МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГАЗЫ ГОРЮЧИЕ ПРИРОДНЫЕ

Хроматографический метод определения компонентного состава

ГОСТ 23781—87

Natural combustible gases. Chromatographic method for determination of component composition

МКС 75.160.30
ОКСТУ 0209

Дата введения 01.07.88

Настоящий стандарт распространяется на природные углеводородные газы и устанавливает два метода хроматографического количественного определения компонентов:

метод определения азота, кислорода, гелия, водорода, диоксида углерода и углеводородов C_1—C_6 при объемной доле углеводородов C_5 и высших не более 1 % и азота не более 20 % (метод А);

метод определения углеводородов от C_4 и выше (до C_8) при объемной доле от 0,001 до 0,5 % (метод Б).

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА, КИСЛОРОДА, ВОДОРОДА, ГЕЛИЯ, ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И УГЛЕВОДОРОДОВ C_1—C_6 (МЕТОД А)

Метод основан на сочетании газожидкостной и газоадсорбционной хроматографии с использованием детектора по теплопроводности.

Углеводороды C_1—C_6 и диоксид углерода разделяют методом газожидкостной хроматографии, а неуглеводородные компоненты (водород, кислород, азот, гелий) — методом газоадсорбционной хроматографии.

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

1.1 Отбор проб

1.1.1. Пробу газа для анализа отбирают по ГОСТ 18917 или непосредственно из пробоотборной линии, по которой подается газ из газопровода к месту установки хроматографа.

1.1.2. Пробу газа подают в кран-дозатор хроматографа непосредственно из пробоотборника (контейнера) или газовой пипетки через фильтр-патрон, заполненный хлористым кальцием для осушки газа от влаги и уплотненный по краям стекловатой или металлической сеткой для улавливания механических загрязнений.

1.1.3. При наличии в газе более 0,02 г/м^3 сероводорода пробу очищают, предварительно пропуская газ с небольшой скоростью через трубку, заполненную аскаритом или другим поглотителем, не сорбирующим углеводороды, и установленную перед краном-дозатором. При этом удаляется и диоксид углерода. Количество удаленных из пробы кислых газов учитывают при вычислении результатов анализа по данным определений сероводорода по ГОСТ 22387.2 и диоксида углерода хроматографическим анализом без очистки от сероводорода по п. 1.4.

1.1.4. Если температура пробоотборника, в котором находится проба, ниже температуры в период его заполнения, перед вводом пробы в хроматограф пробоотборник нагревают до температуры на 10 °С выше температуры газа при отборе пробы, и выдерживают при этой температуре 3—4 ч.

1.2 Аппаратура, материалы

Хроматографы газовые одно- и двухколоночные, оснащенные детектором по теплопроводности. Чувствительность детектора по теплопроводности должна быть такой, чтобы высота пика, соответствующего объемной доле пентана 0,5 %, была не менее 2 см.

Издание официальное Перепечатка воспрещена

gost.e-ecolog.ru

Аналогичный хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

Хроматографические колонки из нержавеющей стали, стекла или других материалов, не изменяющих состава газа.

Термостат, обеспечивающий установленную температуру с погрешностью не более 1 °С при изотермическом режиме хроматографирования.

Кран-дозатор, позволяющий вводить пробы газа объемом от 0,25 до 5,0 $см^3$.

Печь муфельная, обеспечивающая нагрев до 750 °С—800 °С.

Шкаф сушильный, обеспечивающий нагрев до 150 °С.

Весы лабораторные по ГОСТ 24104* 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Насос вакуумный типа ВН-461-М или другого типа.

Баня водяная.

Линейка измерительная по ГОСТ 427 или аналогичного типа.

Лупа измерительная по ГОСТ 25706.

Секундомер.

Шприц медицинский по ГОСТ 22967.

Эксикатор по ГОСТ 25336 исполнения 2.

Термометр от 0 до 200 °С с ценой деления 0,5 °С.

Посуда лабораторная фарфоровая по ГОСТ 9147.

Посуда лабораторная стеклянная по ГОСТ 1770 и ГОСТ 25336.

Набор сит «Физприбор» или сита аналогичного типа.

Адсорбент твердый: молекулярные сита NaX (13X) или CaA (5A), порапак, полисорб.

Носитель твердый инертный: сферохром, хроматон, инертон, хромосорб или другие.

Фаза неподвижная жидкая: триэтиленгликолевый эфир масляной кислоты (триэтиленгликольдибутират ТЭГМ) или другие, позволяющие в изотермическом режиме разделять предельные углеводороды до гексана, а также диоксид углерода; диметилсиликон (SE-30), сквалан или другие, позволяющие разделять тяжелые углеводороды.

Растворитель: эфир этиловый технический, ацетон по ГОСТ 2603.

Кальций хлористый гранулированный.

Аскарит.

Известь натронная.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Газ-носитель: гелий по нормативной документации, аргон по ГОСТ 10157, азот по ГОСТ 9293.

Вспомогательные газы: водород по ГОСТ 3022, воздух сжатый без углеводородных примесей.

Образцовые вещества (квалификации х. ч.) для идентификации пиков: пентан, гексан, гептан, октан, бензол, толуол, циклогексан.

Градуировочные газовые смеси: готовые по нормативной документации; смеси газов чистотой не менее 99 %; природный газ известного состава, соответствующего ГСО природного газа или образцу природного газа, аттестованному в установленном порядке.

Градуировочные смеси метана, диоксида углерода, этана, пропана и бутанов готовят смешиванием этих компонентов с гелием.

Градуировочные смеси азота, кислорода, водорода и гелия готовят смешиванием этих компонентов с аргоном. Допускается использовать в качестве градуировочной смеси для определения кислорода и азота осушенный воздух, свободный от углеводородных примесей.

Концентрация компонентов в градуировочных смесях не должна отличаться от концентрации их в анализируемой пробе более, чем в два раза.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1.3. Подготовка к анализу

1.3.1. *Подготовка газохроматографических колонок*

1.3.1.1. Хорошо очищенные от загрязнений хроматографические колонки промывают растворителем, высушивают в токе чистого сухого воздуха или инертного газа.

Две подготовленные колонки заполняют молекулярными ситами (цеолитами) NaX (13X) или CaA (5A) фракции 0,25—0,50 мм или 0,15—0,25 мм и применяют для разделения гелия, водорода, кислорода, азота, метана.

Перед заполнением цеолиты прокаливают при температуре 350 °С в течение 3—4 ч с одновременной откачкой форвакуумным насосом или в токе сухого инертного газа, затем охлаждают в эксикаторе.

* С 1 июля 2002 г. введен в действие ГОСТ 24104—2001.

1.3.1.2. Колонки заполняют любым способом, обеспечивающим однородную набивку колонки.

Для заполнения колонки один конец закрывают стекловолокном и заполняют цеолитом при легком постукивании (вибрации), подключая к выходу колонки вакуумный насос через ресивер или на вход колонки поток азота давлением до 0,4 МПа.

Когда колонка заполнится полностью, постепенно выравнивают давление с атмосферным и другой конец колонки также уплотняют стекловолокном.

Разделительную и сравнительную колонки устанавливают в хроматограф в соответствии с требованиями к монтажу и эксплуатации хроматографа и затем активируют, продувая сухим газом-носителем (не подключая к детектору) при 110 °С в течение 5—8 ч. После активизации колонки подключают к детектору хроматографа.

1.3.1.1, 1.3.1.2 **(Измененная редакция, Изм. № 2).**

1.3.1.3. Две другие колонки, подготовленные по п. 1.3.1.1, заполняют сферохромом или другим инертным твердым носителем, указанным в п. 1.2.

Носитель для одной (разделительной) колонки пропитывают эфиром ТЭГМ и применяют для разделения этана, диоксида углерода, пропана, бутанов, пептанов и гексанов.

Твердый носитель с размером зерен 0,25—0,50 мм или 0,15—0,25 мм отсеивают, сушат при 110 °С не менее 3 ч до постоянной массы.

Охлажденный носитель обрабатывают эфиром ТЭГМ, взятым в количестве 15 % к массе носителя, в одном из растворителей, указанных в п. 1.3. Твердый носитель должен быть покрыт раствором жидкой фазы. Растворитель удаляют нагреванием на водяной бане при перемешивании смеси. После охлаждения и тщательного перемешивания материал готов для использования в качестве насадки колонки.

Колонку заполняют насадкой по п. 1.3.1.2. Заполненные разделительную и сравнительную колонки устанавливают в хроматограф и активируют, продувая при 50 °С в течение 5—6 ч газом-носителем, и затем подключают к детектору.

1.3.1.4. В случае использования порапака или полисорба для разделения углеводородов и диоксида углерода после заполнения колонки для наиболее полного разделения компонентов ее активируют при температуре, соответствующей используемому адсорбенту, до прекращения шумов хроматографических колонок в рабочем режиме.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1.3.1.5. Наладка, проверка герметичности, вывод хроматографа на режим — согласно инструкции по монтажу и эксплуатации хроматографа. Ток детектора устанавливают в зависимости от технической характеристики детектора и газа-носителя.

1.3.2. *Проверка разделяющей способности колонок*

1.3.2.1. Разделяющую способность колонки с цеолитом для анализа кислорода и азота проверяют по анализу воздуха. Испытания проводят с использованием гелия в качестве газа-носителя при условиях, указанных в п. 1.4.5.1.

Разделение кислорода и азота при этих условиях должно быть полное, т. е. основание пиков должно быть на нулевой линии, критерий разделения $K \geq 1$.

Для анализа на гелий и водород в качестве газа-носителя используют аргон или азот, и разделяющую способность колонки проверяют введением пробы, содержащей водород и гелий примерно в равных количествах (в диапазоне 0,4 % по объему), $K \geq 1$.

1.3.2.2. Разделительную способность колонки с ТЭГМ или другим наполнителем проверяют по анализу пробы природного газа при условиях, указанных в п. 1.4.6.1. В качестве газа-носителя применяют гелий или водород.

Полученная хроматограмма должна показать четкое разделение метана + неуглеводородные газы, этана, диоксида углерода, пропана, бутанов, пентанов и гексанов.

Разделение должно быть таким, чтобы пик диоксида углерода можно было измерить при его объемной доле в газе 0,1 % и объеме пробы не более 1 $см^3$.

1.4. Проведение анализа

1.4.1. Анализ природного газа проводят в изотермическом режиме на двух хроматографах или на одном двухколоночном с переключающимися колонками.

1.4.2. Перед началом измерений устанавливают рабочие режимы анализа и проверяют стабильность нулевой линии при максимальной чувствительности прибора.

1.4.3. Пробу газа подают в кран-дозатор хроматографа через осушительный патрон с хлористым кальцием, продувают газом на атмосферу через водяной маностат и вводят пробу в хроматограф.

При наличии в газе более 0,02 $г/м^3$ сероводорода пробу перед подачей на колонку с эфиром ТЭГМ очищают от него. Содержание сероводорода, удаленного из пробы, учитывают в расчетах анализа.

Пробу газа, при наличии в ней диоксида углерода и сероводорода, на колонку с цеолитом подают через трубку, заполненную аскаритом или натронной известью, и соответственно делают поправку на объем пробы.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1.4.4. После ввода пробы записывают хроматограмму при установлении масштаба записи каждого пика в зависимости от концентрации компонентов и условии наибольшего значения высоты пика.

1.4.5. *Определение неуглеводородных компонентов и метана на колонке с цеолитом*

1.4.5.1. Гелий, водород, кислород и азот определяют на колонке с цеолитом при следующих условиях:

длина колонки, м . . . . . 2—3
диаметр колонки, мм . . . . . 3—4
температура термостата, °С . . . . . 40—50
расход газа-носителя, $дм^3$/ч . . . . . 2—5
объем пробы, $см^3$ . . . . . 1—3
газ-носитель . . . . . аргон

(Измененная редакция, Изм. № 1).

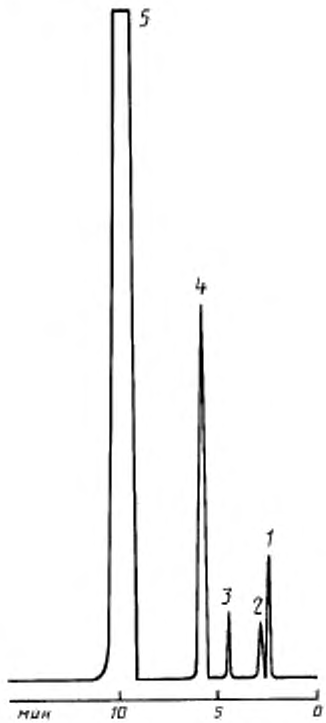
1.4.5.2. Кислород (совместно с аргоном) и азот определяют при тех же рабочих условиях, но в качестве газа-носителя применяют гелий.

Объемную долю компонентов рассчитывают методом абсолютной калибровки.

Градуировочная газовая смесь должна быть выбрана так, чтобы она была достаточно близка к концентрации компонентов в пробе (п. 1.2).

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1.4.5.3. Хроматограмма разделения газа на колонке с цеолитами приведена на черт. 1. Порядок выхода компонентов и относительное время удерживания компонентов (газ-носитель — аргон) приведены в табл. 1.



1 — гелий; *2* — водород; *3* — кислород; *4* — азот; *5* — метан

Черт. 1

Таблица 1

Компонент	Относительное время удерживания
Гелий	0,25
Водород	0,29
Кислород	0,47
Азот	0,59
Метан	1,00

1.4.6 *Разделение углеводородов и диоксида углерода на колонке с эфиром ТЭГМ, нанесенным на сферохром*

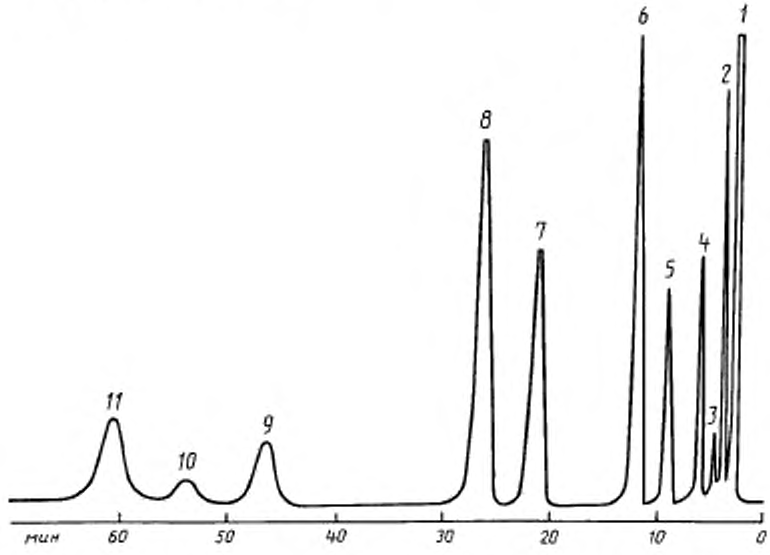
1.4.6.1. Углеводороды и диоксид углерода определяют на колонке с ТЭГМ при следующих условиях:

длина колонки, м . . . . . 6—9
диаметр колонки, мм 3
температура термостата, °С . . . . . 40—50
расход газа-носителя, $дм^3/ч$ . . . . . 2—5
объем пробы, $см^3$ . . . . . 1—3

В качестве газа-носителя при определении объемной доли углеводородов и диоксида углерода применяют гелий или водород.

После записи на хроматограмме пика *н*-пентана краном обратной продувки меняют направление потока газа-носителя и регистрируют углеводороды C_6 и выше по площади суммарного пика. При отсутствии крана обратного потока записывают изомеры гексана на максимальной чувствительности в диапазоне диаграммы самописца.

Типичная хроматограмма разделения газа на колонке с эфиром ТЭГМ, нанесенным на сферохром, приведена на черт. 2. Порядок выхода компонентов и относительное время удерживания (газ-носитель-гелий) приведены в табл. 2.



1 — метан+неуглеводородные газы; *2* — этан; *3* — диоксид углерода; *4* — пропан; *5* — *и*-бутан; *6* — *н*-бутан, *7* — *и*-пентан; *8* — *н*-пентан; *9* — 2-метилпентан+2,3-диметилбутан; *10* — 3-метилпентан; *11* — *н*-гексан

Черт. 2

Таблица 2

Компонент	Относительное время удерживания
Метан+неуглеводородные газы	0,20
Этан	0,31
Диоксид углерода	0,38
Пропан	0,49
и-Бутан	0,75
н-Бутан	1,00
и-Пентан	1,76
н-Пентан	2,19
2-Метилпентан+2,3-диметилбутан	3,88
3-Метилпентан	4,50
н-Гексан	5,06

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1.5. Обработка результатов

Компонентный состав газа вычисляют методом абсолютной калибровки.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1.5.1. *Метод абсолютной калибровки*

1.5.1.1. 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.

1.5.1.2. Площадь пика (S), мм^2, вычисляют по формуле

$$S = h \cdot a \cdot b,$$

где h — высота пика, мм;

a — ширина пика, измеренная на половине высоты, мм;

b — масштаб записи хроматограммы.

Углеводороды C_6 и выше фиксируются на хроматограмме в виде неполностью разделенного пика. Площадь пика разбивают на геометрические фигуры и вычисляют сумму площадей этих фигур.

Для оценки хроматограмм можно использовать интегратор или электронный процессор.

1.5.1.3. Объемную долю каждого компонента в испытуемом газе (X_i) в процентах вычисляют по формуле

$$X_i = \frac{E_i \cdot S_i}{S_E},$$

где E_i — объемная доля компонента i в градуировочной смеси, %;

S_i — площадь или высота пика компонента i испытуемого газа, мм^2 или мм;

S_E — площадь или высота пика компонента i в градуировочной смеси, мм^2 или мм.

Примечание. Если в газе присутствует сероводород, и вводимую на анализ пробу газа предварительно очищали от сероводорода и диоксида углерода, концентрации которых измеряли другими способами (п. 1.1.3), то вычисленные по п. 1.5.1 результаты хроматографического анализа должны быть скорректированы на объемные доли сероводорода и диоксида углерода по формуле

$$X'_i = \frac{X_i[100 - (X_{H_2S} + X_{CO_2})]}{100},$$

где X'_i — объемная доля компонента i в пробе с учетом поправки на сероводород и диоксид углерода, %;

X_i — объемная доля компонента i в пробе, очищенной от сероводорода и диоксида углерода, %;

X_{H_2S} — объемная доля сероводорода, %;

X_{CO_2} — объемная доля диоксида углерода.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

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

1.5.1.5. Хроматограммы градуировочной смеси воспроизводят дважды в начале каждой серии испытаний анализируемых проб газа, минимально один раз в день.

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

1.5.1.7. За результат определений принимают среднеарифметическое значение результатов двух последовательных определений.

1.5.1.8. Объемную долю компонента в испытуемом газе (X_i) в процентах вычисляют сравнительным анализом по однокомпонентной градуировочной смеси (бутана или пропана) по формуле

$$X_i = K \cdot \frac{S_i}{S_c} \cdot E_c,$$

где K — поправочный коэффициент чувствительности компонента для детектора по теплопроводности относительно бутана (или пропана); для газа-носителя гелия коэффициенты чувствительности приведены в приложении 1; расчет K — в приложении 2;

S_i — площадь или высота пика компонента в испытуемом газе, мм^2 или мм;

S_c — площадь или высота пика бутана (или пропана) в градуировочной смеси, мм^2 или мм;

E_c — объемная доля бутана (или пропана) в градуировочной смеси, %.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1.5.1.9. *Точность метода абсолютной калибровки*

Сходимость метода

Два результата определений, полученные одним исполнителем, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значений, указанных в табл. 3а.

Воспроизводимость метода

Два результата определений, полученные в двух лабораториях, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значений, указанных в табл. 3а.

Таблица 3а

Объемная доля компонента, %	Допускаемые расхождения между результатами двух определений, % абс., не более	
	Сходимость	Воспроизводимость
От 0,01 до 0,1	0,005	0,01
Св. 0,1 » 1,0	0,01	0,02
» 1,0 » 10,0	0,02	0,04
» 10,0 » 100,0	0,1	0,2

1.5.1.7 — 1.5.1.9. **(Введены дополнительно, Изм. № 1).**

1.5.2—1.6.2. **(Исключены, Изм. № 2).**

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ C_4 — C_8 ПРИ МАЛОМ ИХ СОДЕРЖАНИИ (МЕТОД Б)

Метод заключается в количественном определении индивидуальных углеводородов C_4, C_5, C_6 и групп углеводородов C_7 и C_8 способом газожидкостной хроматографии в изотермическом режиме (или в режиме температурного программирования) с использованием пламенно-ионизационного детектора.

Метод может использоваться в сочетании с методом определения азота, кислорода, водорода, гелия, диоксида углерода и углеводородов C_1—C_6 и выше (разд. 1).

2.1. Отбор проб

2.1.1. Пробы для анализа отбирают по ГОСТ 18917 в двухвентильные металлические пробоотборники, испытанные на давление, соответствующее условиям с учетом дополнительного нагрева газа в пробоотборниках (контейнерах) до 60 °С.

2.1.2. Перед отбором температура пробоотборных трубок должна быть выше температуры газа (п. 2.4.2).

2.1.3. При отборе проб в контейнер давление должно соответствовать давлению газа в месте отбора.

2.1.4. Пробы хранят в утепленном помещении.

2.1.5. Отбор пробы в хроматограф производят в соответствии с пп. 1.1.2—1.1.4.

2.2. Аппаратура и материалы — по п. 1.2.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.3. Подготовка к анализу

2.3.1. Хроматографические колонки готовят по п. 1.3.1.1, заполняют твердым (инертным) носителем; носитель одной колонки предварительно пропитывают скваланом или диметилсиликоном (SE-30) в количестве 5—15 % от масс твердого носителя в зависимости от применяемого носителя (для хроматона 5 %), используя один из растворителей, указанных в п. 1.2.

2.3.2. Наладка прибора и подготовка к анализу — согласно инструкции по эксплуатации прибора.

2.3.3. Колонку со скваланом активируют при 140—150 °С, а колонку с диметилсиликоном (SE-30) — при 300 °С в потоке газа-носителя не менее 6 ч при отсоединенных от детектора колонках.

2.3.4. После активации проверяют разделяющую способность колонки путем анализа пробы природного газа или анализа приготовленной смеси, содержащей углеводороды от C_4 до C_8.

2.3.5. Анализ проводят при следующих условиях:

длина колонки, м 6

внутренний диаметр, мм . . . . . 3—4

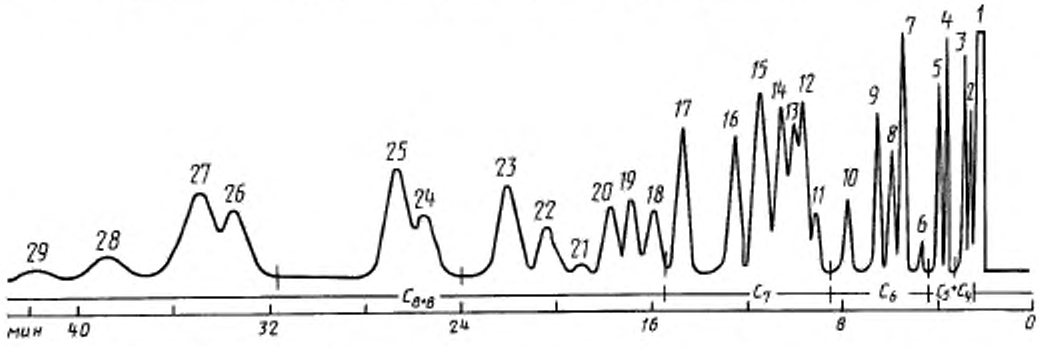
температура термостата, °С . . . . . 40—50

расход газа-носителя, $дм^3/ч$ . . . . . 2—3

газ-носитель . . . . . гелий

объем пробы, $см^3$ . . . . . 0,5—3,0.

2.3.6 Хроматограмма разделения природного газа на колонке с SE-30, нанесенным на хроматон, при условиях, указанных в п. 2.3.5, приведена на черт. 3. На этой колонке метан, этан и пропан выделяются без разделения; изомеры бутана, пептана, гексана и основные изомеры гептана выделяются раздельно, изомеры углеводородов C_8 и выше суммарными группами.



1 — легкая фракция (C_1—C_3); *2* — *и*-бутан; *3* — *н*-бутан; *4* — *и*-пентан; *5* — *н*-пентан; *6* — неогексан; *7* — 2-метилпентан + 2,3-диметилбутан; *8* — 3-метилпентан; *9* — *н*-гексан; *10* — метилциклопентан; *11* — бензол; *12* — циклогексан; *13* — 2-метилгексан; *14* — 3-метилгексан; *15* — 3-этилпентан; *16* — *н*-гептан; *17* — метилциклогексан; *18* — *29* — $C_{8+в}$; *21* — толуол; *25* — *н*-октан

Черт. 3

Порядок выхода компонентов и время удерживания относительно *н*-бутана приведены в табл. 4 (газ-носитель — гелий).

Таблица 4

Компонент	Относительное время удерживания
Легкая фракция (C_1—C_3)	0,78
и-Бутан	0,92
н-Бутан	1,00
и-Пентан	1,28
н-Пентан	1,40
Неогексан	1,65
2-Метилпентан + 2,3-диметилбутан	1,95
3-Метилпентан	2,10
н-Гексан	2,32
Метилциклопентан	2,78
Неогептан + бензол	3,26
Циклогексан	3,43
2-Метилгексан	3,56
3-Метилгексан	3,77
3-Этилпентан	4,08
н-Гептан	4,45
Метилциклогексан	5,22
Толуол	6,78
н-Октан	9,50

2.4. Проведение анализа

2.4.1. Устанавливают скорость потока водорода и воздуха так, чтобы достичь оптимального соотношения; скорость диаграммной ленты 5—10 мм/мин. Хроматограф выводят на рабочий режим, проверяют стабильность нулевой линии.

2.4.2. Контейнер с пробой газа нагревают, используя водяной или воздушный нагреватель, до температуры, превышающей на 10 °С—15 °С температуру газа при отборе пробы. Присоединяют контейнер с пробой к вентилю ввода пробы (крану-дозатору) с помощью трубок из нержавеющей стали. При необходимости соединительные трубки нагревают, используя трубчатый электрический нагреватель.

2.4.3. Кран-дозатор продувают испытуемым газом 20-кратным объемом петли. Отобранную краном-дозатором пробу газа приводят к атмосферному давлению, вводят в хроматограф и записывают хроматограмму.

2.4.4. При тех же условиях перед анализом или сразу после анализа дважды вводят в хроматограф градуировочную газовую смесь и записывают хроматограмму.

2.4.5. Градуировочная газовая смесь должна содержать бутан, концентрация которого не должна различаться более чем на 50 % от концентрации бутана в анализируемой пробе газа.

2.4.6. Градуировочную газовую смесь бутана готовят на гелии или азоте (п. 1.2). В качестве смеси можно использовать природный газ. Концентрацию бутана определяют по методике, описанной в разд. 1.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.5. Обработка результатов

2.5.1. Измеряют площади пиков углеводородов от бутана и выше в пробе и площадь пика бутана в градуировочной смеси и приводят их к одной шкале чувствительности, как описано в п. 1.5.1.2.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.5.2. Объемную долю углеводородов от бутана и выше в пробе (X_i) в процентах вычисляют по формуле

$$X_i = X_{C_4}\left(\frac{4S_i}{n \cdot S_{C_4}}\right),$$

где X_{C_4} — объемная доля бутана в градуировочной смеси, %;

S_i — площадь пика компонента i на хроматограмме пробы, мм^2;

S_{C_4} — площадь пика бутана на хроматограмме градуировочной смеси, мм^2;

n — число атомов углерода компонента i.

2.5.3. Результаты полного анализа природного газа получают, объединяя данные результатов анализа, полученных двумя методами.

По первому методу определяют объемные доли гелия, водорода, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов от C_1 до C_6, а по второму методу определяют только углеводороды от C_6 и выше.

2.5.4. Если концентрация бутана в пробе менее 0,1 %, то концентрацию углеводородов от бутана и выше рассчитывают по п. 2.5.2.

2.5.5. При использовании пентана в качестве градуировочной смеси объемную долю (X_i) углеводородов C_6 и выше вычисляют по формуле

$$X_i = X_{C_5}\left(\frac{5S_i}{n \cdot S_{C_4}}\right),$$

где X_{C_5} — объемная доля пентана в градуировочной смеси, %;

S_i — площадь пика компонента i на хроматограмме пробы, мм^2;

S_{C_4} — площадь пика пентана на хроматограмме градуировочной смеси, мм^2;

n — число атомов углерода компонента i.

2.5.6. За результат определений принимают среднеарифметическое значение результатов двух последовательных определений.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

2.6. Точность метода

Сходимость метода

Два результата определений, полученные одним исполнителем, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значений, указанных в табл. 5.

Таблица 5

Объемная доля компонента, %	Допускаемые расхождения между результатами двух определений
До 0,01	±0,002
Св. 0,01 » 0,1	±0,005
» 0,1 » 0,5	±0,01

(Измененная редакция, Изм. № 1).

ПРИЛОЖЕНИЕ 1
Справочное

ПОПРАВОЧНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ *K* ДЛЯ ДЕТЕКТОРА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ (ГАЗ-НОСИТЕЛЬ—ГЕЛИЙ)

Наименование компонента	*K*	
	по бутану	по пропану
Кислород	2,13	1,64
Азот	2,02	1,55
Диоксид углерода	1,77	1,36
Метан	2,33	1,79
Этан	1,67	1,28
Пропан	1,30	1,00
И-Бутан	1,03	0,79
Н-Бутан	1,00	0,77
И-Пентан	0,90	0,69
Н-Пентан	0,80	0,62
2-метилпентан + 2,3-диметилбутан	0,70	0,54
3-метилпентан	0,70	0,54
Н-Гексан	0,70	0,54

Примечание. Коэффициенты чувствительности приведены для гелия,с достаточной степенью приближения их можно применять и для газа-носителя водорода.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

ПРИЛОЖЕНИЕ 2
Справочное

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ *K* ДЛЯ ДЕТЕКТОРА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ (ГАЗ-НОСИТЕЛЬ—ГЕЛИЙ)

Поправочный коэффициент чувствительности K компонента вычисляют по формуле

$$K_i = \frac{E_i \cdot S_в}{E_в \cdot S_i},$$

где E_i — объемная доля компонента i в градуировочной смеси, %;
$E_в$ — объемная доля выбранного основного компонента в градуировочной смеси (например, *н*-бутан), %;
$S_в$ — площадь пика выбранного основного компонента в градуировочной смеси, мм^2;
S_i — площадь пика компонента i в градуировочной смеси, мм^2.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством газовой промышленности СССР

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 24.12.87 № 5021

Изменение № 2 принято Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 18 от 18.10.2000)

За принятие изменения проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Беларусь	Госстандарт Республики Беларусь
Грузия	Грузстандарт
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызская Республика	Кыргызстандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикстандарт
Туркменистан	Главгосслужба «Туркменстандартлары»
Украина	Госстандарт Украины

3. ВЗАМЕН ГОСТ 23781—83

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта
ГОСТ 427—75	1.2
ГОСТ 1770—74	1.2
ГОСТ 2603—79	1.2
ГОСТ 3022—80	1.2
ГОСТ 9147—80	1.2
ГОСТ 9293—74	1.2
ГОСТ 10157—79	1.2
ГОСТ 18300—87	1.2
ГОСТ 18917—82	1.1.1, 2.1.1
ГОСТ 22387.2—97	1.1.3
ГОСТ 22967—90	1.2
ГОСТ 24104—88	1.2
ГОСТ 25336—82	1.2
ГОСТ 25706—83	1.2

5. Ограничение срока действия снято по протоколу № 4—93 Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 4—94)

6. ИЗДАНИЕ с Изменениями № 1, 2, утвержденными в мае 1992 г., октябре 2001 г. (ИУС 8—92, 1—2002)

МКС 75.160.30
Группа Б19

Изменение № 2 ГОСТ 23781—87 Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава

Принято Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 18 от 18.10.2000)

Зарегистрировано Бюро по стандартам МГС № 3717

За принятие изменения проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Беларусь	Госстандарт Республики Беларусь
Грузия	Грузстандарт
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызская Республика	Кыргызстандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикстандарт
Туркменистан	Главгосслужба «Туркменстандартлары»
Украина	Госстандарт Украины

Пункт 1.2 изложить в новой редакции:

«1.2 Аппаратура, материалы

Хроматографы газовые одно- и двухколоночные, оснащенные детектором по теплопроводности. Чувствительность детектора по теплопровод-

(Продолжение см. с. 45)

ности должна быть такой, чтобы высота пика, соответствующего объемной доле пентана 0,5 %, была не менее 2 см.

Аналогичный хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

Хроматографические колонки из нержавеющей стали, стекла или других материалов, не изменяющих состава газа.

Термостат, обеспечивающий установленную температуру с погрешностью не более 1 °С при изотермическом режиме хроматографирования.

Кран-дозатор, позволяющий вводить пробы газа объемом от 0,25 до 5,0 $см^3$.

Печь муфельная, обеспечивающая нагрев до 750—800 °С.

Шкаф сушильный, обеспечивающий нагрев до 150 °С.

Весы лабораторные по ГОСТ 24104 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Насос вакуумный типа ВН-461-М или другого типа.

Баня водяная.

Линейка измерительная по ГОСТ 427 или аналогичного типа.

Лупа измерительная по ГОСТ 25706.

Секундомер.

Шприц медицинский по ГОСТ 22967.

Эксикатор по ГОСТ 25336 исполнения 2.

Термометр от 0 до 200 °С с ценой деления 0,5 °С.

Посуда лабораторная фарфоровая по ГОСТ 9147.

Посуда лабораторная стеклянная по ГОСТ 1770 и ГОСТ 25336.

Набор сит «Физприбор» или сита аналогичного типа.

Адсорбент твердый: молекулярные сита NaX (13X) или CaA (5A), порапак, полисорб.

Носитель твердый инертный: сферохром, хроматон, инертон, хромосорб или другие.

Фаза неподвижная жидкая: триэтиленгликолевый эфир масляной кислоты (триэтиленгликольдибутират ТЭГМ) или другие, позволяющие в изотермическом режиме разделять предельные углеводороды до гексана, а также диоксид углерода; диметилсиликон (SE-30), сквалан или другие, позволяющие разделять тяжелые углеводороды.

Растворитель: эфир этиловый технический, ацетон по ГОСТ 2603.

Кальций хлористый гранулированный.

Аскарит.

Известь натронная.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Газ-носитель: гелий по нормативной документации, аргон по ГОСТ 10157, азот по ГОСТ 9293.

(Продолжение см. с. 46)

Вспомогательные газы: водород по ГОСТ 3022, воздух сжатый без углеводородных примесей.

Образцовые вещества (квалификации х. ч.) для идентификации пиков: пентан, гексан, гептан, октан, бензол, толуол, циклогексан.

Градуировочные газовые смеси: готовые по нормативной документации; смеси газов чистотой не менее 99 %; природный газ известного состава, соответствующего ГСО природного газа или образцу природного газа, аттестованному в установленном порядке.

Градуировочные смеси метана, диоксида углерода, этана, пропана и бутанов готовят смешиванием этих компонентов с гелием.

Градуировочные смеси азота, кислорода, водорода и гелия готовят смешиванием этих компонентов с аргоном. Допускается использовать в качестве градуировочной смеси для определения кислорода и азота осушенный воздух, свободный от углеводородных примесей.

Концентрация компонентов в градуировочных смесях не должна отличаться от концентрации их в анализируемой пробе более, чем в два раза».

Пункт 1.3.1.1. Второй абзац. Исключить слова: «в зависимости от диаметра колонки».

Пункт 1.3.1.2. Второй абзац. Заменить слово: «потока» на «поток».

Пункт 1.3.1.4 изложить в новой редакции:

«1.3.1.4. В случае использования порапака или полисорба для разделения углеводородов и диоксида углерода после заполнения колонки для наиболее полного разделения компонентов ее активируют при температуре, соответствующей используемому адсорбенту, до прекращения шумов хроматографических колонок в рабочем режиме».

Пункт 1.4.3. Третий абзац. Заменить слова: «с цеолитом, подают» на «с цеолитом подают».

Пункт 1.4.5.2. Второй абзац. Заменить слова: «водорода и гелия» на «компонентов».

Пункт 1.5. Исключить слова: «(основной метод) или методом внутренней нормализации на основе площадей пиков при полном элюировании всех компонентов испытуемого газа».

Пункт 1.5.1.3 дополнить примечанием:

«Примечание. Если в газе присутствует сероводород, и вводимую на анализ пробу газа предварительно очищали от сероводорода и диоксида углерода, концентрации которых измеряли другими способами (п. 1.1.3), то вычисленные по п. 1.5.1 результаты хроматографического анализа должны быть скорректированы на объемные доли сероводорода и диоксида углерода по формуле

(Продолжение см. с. 47)

$$X_i' = \frac{X_i[100 \quad (X_{H_2S} \cdot X_{CO_2})]}{100},$$

где X_i' — объемная доля компонента *i* в пробе с учетом поправки на сероводород и диоксид углерода, %;

X_i — объемная доля компонента *i* в пробе, очищенной от сероводорода и диоксида углерода, %;

X_{H_2S} — объемная доля сероводорода, %;

X_{CO_2} — объемная доля диоксида углерода».

Пункт 1.5.1.8. Исключить слова: «($K_{бутана}$=1)».

Пункты 1.5.2—1.5.2.4, 1.6—1.6.2 исключить.

Пункт 2.2 изложить в новой редакции:

«2.2. Аппаратура и материалы — по п. 1.2».

Пункт 2.4.6. Исключить слова: «манометрическим методом».

Пункт 2.5.1. Исключить ссылку: 1.5.2.2.

Приложение 1. Таблицу изложить в новой редакции (кроме примечания):

Наименование компонента	*K*	
	по бутану	по пропану
Кислород	2,13	1,64
Азот	2,02	1,55
Диоксид углерода	1,77	1,36
Метан	2,33	1,79
Этан	1,67	1,28
Пропан	1,30	1,00
И-Бутан	1,03	0,79
Н-Бутан	1,00	0,77
И-Пентан	0,90	0,69
Н-Пентан	0,80	0,62
2-метилпентан + 2,3-диметилбутан	0,70	0,54
3-метилпентан	0,70	0,54
Н-Гексан	0,70	0,54

Информационные данные. Заменить ссылку: ГОСТ 22387.2—83 на ГОСТ 22387.2—97.

(ИУС № 1 2002 г.)

gost.e-ecolog.ru