стабильного) конденсата контролировали путем анализа стандартных образцов, близких к ним по составу. Например, при анализе по нашей методике стандартного образца фракционного состава ASTM D 2887 Reference Gas Oil фирмы Supelco абсолютная разность по температурам кипения между паспортными и экспериментальными данными не превышала допускаемых значений в 2,5–6,0°С (рис.1).

Стандартных образцов состава НГК на момент разработки СТО Газпром 5.5-2007 [2] в России еще не было. Поэтому правильность методики прямого анализа НГК мы проверяли другим широко применяемым способом – сопоставлением данных, полученных двумя методами. Как видно из табл.1, полученные данные близки между собой, в том числе и по тяжелым углеводородам.

Наконец, хотел бы коротко прокомментировать тезис А.Л.Пахомова о том, что углеводороды тяжелее C_{12} не полностью элюируются из хроматографической колонки. При применении рекомендуемых в наших методиках капиллярных хроматографических колонок DB-1 или CP-Sil 5 CB (неподвижная фаза – 100% диметилполисилоксан) от ведущих зарубежных фирм проблемы такого рода практически исключены. Например, стандарты ASTM D 6352–15 [5] и ASTM D 7500–15 [6], в которых, так же как и в СТО Газпром 5.5-2007 [2], применяются капиллярные колонки на основе 100% диметилполисилоксана и пламенно-ионизационный детектор, обеспечивают надежное элюирование углеводородов до C_{90}–C_{110} (рис.2).

На какой приборной базе разрабатывался СТО Газпром 5.5-2007?

При разработке методики прямого, без предварительного разгазирования, анализа НГК мы столкнулись с проблемой отсутствия на российском рынке подходящего устройства ввода пробы в газовый хроматограф. Решить проблему помогли специалисты ЗАО СКБ "Хроматэк", которые разработали кран поршневого типа, подающий пробу НГК под давлением до 10 МПа в камеру с температурой до 320°С. Это позволило разработать методику анализа, по ряду параметров превосходящую аналогичный зарубежный стандарт GPA 2186-02 [4]. В частности, СТО Газпром 5.5-2007 [2] дает возможность проводить определение компонентно-фракционного состава проб НГК до группы углеводородов C_{44}, а также определять серосодержащие соединения.

Положительный опыт сотрудничества с ЗАО СКБ "Хроматэк" обусловил выбор газовых хроматографов этой фирмы в качестве основы приборного парка лаборатории. Кроме того, лаборатория была оборудована двумя газовыми хроматографами компании Agilent Technologies (США) – моделью 7890A с хемилюминесцентным детектором 355 и моделью 7890B с масс-спектрометрическим детектором 5977A.

Обсуждаемый стандарт разрабатывался более 10 лет назад. Как вы полагаете, не возникла ли необходимость в его актуализации?

Наша методика сохраняет свою актуальность, так как за последние 10–15 лет в газовой хроматографии не было сколько-нибудь значительных прорывов. Например, в 2015 году мы разработали ГОСТ Р 56720-2015 "Нефтепродукты и конденсат газовый стабильный. Определе-

ние фракционного состава методом газовой хроматографии" с использованием таких же методических подходов, что и в СТО Газпром 5.5-2007 [2]. И это было совершенно оправданно, так как, повторюсь, все наши наработки соответствуют современному мировому уровню.

Поскольку мы затронули тему качества нормативно-технических документов, не могу не отметить негативную тенденцию, которая наметилась в последние годы в газовой отрасли. Научный уровень некоторых стандартов, например, серии ГОСТ Р 57851.1-2017 – ГОСТ Р 57851.4-2017, посвященных определению состава газоконденсатной смеси, откатился назад, ко второй половине прошлого века. Для определения углеводородов C_5–C_{44} в этих стандартах регламентируется использование абсолютной градуировки – подхода, применявшегося в эпоху первых пламенно-ионизационных детекторов и устаревшего уже лет 50 назад. Такие стандарты разрабатываются под эгидой технического комитета по стандартизации ТК 52 "Природный и сжиженные газы", в котором от ООО "Газпром ВНИИГАЗ" нет ни одного эксперта с научной степенью в области аналитической химии. В международных стандартах, посвященных анализу жидкого углеводородного сырья, абсолютная градуировка не используется как минимум с 1973 года [7].

Как вы оцениваете техническую оснащенность и уровень квалификации персонала лабораторий в газовой отрасли?

За полтора десятка лет сотрудники нашей лаборатории побывали в химико-аналитических лабораториях многих дочерних обществ ПАО "Газпром", и к квалификации их персонала, организации работы, а также к техническому оснащению лабораторий сколько-нибудь серьезных замечаний не было. Судя по нашему опыту, основные проблемы в работе лабораторий обычно обусловлены организационными факторами. Например, закупка аналитического и другого оборудования в настоящее время проводится на основе тендерных процедур. Однако тендерные отделы укомплектованы экономистами, которые не знакомы ни с аналитическим оборудованием, ни с реальными потребностями лаборатории. Специалистов лаборатории на определенном этапе тендерных процедур отсекают от процесса принятия решения, и этим пользуются недобросовестные продавцы. Бывает, что они декларируют соответствие формальным условиям тендера приборов, которые на самом деле не подходят для решения задач лаборатории. И такое несоответствие – не вопрос качества оборудования, а проблема исключительно организационного характера.

Может ли решить обозначенную вами проблему реализация системы автоматической валидации приборов, за разработку и внедрение которой выступает "ХРОМОС Инжиниринг"?

Очень сомнительно, причем сразу по нескольким серьезным причинам.

Во-первых, иностранные компании вряд ли согласятся в этом участвовать, а для производителей отечественного оборудования такая система не принесет ничего, кроме дополнительных временных и финансовых затрат.

Во-вторых, совершенно неясен механизм проведения такой валидации. Насколько я понимаю задумку ее автора, она должна быть интегрирована в тендерные процедуры. Но порядок последних регламентируется законодательством, которое не предусматривает проведение оценок такого рода.

В-третьих, каждый хроматограф по-своему если не уникален, то очень специфичен, так как конфигурируется индивидуально под задачи заказчика. Общее число возможных конфигураций огромно, сборка выполняется поставщиком только после победы в тендере, и никто не будет собирать прибор заранее для его валидации.

Наконец, с точки зрения метрологии, принципиальные различия между валидацией и верификацией отсутствуют. Напомню, что результаты химического анализа характеризуются двумя основными показателями – правильностью и сходимостью (рис.3). Например, в спецификации газового хроматографа "Хроматэк-Кристалл 5000" для разных детекторов приведены пределы допускаемого значения относительного среднеквадратичного отклонения выходного сигнала (для хроматографических детекторов – высота, площадь и время удерживания пика). Другими словами – это характеристики сходимости аналитических сигналов, соответствие которых паспортным данным демонстрируется заказчику в процессе установки и наладки оборудования.

А.Л.Пахомов фактически предлагает контролировать ту же самую сходимость, только в других форматах. Как известно, калибровочные коэффициенты рассчитывают как отношение либо площади, либо высоты сигнала к массе введенного в хроматограф аналита. При фиксированном значении массы сходимость калибровочных коэффициентов будет определяться только сходимостью значений площади и высоты сигнала. Второй предлагаемый к расчету параметр – "приемлемость результатов измерений" – это оценка сходимости аналитических сигналов по их размаху, то есть величине разности между максимальным и минимальным значениями сигнала, вместо привычного среднеквадратичного отклонения. Но это опять-таки оценка сходимости результатов, а не их правильности. В аналитической химии для контроля правильности получаемых результатов, которая действительно напрямую связана с каче-

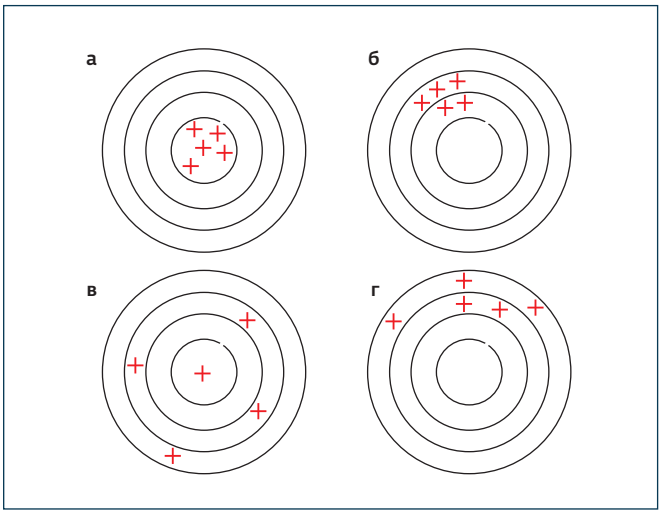


Рис.3. *Правильность и сходимость результатов измерений: а – хорошие правильность и сходимость; б – плохая правильность и хорошая сходимость; в – хорошая правильность и плохая сходимость; г – плохие правильность и сходимость*

ством производимой продукции, применяют только три подхода:

- анализ стандартных образцов, близких по составу к анализируемым пробам (см. рис.1);
- сопоставление результатов, полученных разными методами (см. табл.1);
- способ "введен-найдено", который в газовой хроматографии применяется редко в силу ее специфики.

Ни один из перечисленных подходов невозможно реализовать удаленно в автоматическом режиме без участия высококвалифицированного лаборанта. Таким образом, предлагаемая А.Л.Пахомовым валидация – не более чем еще одна процедура контроля, целесообразность которой весьма сомнительна.

Около года назад мы публиковали обзор о работе химико-аналитической лаборатории ООО "Газпром ВНИИГАЗ" [3]. Тем не менее, напомните, пожалуйста, читателям основные результаты, которых удалось добиться вам и вашим сотрудникам.

С 2006 года в нашей лаборатории разработано 12 нормативных документов ПАО "Газпром", внесенных в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений, и шесть ГОСТов, включая два межгосударственных стандарта и четыре стандарта РФ. Также разработан ряд нормативно-технических документов дочерних обществ ПАО "Газпром". Сотрудниками лаборатории опубликована монография [8], обзор [9] и более 20 научных статей. Двое сотрудников успешно защитили кандидатские диссертации, а С.А.Арыстанбекова получила докторскую степень. За 10 с небольшим лет мы решили ключевые проблемы в области аналитической химии, стоявшие перед газовой отраслью, и это, вероятно, следует считать нашим наиболее важным достижением.

Спасибо за интересный рассказ.

С А.Б.Волынским беседовал Д.Ю.Гудилин

ЛИТЕРАТУРА

1. **Пахомов А.Л.** Валидация аналитических приборов – актуальная потребность предприятий топливно-энергетического комплекса // Лаборатория и производство. 2019. № 5. С. 10–16.
2. СТО Газпром 5.5-2007. Конденсат газовый нестабильный. Методика определения компонентно-фракционного и группового углеводородного состава. М.: ОАО "Газпром", 2007 г. 86 с.
3. **Арыстанбекова С.А.**, **Лапина М.С.**, **Волынский А.Б.** Разработка нормативно-технической документации для газовой отрасли в химико-аналитической лаборатории "Газпром ВНИИГАЗ" // Лаборатория и производство. 2018. № 3. С. 116–121.
4. GPA 2186-02. Method for the extended analysis of hydrocarbon liquid mixtures containing nitrogen and carbon dioxide by temperature programmed gas chromatography. Tulsa, Oklahoma: Gas Processor Association. 2002. 20 p.
5. ASTM D 6352–15. Standard test method for boiling range distribution of petroleum distillates in boiling range from 174 °C to 700 °C by gas chromatography. West Conshohocken: ASTM International, 2015. 17 p.
6. ASTM D 7500–15. Standard test method for determination of boiling range distribution of distillates and lubricating base oils in boiling range from 100 °C to 735 °C by gas chromatography. West Conshohocken: ASTM International, 2015. 19 p.
7. ASTM D 2887-73. Standard test method for boiling range distribution of petroleum fractions by gas chromatography. West Conshohocken: ASTM International, 1973. 13 p.
8. **Арыстанбекова С.А.**, **Волынский А.Б.**, **Прудников И.А.** Современные методы газохроматографического анализа нестабильного газового конденсата. М.: ООО "Газпром ВНИИГАЗ", 2011. 178 с.
9. **Арыстанбекова С.А.**, **Лапина М.С.**, **Волынский А.Б.** Определение индивидуальных серосодержащих соединений в жидком углеводородном сырье и продуктах его переработки методом газовой хроматографии // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72. № 5. С. 399–416.

ЦЕНТР ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ ПРОФЕССИЯ

КНИГИ ДЛЯ ПРОФЕССИОНАЛОВ

20 лет на рынке профессиональной литературы

ВНИМАНИЮ СПЕЦИАЛИСТОВ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ!

Основы реологии

А.Я. Малкин
2018 г., 336 с., 165×235 мм, цветные иллюстрации

Цена: 2 400 р.

Книга рассматривает теоретические основы, экспериментальные данные и области применения результатов исследований в реологии. Каждая глава включает основные понятия, конкретные примеры, раскрывающие основные проблемы и задачи, и способы их решения. В отдельных главах изложены и обсуждены особенности реологии дисперсных систем и реология полимеров. Материал об особенностях реологических свойств расплавов и растворов полимеров, нефти, крови, консистентных смазок, цемента, битумов, пищевых и косметических продуктов будет востребован специалистами профильных отраслей. В специальной главе подробно представлены инструментальные методы — ротационная реометрия, капиллярная вискозиметрия, вибрационные и рео-оптические методы, и др. Даны основы метода, описания приборов и рекомендации по выбору метода и прибора для решения конкретных задач. Более 100 вопросов и задач с решениями, наглядные цветные иллюстрации помогут специалистам на практике использовать полученные знания.

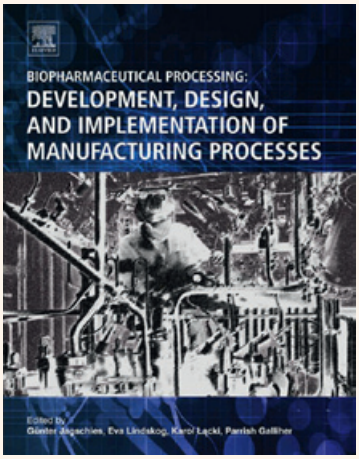
Неоценимым достоинством книги является доступность изложения материала.

Издание предназначено специалистам, исследователям, студентам изучающим реологию.

БИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО. Разработка, проектирование и внедрение технологических процессов

Г. Ягшиш, Э. Линдског, К. Лаки, П. Галлихер
Перевод с англ. (2018, *Biopharmaceutical Processing. Development, Design, and Implementation of Manufacturing Processes*)
Под ред. Береговых В.В., Ишмухаметова А.А., Пятигорской Н.В.
2020 г., 2 тома, ок. 1500 с., цв.ил., табл., тв. пер., 210×270 мм.

Цена: 9 500 р., выход — 3 квартал 2020



Введённый в действие в сентябре 2019 года межгосударственный стандарт ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 по сравнению с предыдущей редакцией от 2009 года претерпел существенные изменения, которые коснулись структуры, терминологии, требований к ресурсам, процессам и системе менеджмента. Особое внимание уделено вопросам метрологической прослеживаемости результатов. Введены требования к «управлению рисками и возможностями. Изменена концепция установления требований к лабораториям. Они стали менее конкретными, что требует от лабораторий более вдумчивой и работы по организации своих систем менеджмента.

Комментарии и практические рекомендации направлены на то, чтобы облегчить лабораториям переход на новую редакцию ГОСТ ISO/IEC 17025.

Книга предназначена для широкого круга специалистов испытательных и калибровочных лабораторий, специалистов по качеству, экспертов по аккредитации.

ИСО/МЭК 17025 : 2017 Практические рекомендации по применению. 2-е издание, исправленное и дополненное

И. В. Болдырев
2020 г., 128 с., 165×235 мм

Цена: 1 300 р.

Введённый в действие в сентябре 2019 года межгосударственный стандарт ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 по сравнению с предыдущей редакцией от 2009 года претерпел существенные изменения, которые коснулись структуры, терминологии, требований к ресурсам, процессам и системе менеджмента. Особое внимание уделено вопросам метрологической прослеживаемости результатов. Введены требования к «управлению рисками и возможностями. Изменена концепция установления требований к лабораториям. Они стали менее конкретными, что требует от лабораторий более вдумчивой и работы по организации своих систем менеджмента.

Комментарии и практические рекомендации направлены на то, чтобы облегчить лабораториям переход на новую редакцию ГОСТ ISO/IEC 17025.

Книга предназначена для широкого круга специалистов испытательных и калибровочных лабораторий, специалистов по качеству, экспертов по аккредитации.

www.epcprof.ru - заказ on-line и все книги издательства

по тел./факсу: +7 (812) 313-54-14
почтой по адресу: 190020, Санкт-Петербург, а/я 140
по электронной почте: shop@epcprof.ru, info@epcprof.ru