Группа Б19

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

НЕФТЬ

Определение углеводородов C_1—C_6 методом газовой хроматографии

ГОСТ 13379—82

Petroleum. Determination of C_1—C_6 hydrocarbons by method of gas chromatography.

МКС 75.040
ОКСТУ 0209

Дата введения 01.07.83

Настоящий стандарт устанавливает метод определения углеводородов C_1—C_6 с массовой долей более 0,01 % в нефти, подготовленной по ГОСТ 9965.

Сущность метода заключается в разделении углеводородов C_1—C_6, входящих в состав нефти, методом газожидкостной хроматографии с последующей их регистрацией детектором по теплопроводности.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Хроматограф ЛХМ-8МД или аналогичного типа с детектором по теплопроводности.
Печь муфельная, обеспечивающая нагрев до 750—800 °С.
Шкаф сушильный, обеспечивающий нагрев до 150 °С.
Весы аналитические с погрешностью измерения не более ±0,0002 г и диапазоном 0—200 г.
Лупа измерительная по ГОСТ 25706 или аналогичного типа.
Линейка счетная логарифмическая.
Секундомер.
Микрошприц типа МШ-10 или аналогичного типа для ввода жидких проб.
Колба круглодонная КГП-3—2—250—34ТС по ГОСТ 25336.
Чашка выпарительная 4 по ГОСТ 9147.
Набор сит «Физприбор» или сита аналогичного типа.
Баня песчаная.
Эксикатор 2—100 по ГОСТ 25336.
Сетка проволочная или стеклянная вата.
Додекан нормальный, квалификации ч. или х.ч.
Гексан нормальный, квалификации ч.
Окись алюминия активная по ГОСТ 8136.
Сферохром-2, фракция с частицами размером 0,16—0,25 мм.
Масло вазелиновое медицинское по ГОСТ 3164.
Дибутилфталат для хроматографии или технический по ГОСТ 8728.
Эфир этиловый или петролейный.
Гелий в баллоне.
Пузырек из-под пенициллина с мягкой резиновой пробкой.
Н-гептадекан.

Кирпич диатомитовый или цветохром 1К ДМДХС, цветохром 111КДМДХС, цветохром 1К МФДХС, цветохром 111К МФХС или хроматон N или динохром, фракции с частицами размером 0,125—0,160 или 0,160—0,250 или 0,250—0,315 мм.

gost.e-ecolog.ru

Ступка 3 по ГОСТ 9147.

Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.

Примечание. Допускается применять аналогичные приборы и материалы по классу точности и чистоте не ниже предусмотренных стандартом.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

2. ОТБОР ПРОБ

2.1. Отбор проб нефти из трубопроводов производят по ГОСТ 2517 в герметичные контейнеры по ГОСТ 24676 или в металлические пробоотборники ПУ или ПГО по ГОСТ 14921.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.2. При отборе проб пробоотборник герметично подсоединяют к пробоотборному устройству любым штуцером. При этом пробоотборник должен находиться в вертикальном положении. На выходной штуцер пробоотборника навинчивают накидную гайку с подсоединенной к ней резиновой трубкой для отвода отбираемой пробы нефти в сливную емкость. Открывают вентили пробоотборника ПГО, для пробоотборника ПУ открывают на один оборот запирающие втулки.

2.3. Открывают запорную арматуру на пробоотборном устройстве и промывают пробоотборник отбираемым продуктом. После появления ровной струи нефти закрывают последовательно выпускную, впускную запирающие втулки (или вентили) и запорную арматуру пробоотборного устройства.

2.4. Отсоединяют накидную гайку с отводной резиновой трубкой от пробоотборника, пробоотборник от пробоотборного устройства и навинчивают на оба штуцера запирающих втулок (или вентилей) заглушки.

2.5. При отборе проб необходимо соблюдать правила техники безопасности при работе с нефтепродуктами и сосудами, работающими под давлением.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготовление сорбентов

3.1.1. В качестве сорбента для разделения углеводородов C_1—C_5 применяют окись алюминия, модифицированную вазелиновым маслом, для разделения C_2—C_6 — дибутилфталат на сферохроме-2.

3.1.2. *Приготовление модифицированной окиси алюминия*

Активную окись алюминия измельчают в ступке и отсеивают фракцию с частицами размером 0,16—0,25 мм. Отсеянную фракцию помещают в фарфоровую чашку и прокаливают в муфельной печи при 750 °С в течение 7 ч, а затем охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры. На охлажденную окись алюминия наносят вазелиновое масло из расчета 15 г на 100 г окиси алюминия. Для этого в круглодонную колбу насыпают подготовленную окись алюминия и наливают раствор вазелинового масла в петролейном или этиловом эфире так, чтобы была покрыта вся окись алюминия. Содержимое колбы тщательно перемешивают в течение 5—10 мин, затем колбу нагревают на песчаной бане при 80 °С—90 °С для испарения эфира, непрерывно перемешивая массу, до полного исчезновения запаха эфира (работу с эфиром необходимо проводить в вытяжном шкафу, при отсутствии открытого огня, с соблюдением правил по технике безопасности).

3.1.3. *Приготовление дибутилфталата на сферохроме-2*

Навеску сферохрома-2 помещают в фарфоровую чашку и прокаливают в муфельной печи в течение 3 ч при 300 °С — 350 °С, а затем охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры. Охлажденный носитель обрабатывают дибутилфталатом из расчета 20 г на 100 г твердого носителя аналогично п. 3.1.2.

Приготовленные сорбенты хранят в герметичной таре (склянке, закрытой пробкой).

3.2. Подготовка хроматографических колонок

3.2.1. Подготовку хроматографических колонок и набивку сорбентом выполняют согласно инструкции по монтажу и эксплуатации хроматографа. Конец колонки, присоединяемый к испарителю, длиной около 60 мм (для ЛХМ-8МД новых выпусков) или 30 мм (для старых выпусков) оставляют пустым.

3.2.2. Полоску фильтровальной бумаги длиной 60 мм сворачивают в трубочку таким образом, чтобы она легко входила в пустой конец хроматографической колонки до стекловаты или металлической сетки, закрывающих слой сорбента. На фильтровальной бумаге задерживаются смолистые ком-

поненты анализируемой нефти. Трубочки из фильтровальной бумаги меняют через 10—12 анализов нефти. В хроматографах ЛХМ-8МД новых выпусков фильтровальную бумагу заменяют через головку испарителя, отвинтив накидную гайку, в старых выпусках хроматографов ЛХМ-8МД для замены полоски фильтровальной бумаги отвинчивают гайку, соединяющую хроматографическую колонку с корпусом испарителя. В этих моделях трубочки из фильтровальной бумаги входят в колонку на глубину 30 мм, а остальная часть выступает в корпус испарителя.

3.2.3. Колонку, заполненную приготовленной по п. 3.1.2 окисью алюминия, устанавливают в термостат хроматографа и, не подсоединяя ее к детектору, продувают газом-носителем при 150 °С в течение 3 ч для активации сорбента.

Колонку, заполненную приготовленным по п. 3.1.3 дибутилфталатом на сферохроме-2, активируют в токе газа-носителя при 90 °С в течение 3 ч.

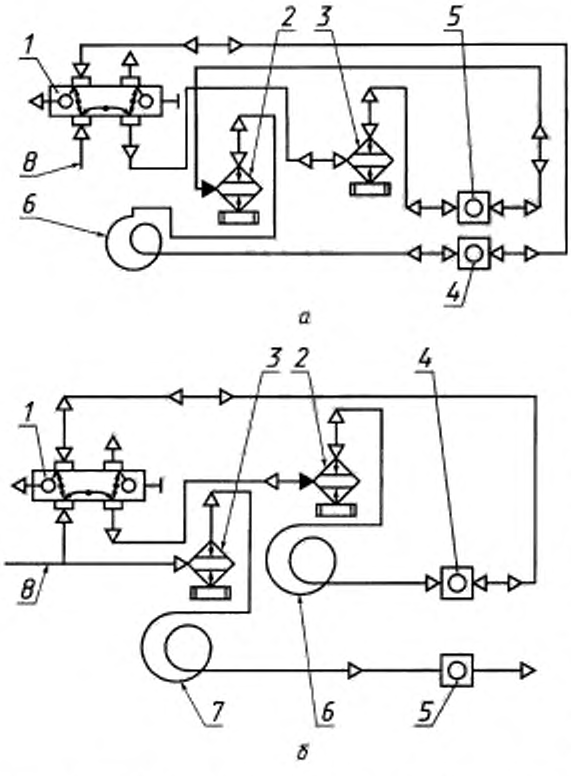
Затем колонку охлаждают до комнатной температуры, соединяют ее выходной конец с детектором и проверяют герметичность газовой линии.

3.3. Подготовка хроматографа

Анализ проводят, применяя обратную продувку колонки потоком газа-носителя с регистрацией или без регистрации суммарного пика тяжелых углеводородов (черт. 1).

Допускается применять любую из указанных схем.

Схема прямой и обратной газовой продувки хроматографа ЛХМ-8МД



а — с регистрацией обратного пика, *б* — без регистрации обратного пика; *1* — кран-дозатор; *2* — испаритель первой колонки, *3* — испаритель второй колонки; *4* — детектор первой колонки, *5* — детектор второй колонки; *6* — первая колонка; *7* — вторая колонка; *8* — газ-носитель

Черт. 1

Изменения в схеме при монтаже и наладке хроматографа показаны на черт. 1.

По схеме с регистрацией суммарного пика тяжелых углеводородов вторую колонку отсоединяют, а детектор соединяют с испарителем при помощи перемычки. Выход детектора второй колонки соединяют с испарителем первой (рабочей) колонки. Выход детектора первой колонки соединяют с краном-дозатором.

По схеме без регистрации суммарного пика тяжелых углеводородов кран-дозатор соединяют с испарителем первой колонки.

Выход детектора первой колонки соединяют с краном-дозатором. Газовая схема второй колонки остается без изменения.

Подключение хроматографа к сети, проверку на герметичность и вывод на режим выполняют согласно инструкции по монтажу и эксплуатации хроматографа.

3.4. Приготовление градуировочной смеси

Для количественного расчета хроматограмм применяют метод абсолютной градуировки по *н*-гексану с учетом относительной чувствительности детектора к определяемым компонентам. Готовят градуировочную смесь — раствор *н*-гексан в додекане или другом высококипящем растворителе с массовой долей *н*-гексана 2,5—3,0 %.

Смесь *н*-гексана в додекане готовят в пузырьке из-под пенициллина, плотно закрытом мягкой резиновой пробкой, выдерживающей несколько проколов иглой микрошприца. Для герметичности пробку плотно прикрепляют к горловине пузырька тонкой проволокой.

В шприц набирают около 10 см^3 додекана и, прокалывая пробку иглой, вносят его в

пузырек, предварительно взвешенный на аналитических весах с погрешностью не более 0,0002 г. Затем таким же образом вносят около 0,3 см³ *н*-гексана. Массу *н*-гексана определяют по разности масс пузырька, взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, до и после загрузки *н*-гексана. Смесь в пузырьке тщательно перемешивают. Рассчитывают массовую долю *н*-гексана в градуировочной смеси (*X*).

Приготовленную градуировочную смесь можно хранить в течение 10 дней в холодильнике.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Условия проведения анализа на хроматографе ЛХМ-8МД

4.1.1. Углеводороды C_1—C_5 в нефти разделяют в хроматографической колонке, заполненной окисью алюминия, подготовленной по п. 3.1.2, при следующих условиях:

длина колонки — 3 м;

диаметр колонки — 3 мм;

температура испарителя — 100 °С;

температура термостата — 60 °С;

газ-носитель — гелий;

расход газа-носителя — 40 см³/мин;

скорость ленты потенциометра — 600 мм/ч;

объем пробы — 0,006—0,01 см³.

Хроматограмма разделения углеводородов C_1—C_5 приведена на черт. 2.

После того, как на хроматограмме зафиксирован пик *н*-пентана, изменяют направление потока газа-носителя и продувают колонку от тяжелых углеводородов. Общее время анализа с обратной продувкой 25—30 мин.

Для обеспечения достаточной четкости разделения углеводородов эффективность хроматографической колонки по *н*-бутану, выраженная числом теоретических тарелок, должна быть не менее 2500.

Эффективность хроматографической колонки (*n*) вычисляют по формуле в соответствии с ГОСТ 17567

$$n = 5{,}545\left(\frac{l}{\mu_{0,5}}\right)^2, \qquad (1)$$

где l — длина отрезка диаграммной ленты, соответствующая времени удерживания пика *н*-бутана, см;

$\mu_{0,5}$ — ширина пика *н*-бутана, измеренная на половине его высоты, см.

После ухудшения разделения воздуха и метана заменяют полоску фильтровальной бумаги в колонке или регенерируют сорбент в токе газа-носителя при 150 °С в течение 3 ч (скорость газа-носителя 40 см³/мин) и проверяют эффективность хроматографической колонки.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

4.1.2. Для разделения углеводородов C_2—C_6 в качестве сорбента используют дибутилфталат на сферохроме-2, подготовленный по п. 3.1.3.

Анализ проводят при следующих условиях:

длина колонки — 3 м;

диаметр колонки — 3 мм;

температура испарителя — 100 °С;

температура термостата — 50 °С;

газ-носитель — гелий;

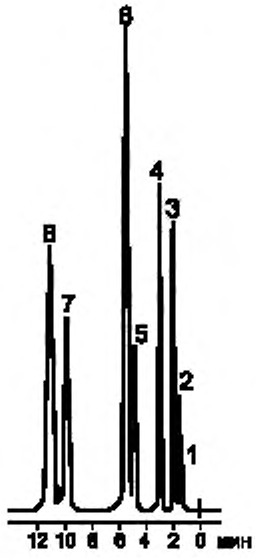
расход газа-носителя — 30—40 см³/мин;

скорость ленты потенциометра — 600 мм/ч;

объем пробы — 0,006—0,010 см³.

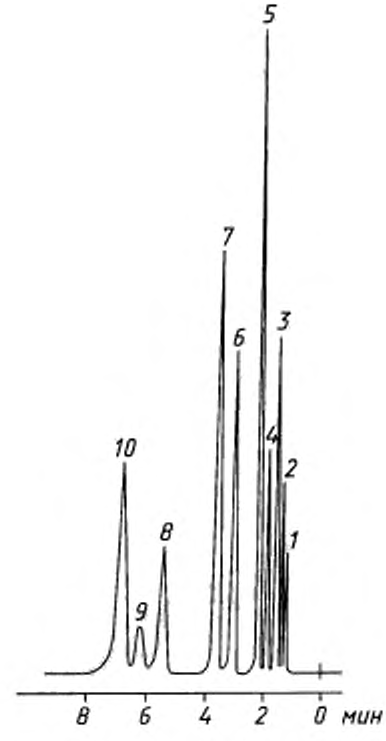
После того как на хроматограмме зафиксирован пик *н*-гексана, изменяют направление потока газа-носителя и продувают колонку от тяжелых углеводородов. Общее время анализа с обратной продувкой 20—25 мин.

Хроматограмма разделения углеводородов C_2—C_6 приведена на черт. 3.



1 — воздух; *2* — метан; *3* — этан; *4* — пропан; *5* — изобутан; *6* — *н*-бутан; *7* — изопентан; *8* — *н*-пентан

Черт. 2



1 — воздух; *2* — этан; *3* — пропан; *4* — изобутан; *5* — *н*-бутан; *6* — изопентан, *7* — *н*-пентан; *8* — 2,3-диметилбутан + 2-метилпентан; 9 — 3-метилпентан; *10* — *н*-гексан

Черт. 3

Для обеспечения достаточной четкости разделения углеводородов эффективность хроматографической колонки для *н*-бутана должна быть не менее 3000 теоретических тарелок.

После ухудшения разделения компонентов сорбент регенерируют в токе газа-носителя при 90 °С в течение 3 ч (скорость газа-носителя 30 см^3/мин) и проверяют эффективность хроматографической колонки.

При использовании хроматографов других типов условия проведения анализа должны быть подобраны с учетом особенностей прибора. При этом степень полноты разделения для наиболее трудноразделяемой пары воздух-метан должна быть не менее 0,3. Степень полноты разделения (ψ) определяют по ГОСТ 17567.

4.1.3. Углеводороды C_1—C_5 и сероводород разделяют в хроматографической колонке, заполненной диатомитовым носителем (кирпич или цветохром или хроматон или динохром), обработанным *н*-гептадеканом по ГОСТ 14920. Условия анализа по п. 4.1.1. Хроматограмма разделения углеводородов C_1—C_5 и сероводорода приведена на черт. 4.

(Введен дополнительно, Изм. № 2).

4.2. Ввод пробы в хроматограф

После выхода хроматографа на режим микрошприцем отбирают 0,006—0,010 см^3 пробы нефти или градуировочной смеси. Пробу градуировочной смеси отбирают, прокалывая иглой микрошприца пробку пузырька из-под пенициллина. Анализируемую пробу нефти отбирают из пробоотборника, прокалывая уплотнительное кольцо пробоотборника ПУ или резиновую мембрану штуцера пробоотборника ПГО. Шприц с пробой взвешивают на аналитических весах с погрешностью не более 0,0002 г, вводят пробу в испаритель хроматографа так, чтобы игла микрошприца прошла в трубочку из филь-

тровальной бумаги. После ввода пробы микрошприц взвешивают вновь и по разности масс определяют массу введенной пробы для предотвращения испарения легких углеводородов из пробы нефти во время взвешивания микрошприца последний герметизируют с помощью мягкой резины, в которую вкалывают конец иглы.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

4.3. Градуировочную смесь, приготовленную по п. 3.4, анализируют как указано в пп. 4.1.1. или 4.1.2 в день проведения анализа нефти.

На хроматографе фиксируют только пик *н*-гексана.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

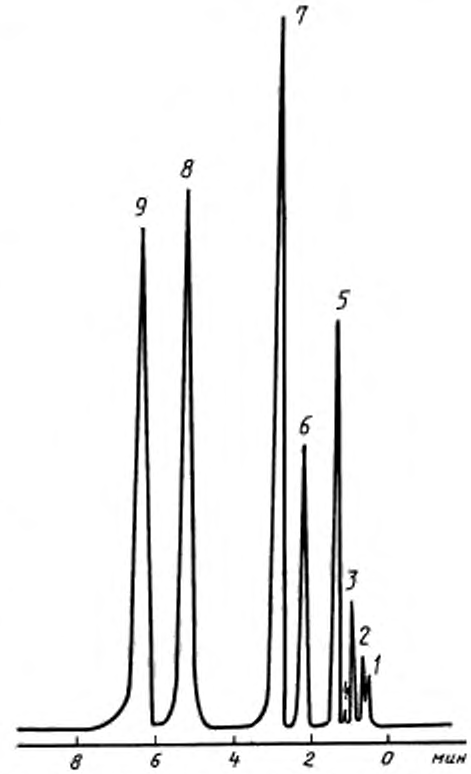
5.1. Качественный состав углеводородов C_1—C_6 нефти определяют по относительному удерживанию углеводородов, приведенному в табл. 1 и по типовым хроматограммам (см. черт. 2, 3). Относительное удерживание (r) вычисляют по формуле

$$r = \frac{t_R - t_0}{t_{R_{ср}} - t_0}, \qquad (2)$$

где t_R — время удерживания определяемого углеводорода, мин;

$t_{R_{ср}}$ — время удерживания вещества сравнения (*н*-бутана), мин;

t_0 — время удерживания несорбирующегося вещества (воздуха), мин.



1 — воздух; *2* — метан; *3* — этан; *4* — сероводород; *5* — пропан, *6* — изобутан; *7* — *н*-бутан; *8* — изопентан; *9* — *н*-пентан

Температура колонки 70 °С

Черт. 4

Таблица 1

Относительное удерживание углеводородов (газ-носитель — гелий)

Углеводород	Относительные объемы удерживания	
	Окись алюминия, модифицированная вазелиновым маслом	Дибутилфталат
Метан	0,03	0,00
Этан	0,10	0,16
Пропан	0,34	0,37
Изобутан	0,73	0,73
н-Бутан	1,00	1,00
Изопентан	2,28	1,99
н-Пентан	2,72	2,47
2,3-Диметилбутан+ 2-Метилпентан	—	4,46
3-Метилпентан	—	5,19
н-Гексан	—	5,81

5.2. Расчет градуировочного коэффициента

По хроматограмме градуировочной смеси вычисляют приведенную площадь пика *н*-гексана (S) в мм² по формуле

$$S = \mu_{0,5} \cdot h \cdot K \cdot M, \quad (3)$$

где $\mu_{0,5}$ — ширина пика *н*-гексана на половине его высоты, мм;

h — высота пика *н*-гексана, мм;

K — массовый коэффициент чувствительности для *н*-гексана;

M — масштаб регистратора хроматографа.

Массовые коэффициенты чувствительности для детектора по теплопроводности при использовании в качестве газа-носителя гелия приведены в табл. 2.

Таблица 2

Массовые коэффициенты чувствительности (газ-носитель — гелий)

Компонент	Массовый коэффициент чувствительности	Компонент	Массовый коэффициент чувствительности
Метан	0,66	*н*-Пентан	1,01
Этан	0,87	2,3-Диметилбутан	1,09
Пропан	1,00	2-Метилпентан	1,05
Изобутан	1,04	3-Метилпентан	1,07
н-Бутан	1,00	*н*-Гексан	1,03
Изопентан	1,04	Сероводород	1,31

При ручной обработке хроматограмм высоту пика измеряют с помощью логарифмической линейки с точностью до 0,1 мм. Ширину пика измеряют от внешнего контура одной стороны до внутреннего контура другой стороны этого же пика с помощью лупы до сотых долей миллиметра.

Для вычисления площадей и массовых долей используют электрическую счетную машину любого типа или логарифмическую линейку.

Градуировочный коэффициент по *н*-гексану (A) в г/мм² вычисляют по формуле

$$A = \frac{m_1 \cdot X}{S \cdot 100}, \quad (4)$$

где m_1 — масса пробы градуировочной смеси, введенной в хроматограф, г;

X — массовая доля *н*-гексана в градуировочной смеси, определенная по п. 3.4, %;

S — площадь пика *н*-гексана, мм².

За градуировочный коэффициент (A) принимают среднеарифметическое результатов трех параллельных анализов градуировочной смеси. Градуировочный коэффициент проверяют каждый день.

5.3. Массовую долю каждого углеводорода в анализируемой пробе нефти (X_j) в процентах вычисляют по формуле

$$X_j = \frac{S_j \cdot A}{m_2} \cdot 100, \quad (5)$$

где S_j — приведенная площадь пика данного углеводорода, мм²;

A — градуировочный коэффициент по *н*-гексану, г/мм², рассчитанный по п. 5.2;

m_2 — масса введенной пробы, г.

Приведенную площадь пика каждого углеводорода (S_j) в мм² вычисляют по формуле

$$S_i = \mu_{0,5} \cdot h_j \cdot K_j \cdot M, \quad (6)$$

где $\mu_{0,5}$ — ширина хроматографического пика, измеренная на половине его высоты, мм;

h_i — высота хроматографического пика, мм;

K_j — массовый коэффициент чувствительности углеводорода;

M — масштаб регистратора хроматографа.

За результат анализа принимают среднеарифметическое результатов двух параллельных определений углеводородов, вычисленных с точностью до 0,01 %.

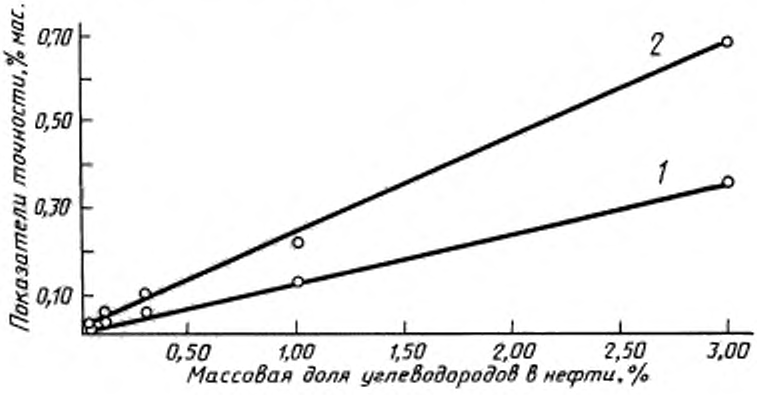
Массовая доля легких углеводородов в нефти (X) в процентах равна сумме массовых долей индивидуальных углеводородов.

5.1—5.3. **(Измененная редакция, Изм. № 2).**

5.4. Точность метода

5.4.1. *Сходимость*

Два результата определений, полученные одним исполнителем, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значения для большего результата, приведенного на черт. 5.



1 — сходимость; *2* — воспроизводимость

Черт. 5

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

5.4.2. *Воспроизводимость*

Два результата определений, полученные в двух разных лабораториях, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значения для большего результата, приведенного на черт. 5.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН Министерством нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 23.08.82 № 3332

3. ВЗАМЕН ГОСТ 13379—77

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта
ГОСТ 2517—85	2.1	ГОСТ 14920—79	4.1.3
ГОСТ 3164—78	Разд. 1	ГОСТ 14921—78	2.1
ГОСТ 8136—85	Разд. 1	ГОСТ 17567—81	4.1.1, 4.1.2
ГОСТ 8728—88	Разд. 1	ГОСТ 24676—81	2.1
ГОСТ 9147—80	Разд. 1	ГОСТ 25336—82	Разд. 1
ГОСТ 9965—76	Вводная часть	ГОСТ 25706—83	Разд. 1
ГОСТ 12026—76	Разд. 1		

5. Ограничение срока действия снято по протоколу № 2—92 Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 2—93)

6. ИЗДАНИЕ с Изменениями № 1, 2, утвержденными в июне 1987 г., феврале 1995 г. (ИУС 10—87, 5—95)

gost.e-ecolog.ru