ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 57851.1— 2017

СМЕСЬ ГАЗОКОНДЕНСАТНАЯ

Часть 1

Газ сепарации. Определение компонентного состава методом газовой хроматографии

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2017

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Обществом с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский проектный институт нефти и газа «Петон» (ООО «НИПИ НГ «Петон»)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 52 «Природный и сжиженные газы»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 31 октября 2017 г. № 1549-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2017

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 3
3 Термины и определения . . . 4
4 Обозначения и сокращения . . . 5
5 Требования к показателям точности . . . 6
6 Средства измерений, вспомогательные устройства и материалы . . . 7
7 Методы измерений . . . 8
8 Требования безопасности, охраны окружающей среды . . . 10
9 Требования к квалификации персонала . . . 10
10 Отбор проб . . . 11
11 Условия проведения хроматографического анализа . . . 11
12 Подготовка к выполнению измерений . . . 15
13 Выполнение измерений . . . 20
14 Измерение молярной доли метанола с его предварительным поглощением водой . . . 22
15 Обработка результатов измерений . . . 31
16 Оформление результатов измерений . . . 33
17 Контроль точности результатов измерений . . . 34
Приложение А (обязательное) Метрологические характеристики стандартных образцов . . . 36
Приложение Б (справочное) Комплектации хроматографических систем для проведения анализа состава газа сепарации . . . 37
Приложение В (справочное) Примеры хроматограмм газа сепарации . . . 38
Приложение Г (справочное) Физико-химические характеристики алканов . . . 48
Приложение Д (справочное) Зависимость времени выхода алканов от их температуры кипения . . . 49
Приложение Е (справочное) Пример представления результатов определения компонентно-фракционного состава газа сепарации . . . 50
Библиография . . . 52

Введение

Комплекс национальных стандартов под общим наименованием «Смесь газоконденсатная» состоит из следующих частей:

- Часть 1. Газ сепарации. Определение компонентного состава методом газовой хроматографии;
- Часть 2. Конденсат газовый нестабильный. Определение компонентно-фракционного состава методом газовой хроматографии с предварительным разгазированием пробы;
- Часть 3. Конденсат газовый нестабильный. Определение компонентно-фракционного состава методом газовой хроматографии без предварительного разгазирования пробы;
- Часть 4. Расчет компонентно-фракционного состава.

Комплекс стандартов устанавливает определение компонентно-фракционного состава газа сепарации и нестабильного газового конденсата методом газовой хроматографии с дальнейшим вычислением на основе полученных данных компонентно-фракционного состава газоконденсатной смеси.

ГОСТ Р 57851.1 устанавливает определение молярной доли неуглеводородных компонентов (водорода, кислорода, гелия, азота, диоксида углерода), индивидуальных углеводородов C_1—*н*-C_5, фракций углеводородов C_6—C_{10} (или фракции $C_{6+высшие}$), серосодержащих соединений (сероводорода, карбонилсульфида, дисульфида углерода, индивидуальных меркаптанов C_1—C_4, сульфидов, производных тиофена), метанола в газе сепарации методом газовой хроматографии.

Методика измерений молярной доли компонентов газа сепарации методом газовой хроматографии, изложенная в настоящем стандарте, аттестована во ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» (свидетельство об аттестации № 766/242—(01.00250)—2016 от 20.07.2016 г.).

ГОСТ Р 57851.2 устанавливает метод измерений молярной и массовой долей неуглеводородных компонентов (азота, диоксида углерода), индивидуальных углеводородов C_1—*н*-C_5, фракций углеводородов от C_6 до C_{44} (или до $C_{12+высшие}$), серосодержащих соединений (сероводорода, карбонилсульфида, дисульфида углерода, индивидуальных меркаптанов C_1—C_4, сульфидов, производных тиофена), метанола в пробе нестабильного газового конденсата газовой хроматографией с предварительным разгазированием пробы.

ГОСТ Р 57851.3 устанавливает метод измерений молярной и массовой долей неуглеводородных компонентов (азота, диоксида углерода), индивидуальных углеводородов C_1—*н*-C_5, фракций углеводородов от C_6 до C_{44} (или до $C_{12+высшие}$), серосодержащих соединений (сероводорода, карбонилсульфида, дисульфида углерода, индивидуальных меркаптанов C_1—C_4, сульфидов, производных тиофена), метанола в пробе нестабильного газового конденсата прямым вводом пробы в хроматограф (без предварительного разгазирования).

ГОСТ Р 57851.4 устанавливает метод вычисления компонентно-фракционного состава газоконденсатной смеси на основе результатов экспериментального определения компонентно-фракционного состава газа сепарации и нестабильного газового конденсата.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

СМЕСЬ ГАЗОКОНДЕНСАТНАЯ

Часть 1

Газ сепарации. Определение компонентного состава методом газовой хроматографии

Gas-condensate mixture. Part 1. Separation gas.
Compositional analysis by gas chromatography method

Дата введения — 2019—01—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает определение молярной доли неуглеводородных компонентов (водорода, кислорода, гелия, азота, диоксида углерода), индивидуальных углеводородов C_1—*н*-C_5, фракций углеводородов C_6—C_{10} (или фракции $C_{6+высшие}$), серосодержащих соединений (сероводорода, карбонилсульфида, дисульфида углерода, индивидуальных меркаптанов C_1—C_4, сульфидов, производных тиофена), метанола в пробе газа сепарации методом газовой хроматографии в диапазонах, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 — Диапазоны измерений молярной доли компонентов и фракций в анализируемой пробе газа сепарации

Наименование компонента, фракции*	Диапазон значений молярной доли компонента, фракции *x*, %
Метан	30—99,97
Этан, пропан	0,0010—25
Изобутан *н*-Бутан	0,0010—10
Изопентан *н*-Пентан	0,0010—2,5
Неопентан	0,0010—0,05
Углеводороды C_6	0,0010—1,0
Углеводороды C_7	0,0010—0,25
Углеводороды C_8	0,0010—0,05
Углеводороды C_9	0,0010—0,025
Углеводороды C_{10}	0,0010—0,010
Углеводороды $C_{6+высшие}$	0,0050—1,5
Диоксид углерода	0,0050—15,0
Гелий	0,0010—2,0
Водород	0,0010—1,0

Издание официальное

Окончание таблицы 1

Наименование компонента, фракции*		Диапазон значений молярной доли компонента, фракции x, %
Кислород + аргон**		0,0050—2,0
Азот		0,0050—30
Сероводород		0,0010—35
Карбонилсульфид***		0,0010—0,10
Дисульфид углерода		0,0010—0,05
Метилмеркаптан		0,0010—0,05
Этилмеркаптан		0,0010—0,05
Диметилсульфид		0,0010—0,05
Изопропилмеркаптан		0,0010—0,05
н-Пропилмеркаптан		0,0010—0,05
1-Метил-1-пропилмеркаптан		0,0010—0,05
Метилэтилсульфид		0,0010—0,05
2-Метил-1-пропилмеркаптан		0,0010—0,05
2-Метил-2-пропилмеркаптан		0,0010—0,05
н-Бутилмеркаптан		0,0010—0,05
Диэтилсульфид		0,0010—0,05
Тетрагидротиофен		0,0010—0,05
Диэтилдисульфид		0,0010—0,05
Диметилдисульфид		0,0010—0,05
Метанол	Прямым методом	0,0020—0,05
	С поглощением водой	0,0010—0,05

* Фракции углеводородов C_n, где n — число атомов углерода в молекуле *н*-алкана, входящего во фракцию.

** Присутствие в пробе кислорода возможно в случае попадания воздуха в пробу газа сепарации. На хроматографах стандартной комплектации кислород и аргон регистрируются суммарным пиком. Поскольку кислород является нормируемым компонентом с точки зрения безопасности, суммарный пик кислорода и аргона рассматривается как кислород, и далее по тексту используется термин «кислород». В случае если молярная доля суммы кислорода и аргона более 0,05 %, рекомендуется проверить содержание кислорода отдельно от аргона.

*** Допускается серосодержащие соединения, не перечисленные в настоящей таблице, но присутствующие в пробе газа сепарации, определять по описанной в настоящем стандарте методике измерений в диапазоне значений молярной (массовой) доли от 0,0010 % до 0,10 % и приписывать соответствующую расширенную неопределенность при соблюдении следующих условий:

- определяемый серосодержащий компонент присутствует в стандартном образце;
- метрологические характеристики стандартного образца соответствуют требованиям, установленным в таблице А.1 (приложение А);
- соблюдаются требования к показателям точности при проведении градуировки хроматографа и при выполнении измерений молярной (массовой) доли серосодержащего компонента пробы газа сепарации.

1.2 Метод используют в аналитических (испытательных) лабораториях и узлах измерений количества газа сепарации предприятий и организаций по добыче и переработке сырья газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений, контролирующих физико-химические свойства газа сепарации для целей учета и анализа показателей разработки месторождений, планирования добычи и переработки углеводородного сырья.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.0.004 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.1.005 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.4.021 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 1770 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 6709 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 6995 Реактивы. Метанол-яд. Технические условия

ГОСТ 9293 (ИСО 2435—73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 9805 Спирт изопропиловый. Технические условия

ГОСТ 13861 (ИСО 2503—83) Редукторы для газопламенной обработки. Общие технические условия

ГОСТ 17310 Газы. Пикнометрический метод определения плотности

ГОСТ 17433 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности

ГОСТ 17567 Хроматография газовая. Термины и определения

ГОСТ 25336 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 28498 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

ГОСТ 29227 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 30852.19 (МЭК 60079-20:1996) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 20. Данные по горючим газам и парам, относящиеся к эксплуатации электрооборудования

ГОСТ 31369 (ИСО 6976:1995) Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава

ГОСТ 31370 (ИСО 10715:1997) Газ природный. Руководство по отбору проб

ГОСТ 31371.1 (ИСО 6974-1:2000) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 1. Руководство по проведению анализа

ГОСТ Р ИСО 5725-1 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-6 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р ИСО 10155—2006 Выбросы стационарных источников. Автоматический мониторинг массовой концентрации твердых частиц. Характеристики измерительных систем, методы испытаний и технические требования

ГОСТ Р ИСО 14001 Системы экологического менеджмента. Требования и руководство по применению

ГОСТ Р 51673 Водород газообразный чистый. Технические условия

ГОСТ Р 53228 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ Р 53763 Газы горючие природные. Определение температуры точки росы по воде

ГОСТ Р 55555.4 Смесь газоконденсатная. Часть 4. Расчет компонентно-фракционного состава

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом

утверждения. Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ 17567, ГОСТ 31370, ГОСТ 31371.1, ГОСТ Р ИСО 5725-1, а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1

газоконденсатная смесь; ГКС: Природная ископаемая газожидкостная смесь, добываемая из газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений или залежей, содержащая природный газ, газовый конденсат и неуглеводородные компоненты.

[ГОСТ Р 53521—2009, статья 1]

3.2

газ сепарации: Газообразная смесь, получаемая при сепарации продукции газоконденсатной скважины.

Примечание — Газ сепарации, прошедший промысловую подготовку, является осушенным горючим газом.

[ГОСТ Р 54910—2012, статья 15]

3.3

методика (метод) измерений: Совокупность конкретно описанных операций, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с установленными показателями точности.

[ГОСТ Р 8.563—2009, статья 3.1]

3.4

показатель точности измерений: Установленная характеристика точности любого результата измерений, полученного при соблюдении требований и правил данной методики измерений.

[ГОСТ Р 8.563—2009, статья 3.4]

3.5

неопределенность (измерения): Параметр, относящийся к результату измерения и характеризующий разброс значений, которые могли бы быть обоснованно приписаны измеряемой величине.

Примечания

1 Параметром может быть, например, стандартное отклонение (или величина, пропорциональная стандартному отклонению) или полуширина интервала, которому соответствует заданный уровень доверия.

2 Неопределенность измерения, как правило, включает в себя много составляющих. Некоторые из них могут быть оценены из статистического распределения результатов ряда измерений и описаны выборочными стандартными отклонениями. Другие составляющие, которые также могут быть описаны стандартными отклонениями, оценивают, исходя из основанных на опыте предположений или иной информации о виде закона распределения.

3 Предполагается, что результат измерения является лучшей оценкой измеряемой величины, а все составляющие неопределенности, включая обусловленные систематическими эффектами (разного рода поправками, используемым эталоном сравнения), вносят вклад в разброс значений измеряемой величины.

[ГОСТ Р 54500.3—2011, статья 2.2.3]

3.6

государственный СО; национальный СО; ГСО: Стандартный образец, признанный национальным органом по стандартизации, метрологии и сертификации (далее — национальный орган по метрологии), применяемый во всех областях народного хозяйства страны, включая сферы распространения государственного метрологического контроля и надзора.

[ГОСТ 8.315—97, статья 3.4.2]

3.7

компонентно-фракционный состав (газа сепарации); КФС: Состав (газа сепарации), устанавливающий содержание индивидуальных компонентов (неуглеводородных компонентов, углеводородов C_1—*н*-C_5, серосодержащих соединений, метанола) и фракций углеводородов, выраженный в единицах молярной (массовой) доли.

Примечания

1 Фракции углеводородов можно сформировать по следующим признакам:

- по времени выхода *н*-алканов — такие фракции включают один *н*-алкан и выходящие перед ним и после предыдущего *н*-алкана углеводороды; в этом случае фракции присваивают наименование по числу атомов углерода в молекуле входящего в нее *н*-алкана, например фракция C_7, в которую входят углеводороды, зарегистрированные на хроматограмме после пика *н*-гексана, включая *н*-гептан;
- по интервалам времени выхода, соответствующим температурам начала и конца кипения фракций и определяемым по зависимости времени выхода от температуры кипения для *н*-алканов градуировочной смеси; в этом случае фракции присваивают наименование диапазона температур кипения, например фракция 100—110;
- по времени выхода углеводородов, регистрируемых на хроматограмме после какого-либо *н*-алкана — такие фракции включают все углеводороды, выходящие после заданного *н*-алкана (например, *н*-гексана); в этом случае фракции присваивают наименование по числу атомов углерода в заданном *н*-алкане с указанием на присутствие остальных более тяжелых углеводородов, например фракция $C_{6+высшие}$.

2 Если во фракцию, сформированную по диапазонам температур кипения, попадает углеводород с температурой кипения, выходящей за пределы указанного в наименовании фракции диапазона, то этот углеводород учитывают в составе данной фракции, его «перераспределение» во фракцию с соответствующей температурой кипения не проводят. Причиной подобного явления является отклонение соотношений времени выхода и температуры кипения для углеводородов нелинейного строения от соответствующих значений, устанавливаемых по зависимости времени выхода от температуры кипения для *н*-алканов градуировочной смеси. Например, *цис*-2-гептен с температурой кипения 98,41 °С при разметке хроматограммы по диапазонам температур кипения попадает во фракцию 100—110, так как на хроматограмме пик *цис*-2-гептена регистрируется между углеводородами, имеющими температуру кипения более 100 °С. В этом случае *цис*-2-гептен учитывается в составе фракции 100—110.

3.8 **площадь хроматограммы (пика):** Площадь хроматограммы (пика), заключенная между линией хроматограммы, полученной при анализе пробы (газа сепарации), и базовой линией, полученной при проведении холостого опыта.

3.9 **базовая линия:** Графическое отображение сигнала детектора, зафиксированное во время проведения холостого опыта и соответствующее нулевой концентрации анализируемых веществ в пробе.

4 Обозначения и сокращения

4.1 В настоящем стандарте используют следующие обозначения.

4.1.1 Основные символы:

U — абсолютная расширенная неопределенность;

U^o — относительная расширенная неопределенность;

x — молярная доля;

τ — время выхода компонента на хроматограмме;

w — массовая доля;

M — молярная масса;

K — градуировочный коэффициент;

S — сигнал детектора (площадь пика или высота пика);

R_K — относительный размах градуировочных коэффициентов;

r — абсолютное расхождение;

C — массовая концентрация.

Примечание — Остальные символы указаны в тексте стандарта.

4.1.2 Нижние индексы:

уп — условно-постоянное значение;

i — компонент пробы газа сепарации или градуировочной смеси;

j — порядковый номер ввода градуировочной смеси (или пробы) в хроматограф;

ГС — газ сепарации;

И — изопропиловый спирт;

М — метанол;

t — номер градуировочного или рабочего раствора метанола.

4.1.3 Верхние индексы:

гсо — значение для компонента градуировочной смеси или градуировочного раствора;

min — минимальное значение;

max — максимальное значение;

о — относительное значение;

ср — среднеарифметическое значение;

пгр — первичный градуировочный раствор;

st — внутренний стандарт;

ргр — рабочий градуировочный раствор.

4.2 В настоящем стандарте приведены следующие сокращения:

ДТП — детектор по теплопроводности;

НЖФ — неподвижная жидкая фаза;

ПИД — пламенно-ионизационный детектор;

ППФД — пульсирующий пламенно-фотометрический детектор;

ПФД — пламенно-фотометрический детектор;

ССС — серосодержащее соединение;

ХЛД — хемилюминесцентный детектор;

ЭХД — электрохимический детектор;

х. ч. — химически чистый;

ч. д. а. — чистый для анализа.

5 Требования к показателям точности

Абсолютная расширенная неопределенность результатов измерений молярной доли компонентов и фракций газа сепарации приведена в таблице 2.

Таблица 2 — Значения абсолютной расширенной неопределенности измерений молярной доли компонентов и фракций газа сепарации

Наименование компонента, фракции		Диапазон значений молярной доли компонента, фракции x, %	Абсолютная расширенная неопределенность (при коэффициенте охвата $k = 2$) $U(x_i)$, %
Азот, кислород, гелий, водород диоксид углерода		От 0,0010 до 0,005 включ.	$0,3x$
		Св. 0,005 до 0,010 включ.	$0,1x + 0,001$
		Св. 0,010 до 0,10 включ.	$0,145x + 0,0005$
		Св. 0,10 до 1,0 включ.	$0,09x + 0,006$
		Св. 1,0 до 10 включ.	$0,033x + 0,07$
		Св. 10 до 30 включ.	$0,015x + 0,25$
Метан	По анализу	От 30 до 99,97 включ.	$0,47 - 0,0007x$
	По разности	От 30 до 99,97 включ.	По формуле (15.2)
Углеводороды C_2—C_{10}		От 0,0010 до 0,005 включ.	$0,3x$
		Св. 0,005 до 0,010 включ.	$0,1x + 0,001$
		Св. 0,010 до 0,10 включ.	$0,145x + 0,0005$
		Св. 0,10 до 1,0 включ.	$0,09x + 0,006$
		Св. 1,0 до 25 включ.	$0,033x + 0,07$
Углеводороды $C_{6+высшие}$		От 0,005 до 1,5 включ.	$0,15x + 0,0007$
Серосодержащие соединения		От 0,0010 до 0,010 включ.	$0,15x + 0,00001$
		Св. 0,010 до 1,0 включ.	$0,08x + 0,0007$

Окончание таблицы 2

Наименование компонента, фракции		Диапазон значений молярной доли компонента, фракции x, %	Абсолютная расширенная неопределенность (при коэффициенте охвата $k = 2$) $U(x_i)$, %
Серосодержащие соединения		Св. 1,0 до 10 включ.	$0,047x + 0,033$
		Св. 10 до 35 включ.	$0,02x + 0,3$
Метанол	Прямым методом	От 0,0020 до 0,010 включ.	$0,19x + 0,0001$
		Св. 0,010 до 0,05 включ.	$0,15x + 0,0005$
	С поглощением водой	От 0,0010 до 0,05 включ.	$0,10x + 0,0002$
Примечание — Указанная абсолютная расширенная неопределенность соответствует границам абсолютной погрешности результата измерений молярной доли компонента или фракции при доверительной вероятности $P = 0,95$.			

6 Средства измерений, вспомогательные устройства и материалы

6.1 Основные средства измерений

Хроматографы газовые лабораторные или потоковые, оснащенные:

а) блоком электронного управления хроматографом, обработки и хранения хроматографической информации с лицензионным (аттестованным) компьютерным программным обеспечением;

б) хроматографическими колонками (насадочными, микронасадочными или капиллярными), изготовленными из инертного по отношению к компонентам газа сепарации материала и заполненными сорбентом, обеспечивающим удовлетворительное разделение конкретных компонентов пробы газа сепарации при условиях проведения анализа,

в) детекторами: ДТП, ПИД, ПФД или другим сероселективным детектором (ППФД, ХЛД, ЭХД).

Примечание — Применяют детекторы, обеспечивающие предел обнаружения молярной доли компонентов:

- по кислороду, азоту и диоксиду углерода — не более 0,0010 %;
- по углеводородам: не более 0,00005 % — для ПИД, не более 0,0005 % — для ДТП;
- по гелию и водороду — не более 0,0005 %;
- по сероводороду (для ДТП) — не более 0,0010 %;
- по сере (для сероселективного детектора) — не более 0,0001 %;

г) дозирующим устройством, обеспечивающим ввод пробы газа. Объем дозируемой пробы выбирают в зависимости от конкретной комплектации хроматографа (комплект детекторов, тип применяемых хроматографических колонок и пр.), содержания компонентов в пробе газа сепарации; количество дозирующих устройств может быть более одного. Для потоковых хроматографов использование автоматического дозирующего устройства является обязательным, для лабораторных хроматографов — предпочтительным;

д) одним или более термостатом, обеспечивающим поддержание заданной температуры с погрешностью не более 0,1 °С, и/или программируемое регулирование скорости подъема температуры и поддержание заданной температуры с погрешностью не более 0,1 °С во всем интервале рабочих температур;

е) при необходимости, краном обратной продувки для обеспечения измерений молярной доли тяжелых углеводородов в виде фракции $C_{6+высшие}$.

6.2 Средства градуировки

В качестве средств градуировки используют стандартные образцы состава газа сепарации утвержденного типа с метрологическими характеристиками в соответствии с таблицами А.1, А.2, А.3 (приложение А).

Пример — ГСО 10540-1—2014, ГСО 10089—2012, ГСО 10537—2014 (СС-ММ-1) по [1].

Перечень серосодержащих компонентов в градуировочной смеси должен соответствовать перечню серосодержащих соединений, подлежащих контролю в анализируемой пробе газа сепарации.

6.3 Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы

6.3.1 При выполнении измерений на лабораторных хроматографах применяют следующие вспомогательные средства измерений, устройства, материалы:

а) переносные баллоны-пробоотборники или стационарные пробоотборные системы в соответствии с ГОСТ 31370.

Пример — Баллоны алюминиевые малолитражные на рабочее давление 9,8 МПа вместимостью от 2 до 10 дм^3 по [2];

б) вентиль тонкой регулировки расхода газа.

Пример — Натекатель Н-12 по [3];

в) термометр диапазоном измерений от 0 до 55 °С с ценой деления 0,1 °С по ГОСТ 28498;

г) барометр-анероид диапазоном измерений от 79,5 до 106,5 кПа с ценой деления 0,1 кПа.

Пример — Барометр-анероид БАММ-1 по [4];

д) баллонный редуктор.

Пример — Редуктор баллонный типа БКО-25-2 или БКО-50-2 по ГОСТ 13861;

е) гигрометр (психрометр) диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 % с пределом допускаемой абсолютной погрешности не более ± 6 %.

Пример — Гигрометр психрометрический типа ВИТ-2 по [5];

ж) фильтр тонкой очистки от механических примесей и капельной жидкости.

Пример — Фильтр 5.884.070 по [6];

и) образцовый манометр класса точности 0,4.

Пример — Манометр образцовый типа МО-160-4 МПа—0,4 по [7];

к) газообразный гелий с массовой долей основного компонента не менее 99,995 %.

Пример — Гелий марки А по [8];

л) газообразный водород первого или высшего сорта по ГОСТ Р 51673.

Примечание — Допускается использовать генераторы водорода, обеспечивающие получение водорода по ГОСТ Р 51673;

м) сжатый воздух класса 0 по ГОСТ 17433;

н) газообразный аргон с объемной долей основного компонента не менее 99,998 %, например аргон газообразный высокой чистоты по [9].

6.3.2 При выполнении измерений на потоковых хроматографах применяют вспомогательные средства измерений, устройства и материалы в соответствии с 6.3.1, перечисления а)—д), к)—н), а также:

а) систему непрерывного отбора проб;

б) систему подготовки проб, обеспечивающую очистку пробы газа от механических частиц и капельной жидкости;

в) регулятор давления;

г) обогреваемую линию подачи проб;

д) байпасную линию подачи проб.

6.3.3 Допускается использовать другие вспомогательные средства измерений и устройства аналогичного назначения, технические характеристики которых не уступают указанным, а также материалы, обеспечивающие нормативы точности при проведении измерений.

6.3.4 Все газовые линии, а также все части основного и вспомогательного оборудования, контактирующие с газом сепарации и градуировочной смесью, должны быть изготовлены из материалов, инертных по отношению к компонентам пробы и не приводящих к изменению ее состава.

7 Методы измерений

7.1 Измерение молярной доли компонентов и фракций газа сепарации выполняют газохроматографическим методом, основанным на разделении компонентов в газоадсорбционном и/или газожидкостном вариантах хроматографии с последующей их идентификацией и количественным определением.

7.2 Для измерений молярной доли компонентов и фракций газа сепарации используют лабораторные и потоковые хроматографы.

В приложении Б приведены рекомендации по комплектации хроматографических систем для обеспечения измерений молярной доли компонентов и фракций. Оптимальные условия хроматографического разделения устанавливаются при внедрении методики измерений для конкретных хроматографических систем и составов газа сепарации.

7.3 При определении компонентно-фракционного состава газа сепарации проводят измерения молярной доли:

- неуглеводородных компонентов (азота, кислорода, гелия, водорода, диоксида углерода);
- индивидуальных углеводородов C_1—*н*-C_5 и фракций углеводородов C_6—C_{10};
- серосодержащих соединений, в том числе сероводорода;
- метанола.

7.3.1 Молярную долю метанола можно определить прямым вводом пробы в хроматограф из баллона-пробоотборника (прямой метод) или с предварительным его концентрированием из газа сепарации в дистиллированной воде (с поглощением водой).

Допускается для определения метанола использовать другие методики измерений с показателями качества не хуже установленных в настоящем стандарте.

7.3.2 Состав газа сепарации представляют в компонентно-фракционном виде: неуглеводородные компоненты, углеводороды C_1—*н*-C_5, серосодержащие соединения и метанол представляют в виде индивидуальных компонентов; углеводороды C_6—C_{10} — в виде фракций, сформированных по числу атомов углерода или по температурам кипения от 45 до 180 °С.

7.3.3 В зависимости от цели анализа и возможностей хроматографического оборудования допускается определять на лабораторных и потоковых приборах углеводороды после *н*-C_5 в виде фракции $C_{6+высшие}$ с использованием обратной продувки колонки потоком газа-носителя.

7.3.4 Молярную долю метана определяют прямым методом (далее — метан по анализу) или по разности между 100 % и суммой измеренных молярных долей всех компонентов (далее — метан по разности).

7.3.5 При определении метана по анализу проводят нормализацию измеренных значений молярной доли компонентов. Допускается проводить нормализацию при условии, если сумма измеренных значений молярной доли компонентов отличается от 100 не более чем на 5 %.

7.4 Градуировку хроматографов проводят методом абсолютной градуировки с использованием стандартных образцов состава газа сепарации по 6.2 (далее — градуировочная смесь).

Градуировку хроматографа при измерении молярной доли метанола с поглощением водой в соответствии с разделом 14 проводят методом внутреннего стандарта.

7.5 Состав газа сепарации в единицах массовой доли w_i устанавливают вычислением, исходя из измеренных значений молярной доли компонентов и фракций и их молярных масс, по формуле

$$w_i = \frac{x_i M_i}{\sum (x_i M_i)} 100, \qquad (7.1)$$

где x_i — молярная доля *i*-го компонента или фракции пробы газа сепарации, %;

M_i — молярная масса *i*-го компонента или фракции пробы газа сепарации, установленная в соответствии с 15.5.1—15.5.4, г/моль;

$\sum (x_i M_i)$ — сумма произведений молярной доли и молярной массы *i*-х компонентов и фракций, входящих в состав пробы газа сепарации.

7.6 Содержание водяных паров в составе газа сепарации определяют гигрометром конденсационного типа или по методике, аттестованной в установленном порядке. Содержание паров воды, выраженное в единицах массовой концентрации, пересчитывают в значение, выраженное в единицах молярной доли x_{H_2O}, %, по формуле, приведенной в ГОСТ 31369 [формула (F.4)], или по следующей формуле

$$x_{H_2O} = \frac{M_{ГС} C_{H_2O}}{10 M_{H_2O} Z_{H_2O} \rho_{ГС}}, \qquad (7.2)$$

где $M_{ГС}$ — молярная масса газа сепарации, вычисляемая по формуле (7.3), г/моль;

C_{H_2O} — измеренная массовая концентрация паров воды при стандартных условиях (температура — 20 °С и давление — 101,325 кПа), г/м^3;

10 — коэффициент пересчета $дм^3$ в $м^3$;

M_{H_2O} — молярная масса воды, г/моль;

Z_{H_2O} — коэффициент сжимаемости воды при стандартных условиях (температура — 20 °С и давление — 101,325 кПа);

$\rho_{ГС}$ — плотность газа сепарации, измеряемая пикнометрическим методом по ГОСТ 17310 или вычисляемая по его компонентному составу в соответствии с ГОСТ 31369, $г/дм^3$.

Примечание — При вычислении плотности газа сепарации по ГОСТ 31369 для расчета плотности идеального газа используют справочные значения молярных масс серосодержащих соединений. При пересчете плотности идеального газа в плотность реального газа влиянием на коэффициент сжимаемости газа серосодержащих компонентов (кроме сероводорода) пренебрегают.

$$M_{гс} = \frac{\sum\left(x_j^{гс} M_j\right)}{100}, \qquad (7.3)$$

где $x_j^{гс}$ — молярная доля i-го компонента или фракции пробы газа сепарации, %;

M_j — молярная масса i-го компонента или фракции пробы газа сепарации, устанавливаемая в соответствии с 15.5.1—15.5.4, г/моль.

Если гигрометром конденсационного типа определена температура точки росы по влаге, пересчет содержания водяных паров в значения массовой концентрации проводят с использованием рекомендаций, приведенных в ГОСТ Р 53763.

8 Требования безопасности, охраны окружающей среды

8.1 При работе с газом сепарации должны соблюдаться требования Федеральных норм и правил в области промышленной безопасности [10], [11] и требования технического регламента [12].

8.2 К работе с газом сепарации приступают после прохождения противопожарного инструктажа, обучения правилам безопасности и проверки знаний в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

8.3 К работе на хроматографе приступают после ознакомления с мерами безопасности, изложенными в соответствующих разделах руководства по эксплуатации применяемого хроматографа.

8.4 Помещения, в которых проводятся работы с газом сепарации, должны быть обеспечены приточно-вытяжной вентиляцией, отвечающей требованиям ГОСТ 12.4.021.

8.5 Пары углеводородов, входящих в состав газа сепарации, образуют с воздухом горючие взрывоопасные смеси.

Классы взрывоопасных зон должны определяться по ГОСТ 30852.19.

8.6 При проведении работ с газом сепарации должны выполняться общие требования охраны окружающей среды по ГОСТ Р ИСО 14001.

8.7 По токсикологической характеристике согласно ГОСТ 12.1.007 углеводороды, входящие в состав газа сепарации, относят к веществам класса опасности 4, серосодержащие компоненты — к веществам классов опасности 2 и 3, метанол — к токсичным веществам класса опасности 3.

Предельно-допустимые концентрации паров углеводородов в воздухе рабочей зоны установлены в ГОСТ 12.1.005 и гигиенических нормативах [13].

8.8 При работе с метанолом должны соблюдаться санитарно-гигиенические требования санитарных правил [14].

8.9 Общие правила по обеспечению взрыво- и пожаробезопасности, меры предупреждения и средства защиты работающих от воздействия газа сепарации, требования к личной гигиене, оборудованию и помещениям регламентируются системой стандартов безопасности труда, федеральными нормами и правилами в области промышленной безопасности.

9 Требования к квалификации персонала

9.1 К отбору проб газа сепарации допускаются специалисты, прошедшие инструктаж по безопасности, проверку знаний в объеме производственных инструкций, имеющие допуск к самостоятельной работе с оборудованием, работающим под избыточным давлением, и изучившие требования раздела 10.

9.2 К выполнению измерений и обработке результатов допускаются специалисты с высшим или средним профессиональным образованием, прошедшие инструктаж и проверку знаний по охране труда, инструктаж по безопасности и проверку знаний производственных инструкций по профессии, вла-

деющие техникой газохроматографического анализа и процедурами обработки результатов, изучившие руководство по эксплуатации применяемого оборудования и настоящий стандарт.

9.3 Обслуживание потоковых хроматографов, а также ремонт и наладку средств измерений осуществляет специалист, имеющий квалификацию в соответствии с требованиями эксплуатационной документации на оборудование.

10 Отбор проб

10.1 Отбор проб газа сепарации для периодических анализов проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 31370 в баллоны-пробоотборники методом точечного отбора проб.

При отборе проб неподготовленного газа сепарации должны быть реализованы мероприятия, рекомендованные ГОСТ 31370, исключающие попадание в пробоотборник механических примесей, капельной жидкости и других посторонних включений.

10.2 Объем пробы должен быть достаточным для выполнения анализов по настоящему стандарту, а при необходимости — их повторения.

10.3 Отбор проб газа сепарации при непрерывном анализе потоковыми хроматографами осуществляют с использованием специально оборудованного узла отбора газа и линий его подачи непосредственно к месту установки хроматографа.

Примечания

1 Рекомендуется подавать пробу газа сепарации в дозирующее устройство хроматографа через фильтры, обеспечивающие очистку газа от механических частиц.

2 Для осушки пробы газа сепарации рекомендуется использовать осушительные трубки, например с гранулированным обезвоженным хлористым кальцием [15].

11 Условия проведения хроматографического анализа

11.1 Общие условия выполнения хроматографических измерений

11.1.1 При выполнении хроматографических измерений соблюдают условия, установленные организацией-изготовителем в эксплуатационной документации на прибор.

11.1.2 Диапазоны измерений применяемых вспомогательных средств измерений (термометра, гигрометра, барометра, манометра и др.) должны соответствовать диапазонам измерений контролируемых параметров.

11.1.3 Основные и вспомогательные средства измерений применяют в соответствии с требованиями руководства по эксплуатации и безопасности их применения.

11.1.4 К применению допускают основные и вспомогательные средства измерения утвержденного типа, соответствующие требованиям Федерального закона [16].

11.1.5 Соотношение регистрируемого сигнала детектора (высота пика) индивидуального компонента и сигнала шума базовой линии на участке хроматограммы, соответствующем времени выхода компонента, должно быть не менее 10.

11.1.6 При настройке хроматографа в соответствии с конкретной измерительной задачей с целью обеспечения надежного измерения молярной доли индивидуально определяемых компонентов газа сепарации устанавливают норматив на приемлемое разрешение для двух соседних пиков $ПР_{1,2}$ по формуле, приведенной в стандарте [17],

$$ПР_{1,2} = \frac{2(\tau_2 - \tau_1)}{1{,}699(\lambda_2 - \lambda_1)}, \qquad (11.1)$$

где τ_2 и τ_1 — значения времени выхода для компонентов 1 и 2 соответственно, с;

λ_2 и λ_1 — значения ширины пиков компонентов 1 и 2 на половине высоты, с.

Значение норматива на приемлемое разрешение для двух соседних пиков устанавливают для каждой хроматографической системы.

Соблюдение установленного норматива контролируют в соответствии с планом внутрилабораторного контроля после регенерации хроматографической колонки, после изменения условий хроматографического разделения компонентов. При снижении полученного норматива на приемлемое разрешение от установленного более чем на 30 % проводят регенерацию (или замену) хроматографической колонки.

Примечания

1 При необходимости (например, при замене хроматографической колонки, изменении условий хроматографического разделения и др.) норматив на приемлемое разрешение можно корректировать. Новое значение норматива фиксируется протоколом внутрилабораторного контроля.

2 Общим требованием при установлении норматива на приемлемое разрешение двух соседних пиков принимают разрешение, при котором высота точки пересечения двух пиков не превышает 1/3 высоты меньшего из них.

В зависимости от условий проведения измерений и решаемой аналитической задачи для установления значения норматива на приемлемое разрешение для каждой хроматографической колонки выбирают пару индивидуальных компонентов.

В качестве парных компонентов рекомендуется использовать: азот — метан, метан — диоксид углерода, диоксид углерода — этан, пропан — изобутан, изобутан — *н*-бутан, сероводород — метилмеркаптан, метилмеркаптан — этилмеркаптан, изопропилмеркаптан — *н*-пропилмеркаптан.

11.2 Условия хроматографического разделения компонентов

11.2.1 Условия хроматографического разделения неуглеводородных компонентов, углеводородов, сероводорода и метанола, содержащихся в газе сепарации

11.2.1.1 Хроматографическое определение молярной доли водорода, кислорода, гелия и азота в газе сепарации проводят на колонках с молекулярными ситами (насадочные, микронасадочные, капиллярные колонки) с детектированием на ДТП. При измерении молярной доли азота и кислорода в качестве газа-носителя используется гелий, при измерении молярной доли гелия и водорода — аргон.

11.2.1.2 Молярную долю диоксида углерода, сероводорода (при его молярной доле более 0,10 %) в газе сепарации определяют на колонке с полимерным сорбентом с использованием гелия в качестве газа-носителя. Одновременно могут определяться углеводороды от C_1 до *н*-C_5 индивидуально, а углеводороды от C_6 до C_{10} в виде одной фракции $C_{6+высшие}$ с использованием обратной продувки.

Детектирование диоксида углерода и сероводорода выполняют на ДТП. Детектирование углеводородов рекомендуется осуществлять в зависимости от их содержания с использованием следующих детекторов:

- углеводороды с молярной долей менее 0,1 % — ПИД;
- углеводороды с молярной долей более 1,0 % — ДТП;
- углеводороды с молярной долей от 0,1 до 1,0 % — ПИД или ДТП.

На потоковом хроматографе углеводороды от C_1 до *н*-C_5 определяют индивидуально, более тяжелые компоненты — в виде одной фракции $C_{6+высшие}$ с использованием обратной продувки колонки потоком газа-носителя.

11.2.1.3 Углеводороды C_1—C_{10} для представления в компонентно-фракционном виде определяют в режиме программирования температуры на капиллярной колонке с детектированием на ПИД.

11.2.1.4 Хроматографическое определение молярной доли метанола (прямым методом) проводят на микронасадочной колонке с полимерным сорбентом с использованием гелия в качестве газа-носителя, с детектированием на ПИД. Определение метанола может быть совмещено с определением углеводородов.

11.2.1.5 Пример задания условий хроматографического разделения компонентов, реализуемых на лабораторном хроматографе, приведен в таблице 3.

Таблица 3 — Пример условий хроматографического разделения компонентов газа сепарации на лабораторном хроматографе

Параметр	Значение			
Определяемые компоненты и фракции	O_2, N_2, H_2, He	CO_2, H_2S, C_1—*н*-C_5, $C_{6+высшие}$	C_1—C_{10}	CH_3OH, C_1—*н*-C_5
Тип хроматографической колонки	Насадочная NaX	Насадочная HayeSep R	Капиллярная HP-1	Микронасадочная HP PLOT Q
Длина колонки, м	2,0	2,0	100	30
Внутренний диаметр колонки, мм	3,0	2,0	0,25	0,53

Окончание таблицы 3

Параметр	Значение			
Фракция	60/80 меш	80/100 меш	—	40 мкм
Толщина пленки неподвижной фазы, мкм			0,5	
Температурный режим термостата колонок	Изотермический	Программируемый	Программируемый	Изотермический
Рабочая температура термостата колонок, °С	60	—	—	120
Начальная температура термостата колонок (время выдержки, мин), °С	—	40 (3)	40 (9)	—
Скорость увеличения температуры термостата колонок, °С/мин	—	10	10	—
Конечная температура термостата колонок (время выдержки, мин), °С	—	230 (5)	230 (5)	—
Тип детектора	ДТП	ДТП	ПИД	ПИД
Рабочая температура детектора, °С	120	250	280	180
Температура крана-дозатора, °С	80	100	—	—
Газ-носитель	Аргон	Гелий	Гелий	Гелий
Расход газа-носителя, $см^3$/мин	15	20	2 (через колонку)	1 (через колонку)
Расход водорода, $см^3$/мин	—	—	30	20
Расход воздуха, $см^3$/мин	—	—	300	200
Деление потока	—	—	—	1:2
Объем пробы, $см^3$	1,0	1,0	0,250	0,250

11.2.1.6 Хроматограммы газа сепарации, полученные на лабораторном хроматографе при условиях, указанных в таблице 3, представлены на рисунках В.1—В.7 (приложение В).

11.2.1.7 Пример задания условий хроматографического разделения компонентов газа сепарации, реализуемых на потоковом хроматографе, приведен в таблице 4.

11.2.1.8 Хроматограммы газа сепарации, полученные на потоковом хроматографе при условиях, указанных в таблице 4, приведены на рисунках В.8, В.9 (приложение В).

Таблица 4 — Пример условий хроматографического разделения компонентов газа сепарации на потоковом хроматографе

Параметр	Значение	
Определяемые компоненты	$O_2 + N_2$, CO_2, C_1, C_2	C_3—$C_{6+высшие}$
Тип хроматографической колонки	Микронасадочная	Микронасадочная
Длина колонки, м	2,8	4,2*
Внутренний диаметр колонки, мм	1,0	1,0
Адсорбент, НЖФ	Porapak N	Е-301 на Chromosorb P NAW
Температурный режим термостата колонок	Изотермический	Изотермический
Рабочая температура термостата колонок, °С	90	90
Тип детектора	ДТП	ДТП

Окончание таблицы 4

Параметр	Значение	
Газ-носитель	Гелий	Гелий
Расход газа-носителя, $см^3$/мин	5	15
Объем пробы, $см^3$	0,08	0,10
* Колонка разделена на короткую (0,45 м) и длинную секции для быстрой обратной продувки компонентов $С_{5+высшие}$ в детектор.		

11.2.2 Условия хроматографического разделения серосодержащих компонентов и сероводорода (с молярной долей менее 0,10 %) газа сепарации

11.2.2.1 Хроматографическое определение молярной доли серосодержащих соединений (перечисленных в таблице 1), в том числе сероводорода при его молярной доле менее 0,10 %, в газе сепарации проводят на капиллярной колонке с детектированием на сероселективном детекторе. В качестве газа-носителя применяют гелий.

11.2.2.2 Пример задания условий хроматографического разделения серосодержащих соединений и сероводорода (с молярной долей менее 0,10 %), реализуемый на лабораторном хроматографе, приведен в таблице 5.

11.2.2.3 Хроматограммы серосодержащих соединений газа сепарации, полученные на лабораторном хроматографе при условиях, указанных в таблице 5, представлены на рисунках В.10—В.13 (приложение В).

11.2.2.4 Пример задания условий хроматографического разделения серосодержащих соединений, реализуемых на потоковом хроматографе, приведен в таблице 6.

Таблица 5 — Пример условий хроматографического разделения серосодержащих компонентов и сероводорода (с молярной долей менее 0,10 %) газа сепарации на лабораторном хроматографе

Параметр	Значение
Определяемые компоненты	ССС, в том числе H_2S с молярной долей менее 0,10 %
Тип колонки	Капиллярная PLOT, GS-Gas-Pro
Материал колонки	Кварцевое стекло
Внутренний диаметр колонки, мм	0,32
Длина колонки, м	30
Температурный режим	Программируемый
Начальная температура термостата колонки (время выдержки, мин), °С	60 (2)
Скорость нагрева термостата колонки, °С/мин	15—20
Конечная температура термостата колонки (время выдержки, мин), °С	240 (10)
Рабочая температура детектора, °С	250
Температура испарительной камеры, °С	120
Газ-носитель	Гелий
Тип детектора	ПФД
Объемный расход газа-носителя, $см^3$/мин	2—5
Расход водорода (воздуха), $см^3$/мин	120 (50)
Деление потока	1:2
Объем пробы, $см^3$	0,025—0,700

Таблица 6 — Пример условий хроматографического разделения серосодержащих компонентов газа сепарации на потоковом хроматографе

Параметр	Значение
Определяемые компоненты	ССС, в том числе H_2S с молярной долей менее 0,10 %
Тип колонки	Капиллярная, МХТ-1
Адсорбент	Полидиметилсилоксан
Внутренний диаметр, мм	0,53
Длина колонки, м	60
Температурный режим термостата колонок	Изотермический
Рабочая температура термостата колонок, °С	45
Газ-носитель	Воздух
Объемный расход газа-носителя, $см^3$/мин	18
Тип детектора	ЭХД
Объем пробы, $см^3$	0,70

11.2.2.5 Хроматограмма серосодержащих соединений газа сепарации, полученная на потоковом хроматографе при указанных в таблице 6 условиях, представлена на рисунке В.8 (приложение В).

12 Подготовка к выполнению измерений

12.1 Установка хроматографических колонок

Установку или замену хроматографических колонок на месте эксплуатации проводит сервисный инженер или специалист пользователя в соответствии с руководством по эксплуатации хроматографа.

12.2 Кондиционирование (регенерация) хроматографических колонок

Кондиционирование (регенерацию) хроматографических колонок проводят в соответствии с рекомендациями организации-изготовителя.

- при запуске прибора в эксплуатацию;
- при ухудшении разделительных характеристик хроматографической колонки, при котором норматив на приемлемое разрешение двух соседних пиков, вычисленный по формуле (11.1), менее установленного;
- при превышении более чем в три раза значения уровня шумов нулевой линии, приведенного в методике поверки.

12.3 Настройка хроматографа

12.3.1 Подключение хроматографа к электрической сети, проверку на герметичность и вывод на режим выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации.

12.3.2 Настройка хроматографа включает в себя выбор оптимальных условий хроматографического разделения компонентов пробы газа сепарации конкретного состава.

12.4 Градуировка хроматографа

12.4.1 Общие положения

12.4.1.1 Градуировку лабораторного хроматографа проводят вручную, потокового хроматографа — автоматически с использованием программного обеспечения.

12.4.1.2 Градуировку хроматографа проводят при внедрении методики измерений, устанавливая значения градуировочных коэффициентов для неуглеводородных компонентов, углеводородов, серосодержащих соединений и метанола.

При изменении условий хроматографического разделения компонентов, после ремонта хроматографа, после замены одной из основных частей хроматографической системы (например, крана-дозатора, колонки, детектора) устанавливают новые значения градуировочных коэффициентов.

12.4.1.3 Для градуировки хроматографа используют градуировочные смеси по 6.2.

12.4.1.4 Градуировку хроматографа проводят при выбранных условиях хроматографического разделения пробы газа сепарации.

12.4.1.5 Ввод градуировочной смеси в хроматограф проводят вручную или с использованием автоматического дозирующего устройства.

Для ввода пробы баллон с градуировочной смесью через вентиль тонкой регулировки присоединяют к крану-дозатору хроматографа. Расстояние от вентиля тонкой регулировки до крана-дозатора должно быть минимально возможным.

Продувают петли крана-дозатора и подводящие линии градуировочной смесью, при этом объем продуваемого газа должен быть не менее 20-кратного общего объема дозирующих петель крана-дозатора и подводящих трубок.

Продувку потокового хроматографа проводят при установке или замене баллона с градуировочной смесью в ручном режиме в течение не менее пяти минут с расходом градуировочной смеси примерно 100 $см^3$/мин.

Примечание — Недостаточная продувка приводит к эффектам памяти от предыдущих проб и разбавлению пробы воздухом.

После завершения продувки перекрывают поток градуировочной смеси, выжидают 1—2 с для выравнивания давления пробы с давлением окружающей среды и переключают дозирующее устройство для ввода пробы в хроматограф.

12.4.1.6 Каждую градуировочную смесь хроматографируют не менее трех раз.

12.4.2 Градуировка хроматографа при измерении молярной доли неуглеводородных компонентов, углеводородов, сероводорода и метанола

12.4.2.1 Градуировку хроматографа при измерении молярной доли неуглеводородных компонентов, углеводородов, сероводорода (при его молярной доле более 0,10 %) и метанола (прямым методом) проводят методом абсолютной градуировки в одной точке.

12.4.2.2 Допускаемое отличие значений молярной доли компонентов в градуировочной смеси и анализируемой пробе должны соответствовать требованиям, приведенным в таблице 7.

Таблица 7 — Диапазон допускаемого относительного отклонения значений молярной доли компонента в градуировочной смеси и в анализируемой пробе газа сепарации

В процентах

Значение молярной доли компонента в пробе	Относительное отклонение значения молярной доли компонента в градуировочной смеси от его значения в пробе, не более
От 0,0010 до 0,010 включ.	± 90
Св. 0,010 до 10 включ.	± 70
Св. 10 до 25 включ.	± 50
Св. 25 до 50 включ.	± 30
Св. 50 до 75 включ.	± 20
Св. 75 до 90 включ.	± 10
Св. 90	± 5

Примечание — Относительное отклонение Δ_o вычисляют по формуле

$$\Delta_o = \frac{(x_i^{гсо} - x_i)}{x_i} 100,$$

где $x_i^{гсо}$ — молярная доля i-го компонента в градуировочной смеси, указанная в паспорте на ГСО, %;

x_i — молярная доля i-го компонента в анализируемой пробе, %.

12.4.2.3 Значение градуировочного коэффициента $K(x_i)_j$ вычисляют по формуле

$$K(x_i)_j = \frac{x_i^{\text{гсо}}}{S_{ij}^{\text{гсо}}}, \quad (12.1)$$

где $x_i^{\text{гсо}}$ — молярная доля i-го компонента в градуировочной смеси, указанная в паспорте на ГСО, %;

$S_{ij}^{\text{гсо}}$ — значение площади пика i-го компонента градуировочной смеси, полученное при j-м ее вводе в хроматограф, единицы счета.

12.4.2.4 Проверку приемлемости значений градуировочных коэффициентов $K(x_i)_j$ проводят по значению относительного размаха R_{K_i}, вычисляемого по формуле

$$R_{K_i} = \frac{K(x_i)^{\max} - K(x_i)^{\min}}{K(x_i)^{\text{ср}}} 100, \quad (12.2)$$

где $K(x_i)^{\max}$, $K(x_i)^{\min}$, $K(x_i)^{\text{ср}}$ — максимальное, минимальное и среднеарифметическое значения градуировочных коэффициентов для i-го компонента.

Результат градуировки хроматографа считают приемлемым, если относительный размах R_{K_i} значений градуировочных коэффициентов $K(x_i)_j$ не превышает пределов допускаемых значений R'_{K_i}, вычисляемых для каждого i-го компонента по формуле

$$R'_{K_i} = 0{,}75U^{\text{o}}(x_i), \quad (12.3)$$

где $U^{\text{o}}(x_i)$ — относительная расширенная неопределенность результата измерений для значения молярной доли i-го компонента, равного значению его молярной доли в градуировочной смеси, %.

Значение относительной расширенной неопределенности $U^{\text{o}}(x_i)$ вычисляют по формуле

$$U^{\text{o}}(x_i) = \frac{U(x_i)}{x_i} 100, \quad (12.4)$$

где $U(x_i)$ — абсолютная расширенная неопределенность результата измерений молярной доли i-го компонента градуировочной смеси, вычисленная по таблице 2, %;

x_i — молярная доля i-го компонента в градуировочной смеси, %.

12.4.2.5 За результат определения градуировочного коэффициента для i-го компонента $K(x_i)$ принимают среднеарифметическое значение трех последовательно полученных значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости по 12.4.2.4.

Если по результатам трех измерений не получен результат, удовлетворяющий требованиям норматива размаха, проводят дополнительные измерения (не более двух) и вычисляют размах значений градуировочного коэффициента по результатам трех последовательно полученных значений.

Если в серии из пяти измерений не получены удовлетворительные результаты, испытания следует остановить, выяснить и устранить причину нестабильности работы прибора, после чего вновь провести градуировку хроматографа.

12.4.2.6 Для изомеров углеводородов до *н*-C_5 газа сепарации, отсутствующих в градуировочной смеси, значение градуировочного коэффициента принимают равным значению градуировочного коэффициента, установленному для углеводорода нормального строения с таким же числом атомов углерода.

Для фракций углеводородов значение градуировочного коэффициента устанавливают методом интерполяции по зависимости градуировочных коэффициентов *н*-алканов от их температур кипения для значения средней температуры кипения фракции. Зависимость градуировочных коэффициентов *н*-алканов от их температур кипения устанавливают по 12.4.3.

12.4.2.7 За среднюю температуру кипения фракции, сформированной по числу атомов углерода, принимают среднеарифметическое значение температур кипения *н*-алкана данной фракции и *н*-алкана предыдущей фракции или средневзвешенное значение температур кипения входящих во фракцию компонентов.

Пример — Для фракции C_7 за температуру кипения принимают среднеарифметическое значение температуры кипения входящего в данную фракцию н-гептана (98 °С) и температуры кипения

входящего в предыдущую фракцию н-гексана (69 °С). Среднеарифметическая температура кипения фракции C_7 составляет 83,5 °С.

За значение температуры кипения фракции, сформированной по температурам кипения, принимают среднеарифметическое значение установленных для нее температур начала и конца кипения или средневзвешенное значение температур кипения входящих во фракцию компонентов.

Пример — Для температурной фракции 130—140 за температуру кипения принимают среднеарифметическое значение температуры начала кипения (130 °С) и конца кипения (140 °С). Среднеарифметическая температура кипения фракции 130—140 составляет 135 °С.

Примечания

1 Средневзвешенное значение температуры кипения фракции вычисляют по формуле

$$t_{\text{ср.взв}} = \frac{\sum (x_i t_i)}{\sum x_i}, \qquad (12.5)$$

где x_i — молярная доля i-го углеводорода, входящего во фракцию, %;

t_i — температура кипения i-го углеводорода, входящего во фракцию, °С.

Если невозможно определить содержание всех входящих во фракцию углеводородов, средневзвешенное значение температуры кипения фракции устанавливают интерполяцией по зависимости времени выхода *н*-алканов от температуры кипения компонента для средневзвешенного значения времени выхода. Средневзвешенное значение времени выхода фракции определяют по хроматограмме, предварительно размеченной на фракции, и представляет собой точку на оси времени выхода, в которой суммарная площадь пиков компонентов, входящих во фракцию, делится пополам.

2 Допускается для определения градуировочных коэффициентов фракций углеводородов использовать значения температур кипения фракций, вычисленные или установленные другими способами, точность которых не хуже указанных.

12.4.3 Установление зависимостей времени выхода и градуировочных коэффициентов *н*-алканов от их температур кипения

12.4.3.1 Зависимости времени выхода и градуировочных коэффициентов *н*-алканов от их температур кипения устанавливают одновременно с определением градуировочных коэффициентов.

Примечание — Зависимости времени выхода и градуировочных коэффициентов *н*-алканов от их температур кипения можно представить в виде графиков, таблиц, математических функций.

12.4.3.2 Температуры кипения алканов (C_1—C_{10}) приведены в таблице Г.1 (приложение Г).

12.4.3.3 Для установления зависимости времени выхода *н*-алканов от их температур кипения используют хроматограмму градуировочной смеси углеводородного состава газа сепарации, полученную при выбранных условиях измерений. На хроматограмме определяют время выхода для каждого *н*-алкана градуировочной смеси и строят зависимость времени выхода от температуры кипения компонента.

Пример зависимости времени выхода алканов от температуры кипения для градуировочной смеси, представленной в виде графика, приведен на рисунке Д.1 (приложение Д), в табличной форме — в таблице Д.1 (приложение Д).

12.4.3.4 Для установления зависимости градуировочных коэффициентов *н*-алканов от их температур кипения используют полученные по 12.4.2.3 значения $K(x_j)$ и соотносят их с соответствующими значениями температур кипения *н*-алканов.

12.4.4 Градуировка хроматографа при измерении молярной доли серосодержащих соединений

12.4.4.1 При определении серосодержащих соединений, в том числе сероводорода при его молярной доле менее 0,10 %, с использованием ПФД градуировочный график строят не менее чем по двум точкам, соответствующим 20 % (x_{i_1}) и 80 % (x_{i_2}) от верхнего предела диапазона измерений молярной доли.

12.4.4.2 По полученным при анализе градуировочной смеси данным строят логарифмическую зависимость значения сигнала детектора (площади или высоты пика) i-го серосодержащего компонента S_j от значения его молярной доли x_i.

Примечание — Экстраполяция полученной градуировочной зависимости в области меньшего или большего содержания компонентов не должна превышать 20 %. При широком диапазоне значений молярной доли компонентов градуировочную зависимость строят для нескольких участков рабочего диапазона измерений.

12.4.4.3 Проверку приемлемости значений сигналов детектора (площадей или высот пиков) проводят по значению относительного размаха R_{S_i}, вычисляемого по формуле

$$R_{S_i} = \frac{\left(S_i^{max} - S_i^{min}\right)}{S_i^{ср}} 100, \quad (12.6)$$

где S_i^{max}, S_i^{min}, $S_i^{ср}$ — максимальное, минимальное и среднеарифметическое значения сигнала детектора (площади или высоты пика) для i-го серосодержащего компонента градуировочной смеси, единицы счета.

Результат градуировки хроматографа считают приемлемым, если относительный размах R_{S_i} значений сигналов детектора (площадей или высот пиков) S_{ij} не превышает пределов допускаемых значений R'_{S_i}, вычисляемых для каждого i-го серосодержащего компонента по формулам:

20 % от верхнего предела диапазона измерений

$$R'_{S_i} = 0{,}8\,U^{o}(x_i); \quad (12.7)$$

80 % от верхнего предела диапазона измерений

$$R'_{S_i} = 0{,}6\,U^{o}(x_i),$$

где $U^{o}(x_i)$ — относительная расширенная неопределенность результата измерений для значения молярной доли i-го серосодержащего компонента, равного значению его молярной доли в градуировочной смеси, %.

Значение относительной расширенной неопределенности $U^{o}(x_i)$ вычисляют по формуле (12.4).

12.4.4.4 За результат определения значения сигнала детектора (площади или высоты пика) S_{i_1} и S_{i_2} принимают среднеарифметическое значение трех значений $S_{i_1 j}$, $S_{i_2 j}$ удовлетворяющих требованию приемлемости по 12.4.4.3.

Если по результатам трех измерений не получен результат, удовлетворяющий требованиям норматива размаха, проводят дополнительные измерения (не более двух) и вычисляют размах по результатам трех последовательно полученных значений.

Если в серии из пяти измерений не получены удовлетворительные результаты, испытания следует остановить, выяснить и устранить причину нестабильности работы прибора, после чего вновь провести градуировку хроматографа.

12.4.4.5 Сигнал детектора (площадь или высота пика) S_i и молярная доля каждого i-го серосодержащего компонента x_i связаны уравнением

$$S_i = k_i\, x_i^{l_i}, \quad (12.8)$$

где k_i и l_i — коэффициенты, определяемые по формулам:

$$k_i = \frac{S_{i_2}}{x_{i_2}^{l_i}}; \quad (12.9)$$

$$l_i = \frac{\lg \dfrac{S_{i_1}}{S_{i_2}}}{\lg \dfrac{x_{i_1}}{x_{i_2}}},$$

где S_{i_1} и S_{i_2} — среднеарифметические значения сигнала детектора (площади или высоты пика) i-го компонента в первой и второй градуировочных смесях соответственно, единицы счета.

Для линеаризации степенной зависимости применяют логарифмирование уравнения (12.8):

$$\lg S_i = \lg k_i + l_i \lg x_i. \quad (12.10)$$

12.4.4.6 По среднеарифметическим значениям сигнала детектора (площадей или высот пиков) S_{i_1} и S_{i_2} и молярной доли соответствующего i-го серосодержащего компонента в градуировочной смеси, указанной в паспорте на ГСО, вычисляют коэффициенты l_i и k_i по формуле (12.9) для каждого i-го серосодержащего компонента.

12.4.4.7 При использовании детекторов, характеризующихся линейностью сигнала, строят градуировочную характеристику вида $y = kx$. Для построения градуировочной характеристики используют градуировочную смесь с содержанием определяемых компонентов, соответствующим 70—90 % верхнего предела рабочего диапазона измерений.

Значение градуировочного коэффициента $K_{i\,j}$ вычисляют по формуле (12.1).

За результат определения градуировочного коэффициента K_i принимают среднеарифметическое значение трех последовательно полученных значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости по 12.4.2.4.

Если по результатам трех измерений не получен результат, удовлетворяющий требованиям норматива размаха, проводят дополнительное измерение (не более двух) и вычисляют размах значений градуировочного коэффициента по результатам трех последовательно полученных значений.

Если в серии из пяти измерений не получены удовлетворительные результаты, работу следует остановить, выяснить и устранить причину нестабильности работы прибора, после чего вновь провести градуировку хроматографа.

13 Выполнение измерений

13.1 Общие положения

13.1.1 К выполнению измерений молярной доли компонентов и фракций в анализируемой пробе газа сепарации приступают при положительных результатах градуировки хроматографа.

13.1.2 Присоединение баллона-пробоотборника к лабораторному хроматографу, продувку петли крана-дозатора и подводящих линий проводят аналогично 12.4.1.5.

После продувки перекрывают поток анализируемого газа сепарации на 1—2 с и переключают дозирующее устройство для ввода пробы в хроматограф.

13.1.3 Ввод пробы газа сепарации в потоковый хроматограф осуществляется автоматически с использованием программного обеспечения.

13.1.4 Идентификацию компонентов проводят путем сравнения с хроматограммой градуировочной смеси, полученной при выбранных идентичных условиях измерений.

13.1.5 После регистрации хроматограмм, идентификации пиков, разметки и установления значения площади пика вычисляют значение молярной доли i-го компонента газа сепарации $x_{i\,j}$ и проверяют приемлемость полученных значений.

13.2 Определение азота, кислорода, гелия, водорода, диоксида углерода, углеводородов, сероводорода и метанола (прямым методом)

13.2.1 При определении азота, кислорода, гелия, водорода, диоксида углерода, углеводородов, сероводорода (при его молярной доле более 0,10 %) и метанола (прямым методом) каждую пробу газа сепарации на лабораторном хроматографе хроматографируют не менее двух раз, на потоковом — согласно заданному алгоритму работы хроматографа.

13.2.2 Значение молярной доли компонентов газа сепарации $x_{i\,j}$, %, вычисляют по формуле

$$x_{i\,j} = K(x_i)S_{i\,j}, \tag{13.1}$$

где $K(x_i)$ — значение абсолютного градуировочного коэффициента для i-го компонента пробы газа сепарации;

$S_{i\,j}$ — значение площади пика для i-го компонента пробы газа сепарации, полученное при j-м вводе пробы в хроматограф, единицы счета.

13.2.3 Проверку приемлемости значений молярной доли i-го компонента $x_{i\,j}$ проводят по значению абсолютного расхождения r_i, вычисляемого по формуле

$$r_i = x_i^{\max} - x_i^{\min}, \tag{13.2}$$

где $x_i^{\max}$, $x_i^{\min}$ — максимальное и минимальное значения молярной доли анализируемого i-го компонента, полученные при двух измерениях, %.

Результат считают приемлемым, если значение абсолютного расхождения r_i не превышает пределов допускаемых значений r_i', вычисляемых по формуле

$$r_i' = 1{,}2U(x_i), \tag{13.3}$$

где $U(x_i)$ — значение абсолютной расширенной неопределенности результата измерений молярной доли i-го компонента газа сепарации, рассчитанное по таблице 2, %.

13.2.4 За промежуточный результат измерений молярной доли i-го компонента в анализируемой пробе газа сепарации на лабораторных хроматографах принимают среднеарифметическое значение двух последовательно полученных значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости по 13.2.3, и рассматривают его как измеренное (ненормализованное) — x_i^*.

При несоответствии полученных результатов измерений молярной доли требованиям приемлемости проводят дополнительные измерения (не более трех). Проверку приемлемости полученных результатов измерений проводят по результатам двух последовательно проведенных измерений.

Если в серии из пяти измерений не получены удовлетворительные результаты, но совокупность последовательно полученных значений молярной доли i-го компонента не имеет вид монотонно убывающего или возрастающего ряда значений, допускается за результат измерений принимать среднеарифметическое значение пяти значений без проверки приемлемости и рассматривать его как измеренное (ненормализованное) — x_i^*.

За промежуточный результат измерений молярной доли компонента в анализируемой пробе газа сепарации на потоковом хроматографе принимают значение единичного анализа и рассматривают его как измеренное (ненормализованное) — x_i^*.

13.2.5 Для представления углеводородного состава газа сепарации в компонентно-фракционном виде проводят разметку хроматограммы одним из двух способов.

13.2.5.1 Способ 1

Состав газа сепарации представляют в компонентно-фракционном виде с выделением углеводородов C_1—$н$-C_5 в виде индивидуальных компонентов, углеводородов от C_6 и выше — в виде фракций, сформированных по числу атомов углерода (КФC_C).

Определяют площадь пиков индивидуальных углеводородов C_1—$н$-C_5. Площадь пиков, соответствующую компонентам от C_6 до C_{10}, размечают на фракции по числу атомов углерода. Границей фракции считают минимум сигнала детектора после выхода соответствующего $н$-алкана, например, последним пиком во фракции C_6 является $н$-C_6, во фракции C_7 — $н$-C_7 и т. д.

13.2.5.2 Способ 2

Состав газа сепарации представляют в компонентно-фракционном виде с выделением углеводородов C_1—$н$-C_5 в виде индивидуальных компонентов, углеводородов от C_6 до C_{10} — в виде фракций, сформированных по температурам кипения (КФC_t).

Примечание — Ширину температурного интервала фракций (КФC_t) выбирают в зависимости от использования компонентно-фракционного состава пробы газа сепарации и требуемой степени его детализации, например, в настоящем стандарте использован диапазон температур 15 °С — для первой фракции 45—60 и 10 °С — для последующих фракций 60—180.

Определяют площадь пиков индивидуальных углеводородов C_1—$н$-C_5. Площадь пиков, соответствующую компонентам от C_6 до C_{10}, размечают на фракции, соответствующие диапазонам температур кипения. Для разметки хроматограммы используют установленную по 12.4.3 зависимость времени выхода углеводорода от его температуры кипения.

Границы температурной фракции по времени выхода τ определяют методом интерполяции по временам выхода τ_{n+1}, τ_{n-1} и температурам кипения t_{n+1}, t_{n-1} ближайших $н$-алканов по формуле

$$\tau = \tau_{n-1} + (t_n - t_{n-1})\frac{(\tau_{n+1} - \tau_{n-1})}{(t_{n+1} - t_{n-1})}. \tag{13.4}$$

13.3 Определение серосодержащих соединений

13.3.1 При определении серосодержащих соединений, в том числе сероводорода при его молярной доле менее 0,10 %, каждую пробу газа сепарации анализируют на лабораторном хроматографе не менее трех раз, на потоковом — согласно заданному алгоритму работы хроматографа.

13.3.2 Значение молярной доли серосодержащих компонентов газа сепарации x_{ij}, %, вычисляют по формулам:

при нелинейной градуировочной зависимости

$$x_{ij} = 10^{\lg x_{ij}}; \quad (13.5)$$

$$\lg x_{ij} = \frac{\lg S_{ij} - \lg K_i}{l_i}; \quad (13.6)$$

при линейной градуировочной зависимости

$$x_{ij} = K(x_i)S_{ij}, \quad (13.7)$$

где k_i, l_i — коэффициенты, определяемые по формуле (12.9) для каждого i-го серосодержащего компонента газа сепарации;

S_{ij} — значение сигнала детектора (площади или высоты пика) i-го серосодержащего компонента в анализируемой пробе газа сепарации, полученное при j-м вводе пробы в хроматограф, единицы счета;

K_i — значение градуировочного коэффициента для i-го серосодержащего компонента газа сепарации, установленное по 12.4.4.7.

13.3.3 Проверку приемлемости значений молярной доли серосодержащего компонента x_{ij} проводят по значению абсолютного расхождения r_i, вычисляемого по формуле

$$r_i = x_i^{max} - x_i^{min}, \quad (13.8)$$

где x_i^{max}, x_i^{min} — максимальное и минимальное значения молярной доли i-го серосодержащего компонента, полученные при трех измерениях, %.

Результат считают приемлемым, если значение абсолютного расхождения r_i не превышает пределов допускаемых значений r_i', вычисляемых по формуле

$$r_i' = 1{,}2U(x_i), \quad (13.9)$$

где $U(x_i)$ — значение абсолютной расширенной неопределенности результата измерений молярной доли i-го серосодержащего компонента газа сепарации, рассчитанное по формуле таблицы 2, %.

13.3.4 За результат измерений молярной доли i-го серосодержащего компонента, в том числе сероводорода при его молярной доле менее 0,10 %, в анализируемой пробе газа сепарации на лабораторных хроматографах принимают среднеарифметическое значение трех последовательно полученных значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости по 13.3.3, и рассматривают его как действительное — x_i.

При несоответствии полученных результатов измерений молярной доли требованиям приемлемости проводят дополнительные измерения (не более двух). Проверку приемлемости полученных результатов измерений проводят по результатам трех последовательно проведенных измерений.

Если в серии из пяти измерений не получены удовлетворительные результаты, но совокупность последовательно полученных значений молярной доли i-го компонента не имеет вид монотонно убывающего или возрастающего ряда значений, допускается за результат определения молярной доли принимать среднеарифметическое значение пяти значений без проверки приемлемости и рассматривать его как действительное — x_i.

За результат измерений молярной доли i-го серосодержащего компонента в анализируемой пробе газа сепарации на потоковом хроматографе принимают значение единичного анализа.

14 Измерение молярной доли метанола с его предварительным поглощением водой

14.1 Общие положения

14.1.1 Молярную долю метанола в газе сепарации определяют методом газовой хроматографии — прямым измерением из баллона-пробоотборника или с его предварительным поглощением водой.

14.1.2 Измерение молярной доли метанола прямым методом проводится по методике, описанной в 13.2.

14.1.3 Измерение молярной доли метанола с его предварительным поглощением водой заключается в пропускании пробы газа сепарации через поглотители, заполненные дистиллированной водой, с последующим хроматографированием полученного раствора с внутренним стандартом.

Примечание — Допускается для определения метанола использовать другие методики измерений с показателями качества не хуже установленных в настоящем стандарте.

14.2 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

14.2.1 Основные средства измерений и материалы

Хроматографы газовые лабораторные, оснащенные:

а) блоком электронного управления хроматографом, обработки и хранения хроматографической информации с лицензионным (аттестованным) компьютерным программным обеспечением;

б) колонкой хроматографической (насадочной или капиллярной) с неподвижной фазой, обеспечивающей удовлетворительное разделение метанола и изопропилового спирта и выход полярных соединений максимально возможным симметричным пиком;

в) детектором пламенно-ионизационным.

Примечание — Применяют ПИД, обеспечивающий предел обнаружения массовой концентрации метанола не более 0,001 мг/см^3;

г) термостатом, обеспечивающим поддержание заданной температуры с погрешностью не более 0,1 °С;

д) системой ввода жидкой пробы.

14.2.2 Средства градуировки

14.2.2.1 В качестве средства градуировки используют стандартный образец состава водного раствора метанола с известным номинальным значением массовой концентрации метанола, границами относительной погрешности аттестованного значения не более 1,0 % (при P = 0,95).

Пример — ГСО 8461—2003.

14.2.2.2 Изопропиловый абсолютированный спирт по ГОСТ 9805.

14.2.3 Вспомогательные средства измерений, устройства, материалы, реактивы

При выполнении измерений применяют вспомогательные средства измерений, устройства, материалы и реактивы в соответствии с 6.3.1, перечисления а)—м), а также:

а) лабораторные весы по ГОСТ Р 53228, класс точности I и II диапазоном измерений, соответствующим весу взвешиваемого вспомогательного оборудования;

б) микрошприц вместимостью от 1,0 до 10,0 мм^3 с ценой деления 0,1 мм^3;

в) объемный диафрагменный счетчик газа с температурной компенсацией, класс точности 1,5, цена деления — не более 0,02 дм^3, работающий при температуре окружающего воздуха и измеряемого газа от минус 25 °С до плюс 55 °С.

Пример — Счетчик газа ВК-G1,6Т по [18];

г) стеклянные поглотители с пористой пластинкой пор 160 или 250 номинальной вместимостью 25 см^3.

Пример — Поглотитель с пористой пластинкой № 2, габаритные размеры 45 × 755 × 180 мм, пор 160;

д) мерные колбы 2-25-1, 2-50-1, 2-100-1 по ГОСТ 1770;

е) колба типа КН исполнения 1 номинальной вместимостью 25 см^3 с пришлифованной пробкой.

Пример — Колбы КН 1-25-14/23 по ГОСТ 25336;

ж) пипетки 1-2-1-0,5; 1-2-2-1; 1-2-2-2; 1-2-2-5 по ГОСТ 29227;

и) стеклянные виалы вместимостью 5 см^3 с завинчивающейся, обжимной или защелкивающейся крышкой с одноразовой прокладкой (септой);

к) метанол х. ч. по ГОСТ 6995 или карбинол для хроматографии с массовой долей метанола не менее 99,5 %, х. ч. или ч. д. а.;

л) газообразный азот по ГОСТ 9293;

м) дистиллированная вода по ГОСТ 6709.

14.2.4 Допускается использовать другие вспомогательные средства измерений и устройства аналогичного назначения, технические характеристики которых не уступают указанным, а также материалы, обеспечивающие нормативы точности при проведении измерений.

14.3 Условия хроматографического разделения компонентов

14.3.1 Пример задания условий хроматографического разделения метанола и изопропилового спирта, реализуемых на лабораторном хроматографе, приведен в таблице 8.

Таблица 8 — Пример условий хроматографического разделения метанола и изопропилового спирта на лабораторном хроматографе

Параметр	Значение
Тип хроматографической колонки	Насадочная
Длина колонки, м	2,0
Внутренний диаметр колонки, мм	2
Адсорбент	HayeSep S
Температурный режим термостата колонок	Изотермический
Фракция, меш	60/80
Рабочая температура термостата колонок, °С	90
Тип детектора	ПИД
Рабочая температура детектора, °С	200
Температура крана-дозатора, °С	150
Газ-носитель	Гелий
Расход газа-носителя, $см^3$/мин	25
Расход воздуха, $см^3$/мин	300
Расход водорода, $см^3$/мин	30
Объем пробы, $мм^3$	1—3

14.3.2 Хроматограмма, полученная при условиях, указанных в таблице 8, приведена на рисунке В.9 (приложение В).

14.4 Построение градуировочной зависимости

14.4.1 Градуировочную зависимость строят при внедрении методики измерений в лаборатории, при замене хроматографической колонки, при изменениях условий хроматографического разделения.

14.4.2 Построение градуировочной зависимости проводят с использованием градуировочных растворов метанола в воде с внутренним стандартом. В качестве внутреннего стандарта используют изопропиловый спирт.

14.4.3 При построении градуировочной зависимости проводят следующие процедуры:

- приготовление первичных градуировочных растворов метанола и изопропилового спирта;
- приготовление градуировочных растворов метанола;
- приготовление раствора внутреннего стандарта;
- приготовление рабочих градуировочных растворов метанола с внутренним стандартом;
- построение градуировочной зависимости.

14.4.4 Порядок приготовления первичного градуировочного раствора метанола (изопропилового спирта)

Первичный градуировочный раствор метанола (изопропилового спирта) готовят в мерной колбе вместимостью 25 $см^3$ с пришлифованной пробкой.

В мерную колбу пипеткой вместимостью 10 $см^3$ вносят 10 $см^3$ дистиллированной воды. Закрывают колбу пробкой и взвешивают на аналитических весах с точностью до четвертого десятичного знака. Затем пипеткой вместимостью 0,5 $см^3$ в эту же колбу вносят 0,32 $см^3$ метанола (изопропилового спир-

та), не опуская конец пипетки в воду. Колбу закрывают пробкой и снова взвешивают. Определяют массу внесенного метанола (изопропилового спирта), доводят содержимое колбы до метки дистиллированной водой, закрывают колбу.

Вычисляют массовую концентрацию метанола $C_{М}^{пгр}$ (изопропилового спирта $C_{И}^{пгр}$) в первичном градуировочном растворе, мг/см^3, по формуле

$$C_{М(И)}^{пгр} = \frac{m_{М(И)}}{V^{пгр}}, \quad (14.1)$$

где $m_{М(И)}$ — масса метанола (или изопропилового спирта), мг;

$V^{пгр}$ — объем приготовленного первичного градуировочного раствора, равный 25 см^3.

Массовая концентрация метанола (изопропилового спирта) в соответствующем первичном градуировочном растворе составляет примерно 10 мг/см^3.

Первичные градуировочные растворы маркируют и хранят в закрытой колбе при температуре не выше 10 °С не более трех месяцев.

14.4.5 Порядок приготовления градуировочных растворов метанола

Градуировочные растворы с номинальными значениями массовой концентрации метанола, равными 0,5, 0,10, 0,05, 0,01, 0,005 мг/см^3, готовят методом последовательного разбавления первичного градуировочного раствора метанола, приготовленного по 14.4.4, дистиллированной водой в соответствии с таблицей 9.

Таблица 9 — Характеристика градуировочных растворов

Номер градуировочного раствора метанола	Объем первичного градуировочного раствора метанола $V^{пгр}$, см^3	Объем градуировочного раствора № 1 V^1, см^3	Объем градуировочного раствора № 2 V^2, см^3	Примерная массовая концентрация метанола в градуировочном растворе, мг/см^3
1	2,5	—	—	0,50
2	0,5	—	—	0,10
3	—	5	—	0,05
4	—	—	5	0,01
5	—	—	2,5	0,005

Градуировочные растворы метанола готовят в пяти мерных колбах вместимостью 50 см^3 с пришлифованными пробками. В колбы № 1 и № 2 пипеткой соответствующего объема вносят соответственно 2,5 и 0,5 см^3 первичного градуировочного раствора метанола, содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой, колбы закрывают, содержимое перемешивают. В колбу № 3 пипеткой вместимостью 5 см^3 вводят 5 см^3 градуировочного раствора из колбы № 1, содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой, колбу закрывают, содержимое перемешивают. В колбы № 4 и № 5 пипеткой соответствующего объема вносят соответственно 5 и 2,5 см^3 градуировочного раствора из колбы № 2, содержимое колб доводят до метки дистиллированной водой, колбы закрывают, содержимое перемешивают.

Массовую концентрацию метанола в градуировочном растворе $C_{М_j}^{гр}$, мг/см^3, уточняют по соответствующей формуле

$$C_{М_{1,2}}^{гр} = \frac{V_{М}^{пгр} C_{М}^{пгр}}{V_{М}^{гр}} \text{ или } C_{М_{3\,4\,5}}^{гр} = \frac{V_{М}^{1,2} C_{М_{1\,2}}^{гр}}{V_{М}^{гр}}, \quad (14.2)$$

где $V_{М}^{пгр}$, $V_{М}^{1,2}$ — объем первичного градуировочного раствора метанола, градуировочного раствора № 1 или градуировочного раствора № 2, взятого для приготовления градуировочного раствора метанола в соответствии с таблицей 9, см^3;

$C_{М}^{пгр}$ — массовая концентрация метанола в первичном градуировочном растворе, вычисленная по формуле (14.1), мг/см^3;

$C_{М_{1,2}}^{гр}$ — массовая концентрация метанола в градуировочном растворе № 1 или градуировочном растворе № 2, вычисленная по формуле (14.2), мг/см^3;

$V^{гр}$ — объем приготовленного градуировочного раствора, равный 50 см^3.

Приготовленные градуировочные растворы метанола маркируют и хранят в закрытых колбах при температуре не выше 10 °С не более трех месяцев.

Допускается при приготовлении градуировочных растворов использовать стандартный образец водного раствора метанола, применяя последовательное разбавление в соответствии с инструкцией к ГСО.

14.4.6 Порядок приготовления раствора внутреннего стандарта

В качестве внутреннего стандарта используют раствор изопропилового спирта в дистиллированной воде массовой концентрацией примерно 0,05 мг/см^3, приготовленный методом последовательного разбавления первичного градуировочного раствора изопропилового спирта дистиллированной водой.

Раствор внутреннего стандарта готовят в мерной колбе вместимостью 100 см^3 с пришлифованной пробкой. В колбу пипеткой вместимостью 0,5 см^3 вносят 0,5 см^3 первичного градуировочного раствора изопропилового спирта. Доводят содержимое колбы до метки дистиллированной водой.

Массовую концентрацию изопропилового спирта в растворе внутреннего стандарта $C_{И}^{st}$, мг/см^3, уточняют по формуле

$$C_{И}^{st} = \frac{V_{И}^{пгр} C_{И}^{пгр}}{V_{И}^{гр}}, \qquad (14.3)$$

где $V_{И}^{пгр}$ — объем первичного градуировочного раствора изопропилового спирта, взятый для приготовления раствора внутреннего стандарта, равный 0,5 см^3;

$C_{И}^{пгр}$ — массовая концентрация изопропилового спирта в первичном градуировочном растворе, вычисленная по формуле (14.1), мг/см^3;

$V_{И}^{гр}$ — объем приготовленного раствора внутреннего стандарта, равный 100 см^3.

Раствор внутреннего стандарта маркируют и хранят в закрытой колбе при температуре не выше 10 °С не более трех месяцев.

14.4.7 Порядок приготовления рабочих градуировочных растворов метанола с внутренним стандартом

Для приготовления рабочих градуировочных растворов метанола с внутренним стандартом используют пять виал вместимостью 5 см^3 каждая. Пипетками вместимостью 1 см^3 вносят по 1 см^3 каждого градуировочного раствора метанола и по 1 см^3 раствора внутреннего стандарта.

Примерные концентрации метанола и изопропилового спирта (внутреннего стандарта) в рабочих градуировочных растворах указаны в таблице 10.

Таблица 10 — Характеристики рабочих градуировочных растворов метанола с внутренним стандартом

Номер рабочего градуировочного раствора	Примерная массовая концентрация метанола в градуировочном растворе, мг/см^3	Примерная массовая концентрация изопропилового спирта в растворе внутреннего стандарта, мг/см^3	Примерная массовая концентрация в рабочем градуировочном растворе, мг/см^3	
			метанола	изопропилового спирта
1	0,50	0,05	0,25	0,025
2	0,10	0,05	0,05	0,025
3	0,05	0,05	0,025	0,025
4	0,01	0,05	0,005	0,025
5	0,005	0,05	0,0025	0,025

Массовую концентрацию метанола $C^{prp}_{M_t}$ и изопропилового спирта $C^{prp}_{И_t}$ в t-м рабочем градуировочном растворе, мг/см^3, уточняют по формуле

$$C^{prp}_{M_t, И_t} = \frac{V^{rp, st} C^{rp, st}_{M_t, И_t}}{V^{prp}}, \quad (14.4)$$

где $V^{rp, st}$ — объем градуировочного раствора метанола или раствора внутреннего стандарта (изопропилового спирта), взятый для приготовления рабочего градуировочного раствора, равный 1 см^3;

$C^{rp, st}_{M_t, И_t}$ — массовая концентрация метанола в градуировочном растворе или изопропилового спирта в растворе внутреннего стандарта, вычисленная соответственно по формуле (14.2) или (14.3), мг/см^3;

V^{prp} — объем приготовленного рабочего градуировочного раствора, равный 2 см^3.

14.4.8 Порядок построения градуировочной зависимости

14.4.8.1 Для построения градуировочной зависимости проводят анализ рабочих градуировочных растворов при условиях хроматографического разделения применяемой методики измерений.

Каждый рабочий градуировочный раствор хроматографируют не менее трех раз.

Регистрируют площади хроматографических пиков метанола S_{M_t} и изопропилового спирта $S_{И_t}$ в единицах счета.

14.4.8.2 Проверку приемлемости значений площадей пиков проводят по значению относительного размаха R_{S_t} по формуле

$$R_{S_t} = \frac{\left(\frac{S_{M_j}}{S_{И_i}}\right)^{max} - \left(\frac{S_{M_i}}{S_{И_j}}\right)^{min}}{\left(\frac{S_{M_j}}{S_{И_i}}\right)^{cp}}, \quad (14.5)$$

где $\left(\frac{S_{M_j}}{S_{И_i}}\right)^{max}$, $\left(\frac{S_{M_i}}{S_{И_j}}\right)^{min}$, $\left(\frac{S_{M_j}}{S_{И_i}}\right)^{cp}$ — максимальное, минимальное и среднеарифметическое значения отношений площадей пиков метанола и изопропилового спирта для t-го рабочего градуировочного раствора.

Результат градуировки хроматографа считают приемлемым, если относительный размах R_{S_t} значений площадей пиков не превышает предела допускаемых значений R'_{S_t}, равного 7.

14.4.8.3 За результат определения значений отношения площадей пиков метанола и изопропилового спирта для t-го рабочего градуировочного раствора принимают среднеарифметическое значение трех последовательно полученных значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости по 14.4.8.2.

Если по результатам трех измерений не получен результат, удовлетворяющий требованиям норматива на расхождение, проводят дополнительные измерения (не более двух) и вычисляют расхождение по результатам трех последовательно полученных значений.

Если в серии из пяти измерений не получены удовлетворяющие нормативу приемлемости значения, измерения следует прекратить, выяснить и устранить причину нестабильности показаний хроматографа, вновь построить градуировочную зависимость.

14.4.8.4 По вычисленным среднеарифметическим значениям отношения площадей пиков метанола и изопропилового спирта для всех t-х рабочих градуировочных растворов строят линейную градуировочную зависимость вида

$$C_t = K_t \left(\frac{S_{M_t}}{S_{И_t}}\right)^{cp}, \quad (14.6)$$

где K_t — градуировочный коэффициент.

Градуировочный коэффициент для каждого t-го рабочего градуировочного раствора при каждом j-м измерении вычисляют по формуле

$$K_{t_j} = \left(\frac{S_{M_{t_j}}}{S_{M_{t_j}}}\right) \cdot \left(\frac{C_{M_t}^{prp}}{C_{M_t}^{prp}}\right). \quad (14.7)$$

14.4.8.5 Приемлемость градуировочной зависимости оценивают по размаху R средних значений градуировочных коэффициентов для каждого t-го рабочего градуировочного раствора, вычисляемому по формуле

$$R_{K_t} = \frac{\left(K_t^{max}\right)^{cp} - \left(K_t^{min}\right)^{cp}}{K_t^{cp}}, \quad (14.8)$$

где $\left(K_t^{max}\right)^{cp}$, $\left(K_t^{min}\right)^{cp}$ — среднеарифметическое значение максимальных и минимальных значений градуировочных коэффициентов для всех t-х рабочих градуировочных растворов;

K_t^{cp} — среднеарифметическое значение всех значений градуировочных коэффициентов для всех t-х рабочих градуировочных растворов.

Результат градуировки считают приемлемым, если значение относительного размаха R_{K_t} значений градуировочных коэффициентов K_{t_j} не превышает предела допускаемых значений R'_{S_t}, равного 3.

Если при построении градуировочной зависимости не получены результаты, удовлетворяющие требованиям приемлемости, готовят новые рабочие градуировочные растворы и заново проводят всю процедуру построения градуировочной зависимости.

Если по новым рабочим градуировочным растворам положительный результат не достигнут, строят градуировочную зависимость другого вида. В качестве рабочей градуировочной зависимости принимают зависимость вида, для которой значение коэффициента корреляции R^2 — не менее 0,999.

Примечание — Коэффициент корреляции вычисляют с использованием электронных таблиц (например, пакета MS Excel) по формулам, приведенным в ГОСТ Р ИСО 10155—2006, приложение А (А.2).

14.4.8.6 Контроль градуировочной характеристики выполняют перед проведением измерений с использованием контрольного раствора. В качестве контрольного раствора применяют один из рабочих градуировочных растворов № 2 — № 4, приведенных в таблице 10.

Результат контроля признают удовлетворительным, если выполняется условие

$$\frac{\left|C_t - C_t^{prp}\right|}{C_t^{prp}} 100 \le 3, \quad (14.9)$$

где C_t — измеренная массовая концентрация метанола в контрольном t-м растворе, мг/см^3;

C_t^{prp} — массовая концентрация метанола в рабочем градуировочном растворе, вычисленная по формуле (14.4).

14.5 Выполнение измерений

14.5.1 При выполнении измерений молярной доли метанола в газе сепарации выполняют следующие операции:

- подготовку пробы газа сепарации для хроматографического анализа;
- хроматографический анализ подготовленных проб.

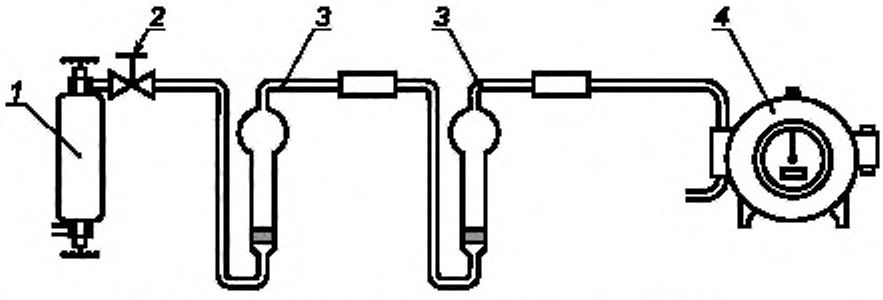
14.5.2 Подготовка пробы газа сепарации для хроматографического анализа

14.5.2.1 Подготовка пробы газа сепарации к выполнению измерений молярной доли метанола заключается в абсорбционном концентрировании метанола дистиллированной водой при отборе пробы газа сепарации из баллона-пробоотборника.

14.5.2.2 Принципиальная схема установки для концентрирования метанола приведена на рисунке 1.

Установку для концентрирования метанола собирают в лабораторном вытяжном шкафу.

В оба поглотителя *3* пипеткой вместимостью 5 см^3 вносят по 5 см^3 дистиллированной воды. К выходному отводу последнего поглотителя подсоединяют счетчик газа *4*. Соединительные линии от баллона-пробоотборника до второго поглотителя должны быть по возможности короткими, соединения должны осуществляться встык. Установку проверяют на герметичность продувкой инертным газом, смачивая места соединения мыльным раствором. После этого баллон-пробоотборник закрепляют в вертикальном положении и подсоединяют к системе.



1 — баллон-пробоотборник; *2* — вентиль тонкой регулировки расхода газа;
3 — поглотители с пористой пластинкой, заполненные дистиллированной водой; *4* — счетчик газа

Рисунок 1 — Принципиальная схема установки для концентрирования метанола в поглотителях, заполненных дистиллированной водой

Осторожно открывают вентиль тонкой регулировки *2* и устанавливают расход газа сепарации, проходящего через поглотители, не более 5 дм^3/ч. Пропускают газ сепарации через поглотители *3*, объем газа контролируют по газовому счетчику *4*. Рекомендуемые объемы пропускаемого газа приведены в таблице 11.

По окончании пропускания газа закрывают вентиль тонкой регулировки *2*, поглотители отсоединяют.

Содержимое поглотителей переносят в колбу вместимостью 25 см^3 с пришлифованной пробкой и перемешивают.

Измеряют температуру газа сепарации и атмосферное давление.

14.5.2.3 При необходимости (при использовании счетчика газа без температурного компенсатора) измеренный объем газа, пропущенный через поглотители, приводят к стандартным условиям (температура — 293,15 К и давление — 101,325 кПа) по формуле

$$V_г = \frac{V_{изм}\,293{,}15\,P_б}{(273{,}15 + T)\,101{,}325}, \qquad (14.10)$$

где $V_{изм}$ — объем газа, пропущенный через поглотители, дм^3;
$P_б$ — атмосферное барометрическое давление, кПа;
T — температура газа сепарации, °С.

Таблица 11 — Рекомендуемый объем газа сепарации, пропускаемого через поглотители, в зависимости от содержания метанола

Диапазон молярной доли метанола, %	Рекомендуемый объем пропускаемого газа сепарации, дм^3, не менее
От 0,001 до 0,010 включ.	10
Св. 0,010 до 0,05 включ.	5

14.5.3 Хроматографический анализ

14.5.3.1 Из колбы с раствором метанола пипеткой вместимостью 2 см^3 отбирают аликвоту объемом 2 см^3 и переносят ее в стеклянную виалу вместимостью 5 см^3.

Затем в виалу пипеткой вместимостью 2 см^3 вносят 2 см^3 раствора внутреннего стандарта с примерной массовой концентрацией изопропилового спирта $C_и$ 0,05 мг/см^3. Виалу закрывают и тщательно перемешивают встряхиванием.

14.5.3.2 Пробу хроматографируют не менее двух раз.

14.5.3.3 После регистрации двух хроматограмм проверяют приемлемость значений площадей пиков метанола и изопропилового спирта по 14.4.8.2.

Результат считают приемлемым, если относительный размах R_{S_t} значений площадей пиков не превышает предела допускаемых значений R'_{S_t}, равного 8.

14.5.3.4 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение площадей пиков метанола и изопропилового спирта из двух последовательно полученных измерений, удовлетворяющих требованиям приемлемости по 14.5.3.3.

При несоответствии полученных результатов измерений требованиям приемлемости проводят дополнительные измерения (не более трех). Проверку приемлемости полученных результатов измерений проводят по результатам двух последовательно проведенных измерений.

Если в серии из пяти измерений не получены удовлетворительные результаты, но совокупность последовательно полученных значений площадей пиков метанола и изопропилового спирта не имеет вид монотонно убывающего или возрастающего ряда значений, допускается за результат измерений принимать среднеарифметическое значение четырех значений без проверки приемлемости.

14.5.3.5 Массовую концентрацию метанола в растворе $C_М$, мг/см^3, при линейной градуировочной зависимости вычисляют по формуле

$$C_М = K\frac{C_и^{st}V^{st}}{V_М}\left(\frac{S_М}{S_и}\right), \qquad (14.11)$$

где K — градуировочный коэффициент;

$C_и^{st}$ — фактическая массовая концентрация изопропилового спирта в растворе внутреннего стандарта, вычисленная по формуле (14.3), мг/см^3;

V^{st} — объем раствора внутреннего стандарта, равный 2 см^3;

$S_М$ — среднеарифметическое значение площади пика метанола, единицы счета;

$V_М$ — объем аликвоты, равный 2 см^3;

$S_и$ — среднеарифметическое значение площади пика изопропилового спирта, единицы счета.

При градуировочной характеристике иного вида вычисление значений массовой концентрации проводят в соответствии с уравнением фактической градуировочной характеристики.

14.5.3.6 Молярную долю метанола в пробе газа сепарации $x_М$, %, вычисляют по формуле

$$x_М = \frac{C_М V_{H_2O} M_{ГС}}{V_{ГС}\,10\,M_М\,\rho_{ГС}}, \qquad (14.12)$$

где V_{H_2O} — суммарный объем дистиллированной воды в обоих поглотителях, равный 10 см^3;

$M_{ГС}$ — молярная масса газа сепарации, вычисляемая по формуле (14.13), г/моль;

$V_{ГС}$ — объем газа сепарации, пропущенный через поглотители, приведенный к стандартным условиям по формуле (14.10), дм^3;

$M_М$ — молярная масса метанола, равная 32,04 г/моль;

$\rho_{ГС}$ — плотность газа сепарации, измеряемая пикнометрическим методом по ГОСТ 17310 или вычисляемая по его компонентному составу в соответствии с ГОСТ 31369, г/дм^3.

Примечание — При вычислении плотности газа сепарации по ГОСТ 31369 для расчета плотности идеального газа используют значения молярных масс серосодержащих соединений в соответствии с таблицей Г.2 (приложение Г). При пересчете плотности идеального газа в плотность реального газа влиянием на коэффициент сжимаемости газа серосодержащих компонентов (кроме сероводорода) пренебрегают.

$$M_{ГС} = \frac{\sum\left(x_i^{ГС}M_i\right)}{100}, \qquad (14.13)$$

где $x_i^{ГС}$ — молярная доля i-го компонента или фракции пробы газа сепарации, %;

M_i — молярная масса i-го компонента или фракции пробы газа сепарации, устанавливаемая в соответствии с 15.4.1—15.4.4, г/моль.

15 Обработка результатов измерений

15.1 При измерении молярной доли компонентов в пробе газа сепарации анализы выполняют независимо на одном или нескольких приборах, а их результаты объединяют.

Примечание — При объединении результатов измерений молярной доли углеводородных компонентов в общем случае придерживаются следующих рекомендаций: для углеводородов с молярной долей более 1,0 % используют данные, полученные на ДТП, с молярной долей менее 1,0 % — на ПИД.

15.2 При определении метана по анализу проводят нормализацию измеренных значений молярной доли компонентов. Нормализацию допускается проводить при условии, если сумма измеренных значений молярной доли компонентов отличается от 100 не более чем на 5 %.

В случае если сумма измеренных значений молярной доли компонентов газа сепарации отличается от 100 более чем на 5 %, измерения повторяют. Если сумма повторно измеренных значений молярной доли компонентов вновь отличается от 100 более чем на 5 %, пробу бракуют.

15.3 При определении молярной доли метана по разности за результат измерений молярной доли неуглеводородных компонентов (водорода, кислорода, гелия, азота, диоксида углерода), углеводородов (кроме метана), фракций углеводородов, сероводорода при его молярной доле более 0,10 % и метанола (прямым методом) принимают промежуточное (ненормализованное) значение, то есть $x_j = x_j^*$.

При этом молярную долю метана x_{CH_4}, %, вычисляют по формуле

$$x_{CH_4} = 100 - \sum x_j - x_{уп}, \quad (15.1)$$

где x_j — значение молярной доли i-го компонента (водорода, кислорода, гелия, азота, диоксида углерода, углеводородов (кроме метана), фракций углеводородов, сероводорода при его молярной доле более 0,10 % и метанола прямым методом), %;

$x_{уп}$ — суммарное значение молярной доли сероводорода (с молярной долей менее 0,10 %), серосодержащих соединений, метанола (с предварительным поглощением), паров воды, а также компонентов, не определяемых по настоящей методике и принятых с условно-постоянным значением молярной доли, %.

Значение абсолютной расширенной неопределенности измерений метана вычисляют по формуле

$$U\left(x_{CH_4}\right) = \sqrt{\sum_i \left[U(x_j)\right]^2 + \sum_i \left[U(x_{уп})\right]^2}. \quad (15.2)$$

15.4 При определении молярной доли метана по анализу за результат измерений молярной доли i-го компонента пробы газа сепарации принимают нормализованные значения x_i, %, вычисляемые по формуле

$$x_i = \frac{x_i^*}{\sum x_i^*}(100 - x_{уп}), \quad (15.3)$$

где x_i^* — ненормализованное значение молярной доли i-го компонента или фракции газа сепарации, %;

$x_{уп}$ — суммарное значение молярной доли сероводорода (с молярной долей менее 0,10 %), серосодержащих соединений, метанола (с предварительным поглощением), паров воды, а также компонентов, не определяемых по настоящей методике и принятых с условно-постоянным значением молярной доли, %.

15.5 Состав газа сепарации в единицах массовой доли w_i устанавливают вычислением по формуле (7.1).

15.5.1 Молярную массу индивидуальных компонентов устанавливают с использованием справочных данных. Молярные массы алканов приведены в таблице Г.1 (приложение Г), серосодержащих соединений — в таблице Г.2 (приложение Г).

15.5.2 Молярную массу фракции углеводородов устанавливают методом интерполяции по зависимости температуры кипения n-алкана от его молярной массы для значения средней температуры кипения фракции. Среднюю температуру кипения фракции углеводородов определяют в соответствии с 12.4.2.7.

15.5.3 Молярную массу фракции $C_{6+высшие}$ вычисляют по формуле

$$M_{C_{6+высшие}} = \frac{\sum (x_i M_i)}{\sum x_i}, \quad (15.4)$$

где x_i — молярная доля i-й фракции, входящей в состав фракции $C_{6+высшие}$, установленная при определении полного компонентно-фракционного состава газа сепарации, %;

M_i — молярная масса i-й фракции углеводородов, г/моль.

15.5.4 Допускается молярные массы фракций углеводородов, в том числе фракции $C_{6+высшие}$, принимать как условно-постоянные величины на определенный промежуток времени для данного источника газа сепарации (газоконденсатной смеси).

15.6 Полученные результаты измерений молярной доли меркаптанов могут быть использованы для вычисления суммарного содержания меркаптановой серы, результаты измерений молярной доли сероводорода и индивидуальных серосодержащих соединений — для вычисления суммарного содержания общей серы. Для расчетов используют только измеренные значения молярной доли компонентов, находящиеся в рабочем диапазоне методики измерений (компоненты с молярной долей менее нижней границы не учитываются).

15.6.1 Молярную долю меркаптановой серы в каждом i-м меркаптане $x_{S_{RSH_i}}$, %, вычисляют по формуле

$$x_{S_{RSH_i}} = \frac{x_{(RSH)_i} 32{,}07}{M_{(RSH)_i}}, \quad (15.5)$$

где $x_{(RSH)_i}$ — молярная доля i-го меркаптана в газе сепарации, %;

32,07 — молярная масса серы, г/моль;

$M_{(RSH)_i}$ — молярная масса i-го меркаптана, г/моль.

Суммарную молярную долю меркаптановой серы $x_{\sum S_{RSH}}$ в газе сепарации, %, вычисляют по формуле

$$x_{\sum S_{RSH}} = \sum x_{S_{RSH_i}}, \quad (15.6)$$

где $x_{S_{RSH_i}}$ — молярная доля серы в каждом i-м меркаптане, вычисленная по формуле (15.5), %.

Значение абсолютной расширенной неопределенности молярной доли меркаптановой серы $U\left(x_{S_{RSH}}\right)$ вычисляют методом квадратического суммирования по формуле

$$U\left(x_{S_{RSH}}\right) = 0{,}01\sqrt{\sum \left[x_{S_{RSH_i}} U^{o}\left(x_{(RSH)_i}\right)\right]^2}, \quad (15.7)$$

где $x_{S_{RSH_i}}$ — молярная доля серы в i-м меркаптане, вычисленная по формуле (15.5);

$U^{o}\left(x_{(RSH)_i}\right)$ — относительная расширенная неопределенность измерения молярной доли i-го меркаптана, вычисленная по формуле

$$U^{o}\left(x_{(RSH)_i}\right) = \frac{U\left(x_{(RSH)_i}\right)}{x_{(RSH)_i}} 100, \quad (15.8)$$

где $U\left(x_{(RSH)_i}\right)$ — абсолютная расширенная неопределенность результата измерений молярной доли i-го меркаптана, рассчитанная по таблице 2, %;

$x_{(RSH)_i}$ — молярная доля i-го меркаптана в анализируемой пробе газа сепарации, %.

15.6.2 Молярную долю серы сероводородной и серы в i-м серосодержащем соединении, %, вычисляют по формуле

$$x_{S_{RSH_i}} = \frac{x_i 32{,}07}{M_i}, \quad (15.9)$$

где x_i — молярная доля сероводорода или i-го серосодержащего соединения в газе сепарации, %;

32,07 — молярная масса серы, г/моль;

M_i — молярная масса сероводорода или i-го серосодержащего соединения, г/моль.

Суммарную молярную долю общей серы $x_{\Sigma S}$, %, вычисляют по формуле

$$x_{\Sigma S} = x_{\Sigma S_{RSH}} + \sum x_{S_j}, \quad (15.10)$$

где $x_{\Sigma S_{RSH}}$ — суммарная молярная доля меркаптановой серы, вычисленная по формуле (15.6), %;

x_{S_j} — молярная доля серы в сероводороде и i-м серосодержащем соединении, вычисленная по формуле (15.9), %.

Значение абсолютной расширенной неопределенности молярной доли общей серы $U(x_S)$ вычисляют по формуле

$$U(x_S) = 0{,}01\sqrt{\sum\left[x_{S_i} U^o(x_{S_i})\right]^2}, \quad (15.11)$$

где x_{S_i} — молярная доля серы в каждом i-м серосодержащем соединении, %;

$U^o\left(x_{S_i}\right)$ — относительная расширенная неопределенность измерения молярной доли i-го серосодержащего соединения, вычисленная по формуле

$$U^o\left(x_{S_i}\right) = \frac{U\left(x_{S_i}\right)}{x_{S_i}} 100, \quad (15.12)$$

где $U\left(x_{S_i}\right)$ — абсолютная расширенная неопределенность результата измерений молярной доли i-го серосодержащего соединения газа сепарации, рассчитанная по таблице 2, %;

x_{S_i} — молярная доля i-го серосодержащего соединения в анализируемой пробе газа сепарации, %.

16 Оформление результатов измерений

16.1 Результат измерения молярной доли компонентов и фракций в анализируемой пробе газа сепарации записывают в виде

$$x_i \pm U(x_i)\ \%, \quad (16.1)$$

где x_i — молярная доля i-го компонента или фракции газа сепарации, %;

$U(x_i)$ — абсолютная расширенная неопределенность значения молярной доли i-го компонента или фракции газа сепарации при коэффициенте охвата $k = 2$, рассчитанная по таблице 2.

16.2 Результат измерения массовой доли компонентов и фракций в анализируемой пробе газа сепарации записывают в виде

$$w_i \pm U(w_i)\ \%, \quad (16.2)$$

где w_i — массовая доля i-го компонента или фракции газа сепарации, вычисленная по формуле (7.1), %;

$U(w_i)$ — абсолютная расширенная неопределенность значения массовой доли i-го компонента или фракции газа сепарации при коэффициенте охвата $k = 2$.

Значение абсолютной расширенной неопределенности значения массовой доли $U\left(w_i\right)$ i-го компонента или фракции газа сепарации вычисляют по формуле

$$U(w_i) = \frac{U(x_i) w_i}{x_i}. \quad (16.3)$$

16.3 Результат определения молярной (массовой) доли компонентов и фракций газа сепарации округляют в соответствии с числовым разрядом значащей цифры расширенной неопределенности.

Округление проводят следующим образом.

Сначала проводят округление вычисленного значения абсолютной расширенной неопределенности $U(x_i)$, при этом сохраняют:

- две цифры, если первая значащая цифра равна 1 или 2;
- одну цифру, если первая значащая цифра равна 3 и более.

Затем проводят округление результата. Результат определения должен оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение его абсолютной неопределенности $U(x_i)$ или $U(w_i)$.

Пример — Запись результата определения молярной (массовой) доли компонентов и фракций газа сепарации:

(0,071 ± 0,011) % — верная запись;
(0,071 ± 0,0112) % — неверная запись;
(0,0705 ± 0,011) % — неверная запись;
(0,07055 ± 0,011) % — неверная запись;
(0,07255 ± 0,0112) % — неверная запись.

Примечание — Допускается не округлять результат измерений.

16.4 Если полученное значение молярной доли компонента или фракции в пробе газа сепарации менее нижней границы диапазона измерений, обозначенного в таблице 1, то результат измерений записывают в виде «менее» и указывают нижнюю границу диапазона измерений.

Пример — Менее 0,001 %, или < 0,001 %.

16.5 Полученные результаты оформляют протоколом, форма которого принята на предприятии (в лаборатории). Пример оформления результатов определения компонентно-фракционного состава газа сепарации приведен в таблицах Е.1—Е.2 (приложение Е).

16.6 При вычислениях состава газоконденсатной смеси по ГОСТ Р 5555 5.4, а также в учетных, аналитических, плановых и проектных расчетах используют неокругленные значения молярной (массовой) доли компонентов и фракций газа сепарации.

17 Контроль точности результатов измерений

17.1 При ежедневных измерениях проверку градуировочных коэффициентов проводят периодически, но не реже одного раза в 10 дней, при периодических измерениях — перед проведением анализа.

При подтверждении стабильности градуировочных коэффициентов уполномоченным лицом может быть принято решение об изменении периодичности проверки градуировочных коэффициентов и проведении ее в соответствии с планом внутрилабораторного контроля, но не реже одного раза в месяц.

Проверку стабильности градуировочных коэффициентов проводят с использованием контрольных карт, например одним из методов по ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Целесообразно следить за характером изменения значений градуировочных коэффициентов, вычисленных при градуировке хроматографов и при проверке градуировочных коэффициентов. Настораживающим фактором является монотонное возрастание или убывание значения коэффициента, а также отличие значения от установленного при первичной градуировке более чем на 30 %.

17.2 Проверку приемлемости значений градуировочных коэффициентов проводят при градуировке хроматографа по 12.4.2.4, 12.4.4.3, 14.4.8.2 и 14.4.8.5.

17.3 Проверку приемлемости результатов единичных измерений молярной доли компонентов в пробе газа сепарации проводят при каждом анализе проб газа сепарации по 13.2.3, 13.3.3 и 14.5.3.3.

17.4 Периодический контроль точности результатов измерений молярной доли компонентов газа сепарации проводят в соответствии с планом внутрилабораторного контроля с использованием контрольной пробы.

В качестве контрольной пробы применяют градуировочные смеси:

- имитатор состава газа сепарации, содержащий водород, кислород, гелий, азот, диоксид углерода, углеводороды C_1—C_{10} (или углеводороды C_1—C_6), сероводород (с молярной долей более 0,10 %) и метанол;
- имитатор состава газа сепарации, содержащий ССС, в том числе сероводород с молярной долей менее 0,10 %;
- метанол в метане.

Требования к метрологическим характеристикам градуировочных смесей приведены в приложении А.

Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия:

$$\left|x_i - x_i^{\text{ГСО}}\right| \le U(x_i), \tag{17.1}$$

где x_i — среднеарифметическое значение молярной доли i-го компонента контрольной пробы, измеренное по методике, %;

$x_i^{\text{ГСО}}$ — значение молярной доли i-го компонента контрольной пробы, указанное в паспорте на контрольный образец (градуировочную смесь, ГСО), %;

$U(x_i)$ — абсолютная расширенная неопределенность значения молярной доли i-го компонента или фракции газа сепарации при коэффициенте охвата k = 2, вычисляемая по таблице 2.

Приложение А
(обязательное)

Метрологические характеристики стандартных образцов

Таблица А.1 — Метрологические характеристики стандартных образцов — имитаторов состава газа сепарации, содержащих неуглеводородные компоненты, углеводороды C_1—C_{10}, сероводород (с молярной долей более 0,10 %) и метанол

Наименование компонента	Диапазон молярной доли x, %	Абсолютная погрешность при P = 0,95, %
Углеводороды C_1—C_{10}, азот, кислород, гелий, водород, диоксид углерода, метанол (прямым методом)	0,001—0,005	$0,15x$
	0,005—0,010	$0,05x + 0,0005$
	0,01—0,10	$0,07x + 0,0003$
	0,1—1,0	$0,045x + 0,003$
	1—10	$0,017x + 0,03$
	10—40	$0,0075x + 0,125$
	40—95	$0,0005x + 0,19$*

* Формулу применяют при определении молярной доли метана по анализу.

Примечание — При использовании хроматографа с краном обратной продувки и регистрации площадей пиков тяжелых углеводородов в виде суммарного пика $C_{6+высшие}$ в состав градуировочной смеси должны входить углеводородные компоненты от C_1 до $н$-C_6H_{14}.

Ориентировочное содержание тяжелых углеводородов в стандартном образце устанавливают по результатам определения полного компонентного состава газа сепарации или статистических данных за предшествующий период.

Таблица А.2 — Метрологические характеристики стандартного образца метанола в метане

Наименование компонента	Диапазон молярной доли x, %	Абсолютная погрешность при P = 0,95, %
Метанол	0,001—0,050	$0,04x + 0,00006$

Таблица А.3 — Метрологические характеристики стандартных образцов — имитаторов состава газа сепарации с серосодержащими соединениями

Наименование компонента	Диапазон молярной доли x %	Абсолютная погрешность при P = 0,95, %
Серосодержащие соединения, сероводород	0,001—0,010	$0,05x + 0,00001$
	0,01—1,00	$0,04x + 0,00035$
	1—10	$0,023x + 0,017$
	10—35	$0,01x + 0,15$

Приложение Б
(справочное)

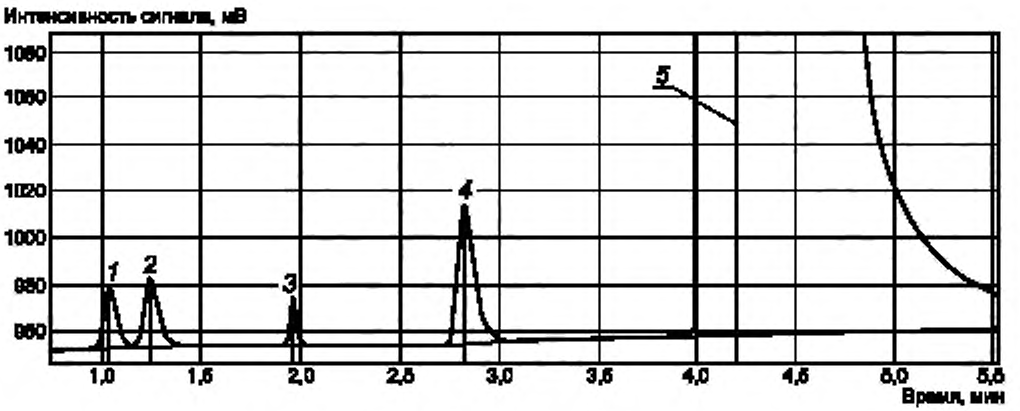
Комплектации хроматографических систем для проведения анализа состава газа сепарации

Таблица Б.1 — Рекомендуемые комплектации хроматографических систем

Анализируемый компонент	Диапазон молярной доли, %	Тип детектора	Газ-носитель	Тип хроматографической колонки	Адсорбент, НЖФ	Примечание
Углеводороды	0,001—0,100	ПИД	Гелий	Насадочная, микронасадочная, капиллярная	OV-101, E-301, SE-30, SE-54	—
	0,1—1,0	ПИД, ДТП				
	1,00—99,97	ДТП				
Диоксид углерода	0,005—15,000	ДТП	Гелий	Насадочная, капиллярная	HayeSep R (S) Porapak N (Q, S, R)	Возможно объединение с анализом углеводородов
Водород, гелий	0,001—1,000 0,001—2,000	ДТП	Аргон	Насадочная, капиллярная	5A (CaA) 13X (NaX)	—
Кислород	0,005—0,05	ДТП	Аргон	Насадочная, капиллярная	5A (CaA) 13X (NaX)	Возможно объединение с анализом гелия и водорода
Азот	0,005—30,000	ДТП	Гелий, аргон	Насадочная, капиллярная	5A (CaA), 13X (NaX), Porapak N	Возможно объединение с анализом кислорода
Сероводород	0,001—0,100	ПФД, ППФД, ЭХД, ХЛД	Гелий	Капиллярная	GS-Gas-Pro Porapak R (Q, S)	—
	0,1—35,0	ДТП	Гелий	Насадочная, капиллярная	HayeSep R Porapak N	Возможно объединение с анализом углеводородов
Серосодержащие соединения	0,001—0,050	ПФД, ППФД, ЭХД, ХЛД	Гелий	Капиллярная	HayeSep Q GS-Gas-Pro	—
Метанол	0,001—0,050	ПИД	Гелий	Насадочная, капиллярная	HayeSep S HayeSep Q	С предварительным поглощением водой
	0,002—0,050	ПИД	Гелий	Насадочная, микронасадочная, капиллярная		Прямым вводом газовой пробы. Возможно объединение с анализом углеводородов

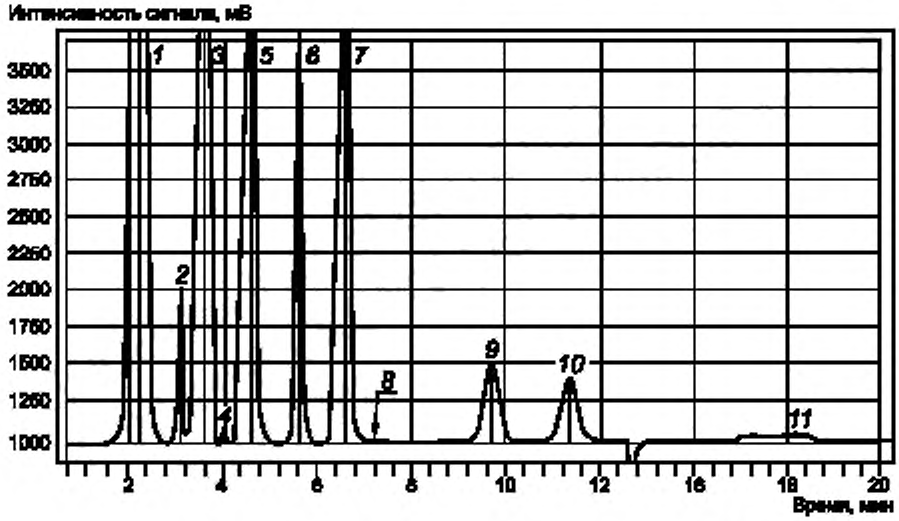
Приложение В
(справочное)

Примеры хроматограмм газа сепарации



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

Рисунок В.1 — Хроматограмма газа сепарации, полученная на лабораторном хроматографе в изотермическом режиме на насадочной колонке (NaX) с детектированием на ДТП, газ-носитель — аргон



1 — метан, *2* — диоксид углерода; *3* — этан; *4* — сероводород; *5* — пропан; *6* — изобутан; *7* — *н*-бутан; *8* — неопентан; *9* — изопентан; *10* — *н*-пентан; *11* — $C_{6+высшие}$

Рисунок В.2 — Хроматограмма газа сепарации, полученная на лабораторном хроматографе на насадочной колонке (HayeSep R) в режиме программирования температуры с детектированием на ДТП

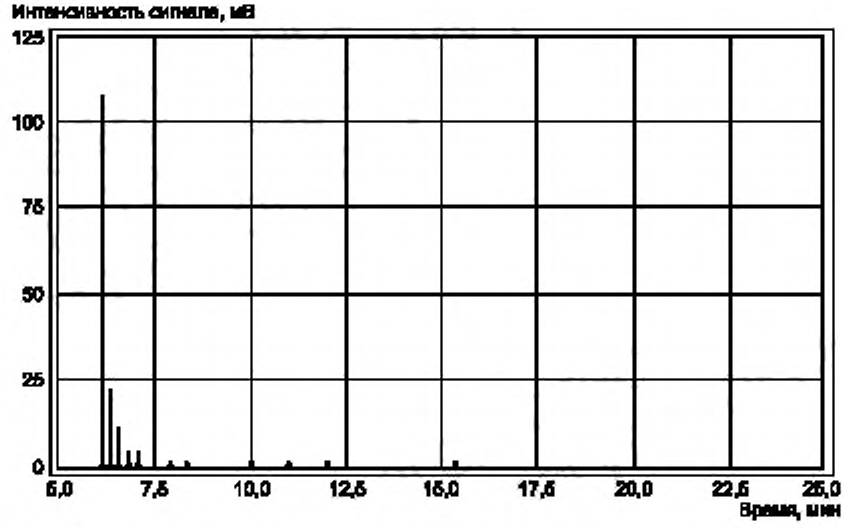
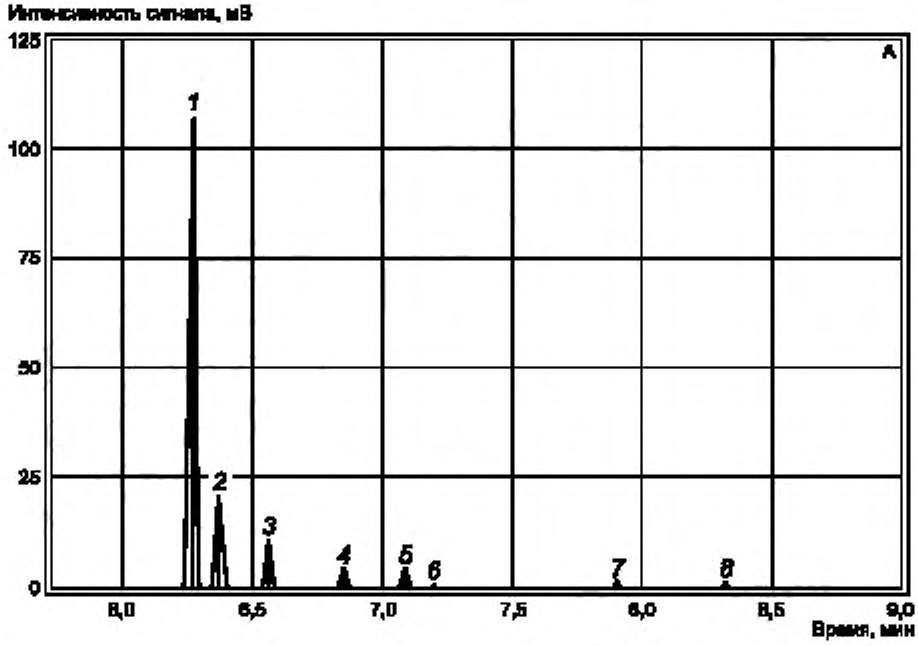
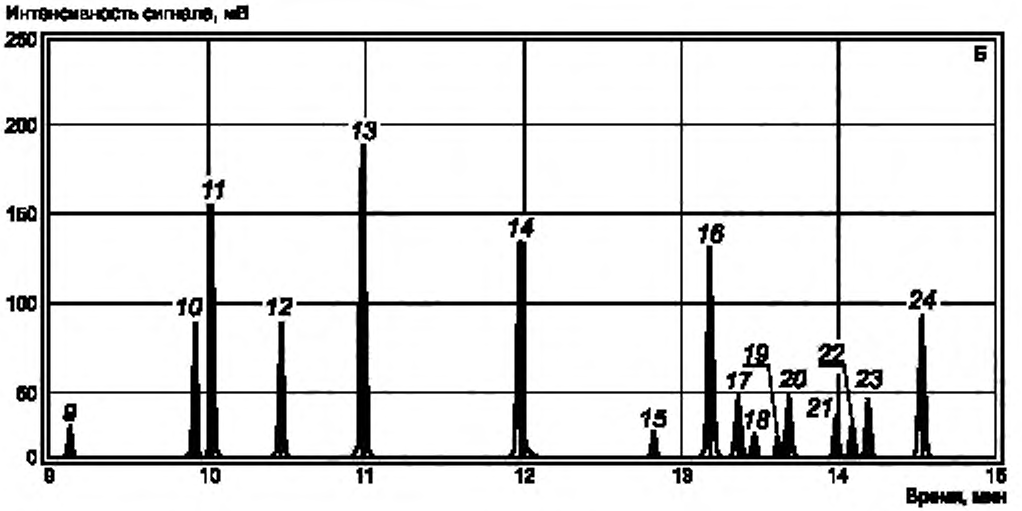


Рисунок В.3 — Хроматограмма газа сепарации, полученная на лабораторном хроматографе на капиллярной колонке (HP-1) в режиме программирования температуры с детектированием на ПИД (общий вид)



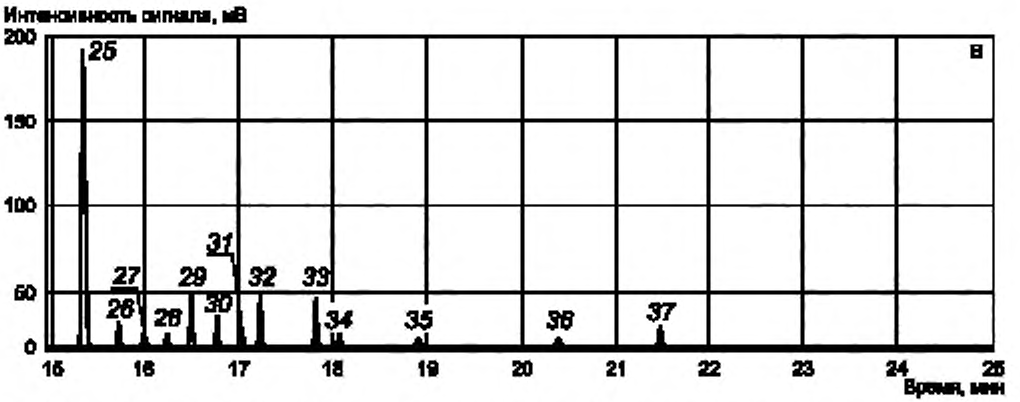
1 — метан; *2* — этан, *3* — пропан; *4* — изобутан; *5* — *н*-бутан; *6* — 2,2-диметилпропан (неопентан); *7* — изопентан; *8* — *н*-пентан

Рисунок В.4 — Хроматограмма газа сепарации, полученная на лабораторном хроматографе на капиллярной колонке (HP-1) в режиме программирования температуры с детектированием на ПИД (фрагмент А)



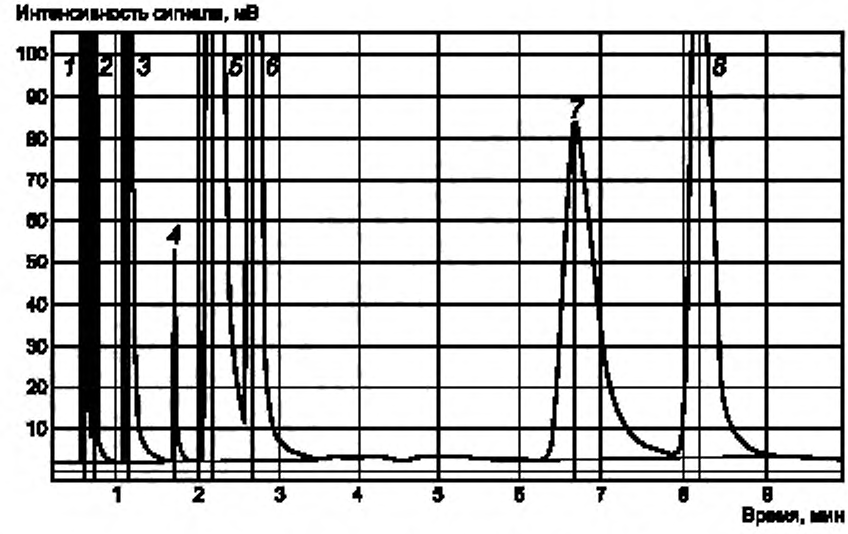
9 — 2,2-диметилбутан; *10* — циклопентан; *11* — 2,3-диметилбутан, *12* — 3-метилпентан; *13* — *н*-гексан; *14* — метилциклопентан; *15* — бензол; *16* — циклогексан; *17* — 2-метилгексан, *18* — 2,3-диметилпентан; *19* — 1,1-диметилциклопентан; *20* — 3-метилгексан; *21, 22, 23* — изомеры диметилциклопентана; *24* — *н*-гептан

Рисунок В.5 — Хроматограмма газа сепарации, полученная на лабораторном хроматографе на капиллярной колонке (HP-1) в режиме программирования температуры с детектированием на ПИД (фрагмент Б)



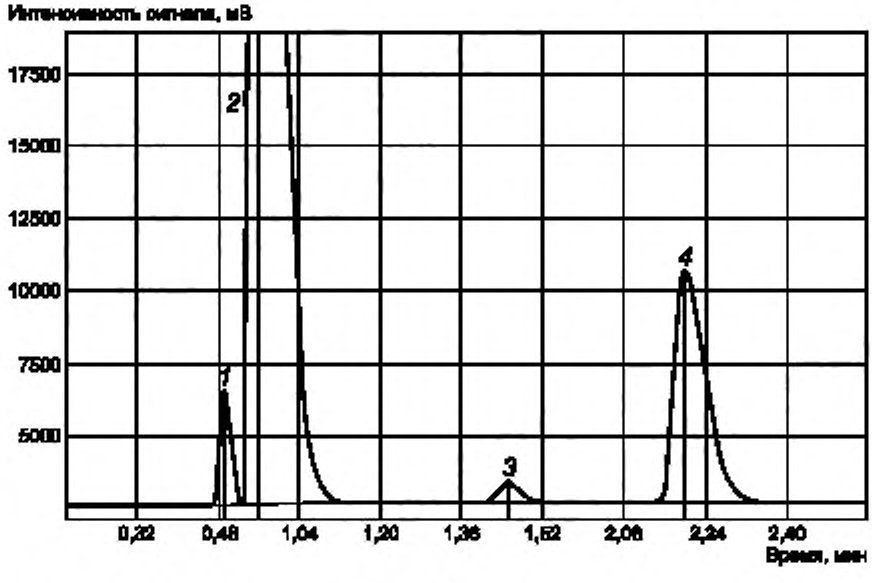
25 — метилциклогексан; *26* — этилциклопентан; *27, 29* — изомеры триметилциклопентана, *29* — толуол: *30* — 2-метилгептан *31* — 3-метилгептан; *32, 34* — изомеры диметилциклогексана, *33* — *н*-октан; *35* — этилциклогексан; *36* — *н*-нонан, *37* — *н*-декан

Рисунок В.6 — Хроматограмма газа сепарации, полученная на лабораторном хроматографе на капиллярной колонке (HP-1) в режиме программирования температуры с детектированием на ПИД (фрагмент В)



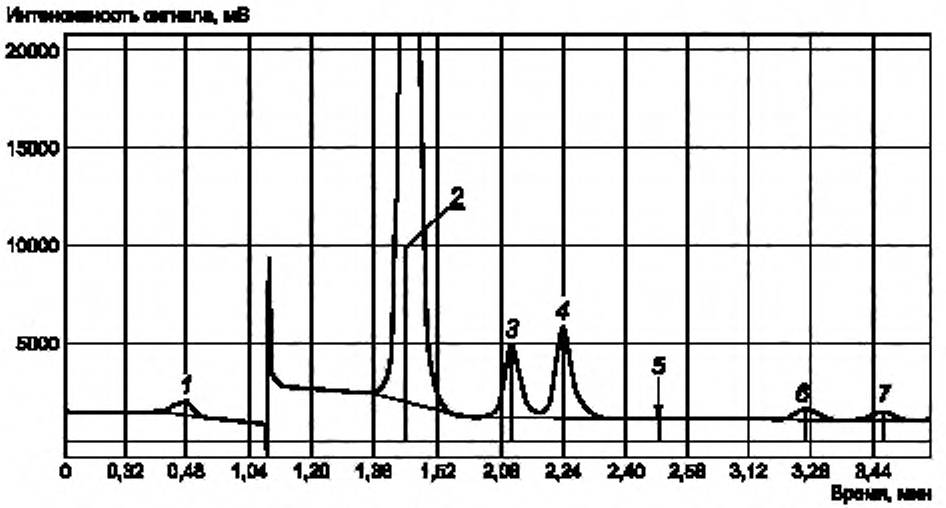
1 — метан; *2* — этан; *3* — пропан, *4* — метанол; *5* — изобутан; *6* — *н*-бутан; *7* — изопентан; *8* — *н*-пентан

Рисунок В.7 — Хроматограмма газа сепарации, полученная на лабораторном хроматографе на микронасадочной колонке (HP PLOT Q) в изотермическом режиме с детектированием на ПИД



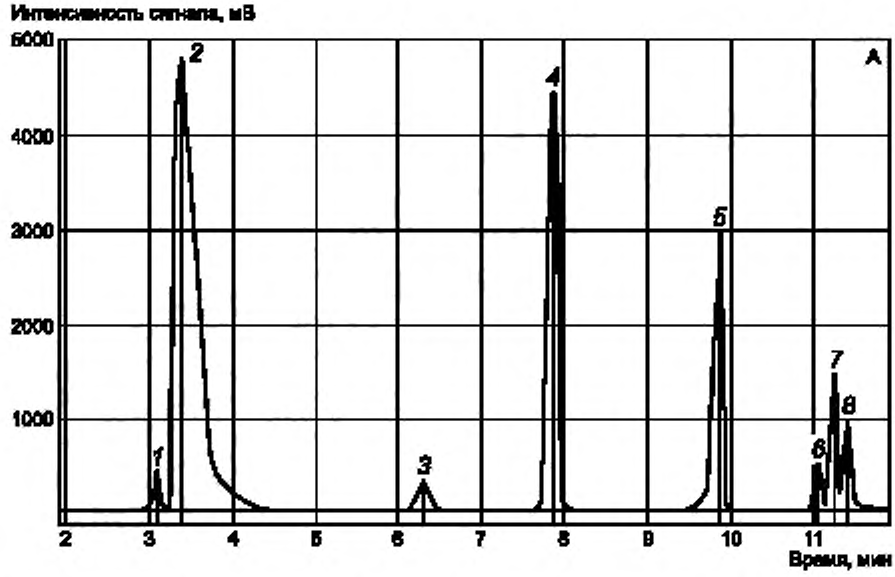
1 — азот + кислород; *2* — метан; *3* — диоксид углерода; *4* — этан

Рисунок В.8 — Хроматограмма газа сепарации, полученная на потоковом хроматографе на микронасадочной колонке (Porapak N) в изотермическом режиме с детектированием на ДТП



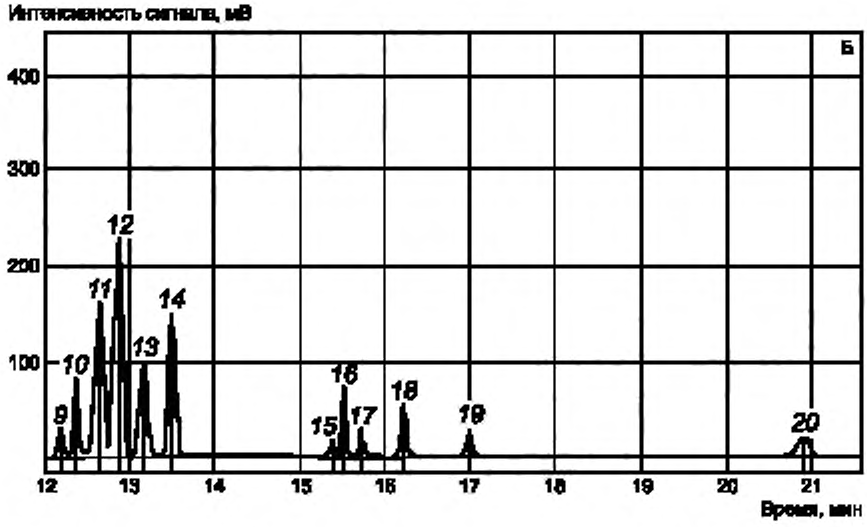
1 — $C_{6+высшие}$, *2* — пропан; *3* — изобутан; *4* — *н*-бутан; *5* — неопентан; *6* — изопентан, *7* — *н*-пентан

Рисунок В.9 — Хроматограмма газа сепарации, полученная на потоковом хроматографе на микронасадочной колонке (Е301 на Chromosorb P NAW, короткой и основной) в изотермическом режиме с детектированием на ДТП (углеводороды C_6 и более тяжелые удерживаются короткой колонкой, длинная колонка удерживает углеводороды C_3—C_5; при обратной продувке короткой колонки углеводороды $C_{6+высшие}$ выходят первыми и количественно определяются как один пик, затем выходят разделенные на основной колонке углеводороды C_3—C_5)



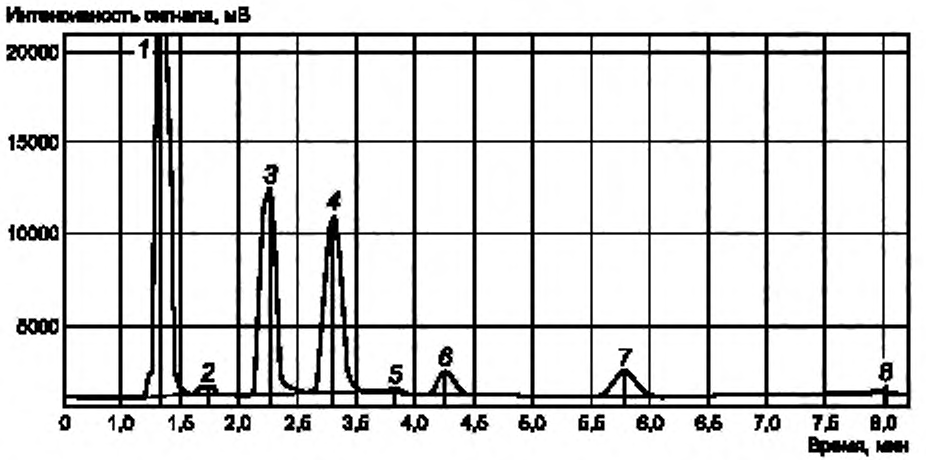
1 — карбонилсульфид; *2* — сероводород; *3* — дисульфид углерода; *4* — метилмеркаптан; *5* — этилмеркаптан; *6* — диметилсульфид; *7* — изопропилмеркаптан; *8* — *н*-пропилмеркаптан

Рисунок В.10 — Хроматограмма серосодержащих соединений газа сепарации, полученная на лабораторном хроматографе на капиллярной колонке (GS-GasPro) в режиме программирования температуры с детектированием на ПФД (фрагмент А)



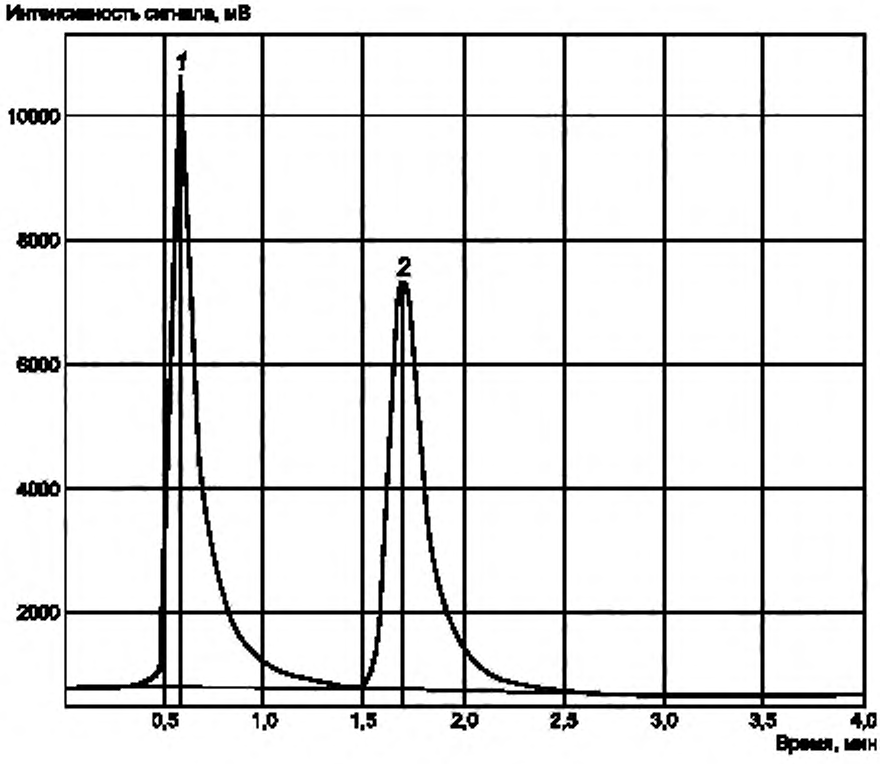
9 — 2-метил-2-пропилмеркаптан; *10* — 2-метил-1-пропилмеркаптан; *11* — 1-метил-1-пропилмеркаптан; *12* — метилэтилсульфид; *13* — *н*-бутилмеркаптан; *14* — диметилдисульфид; *15* — диэтилсульфид; *16* — 2-этилтиофен; *17* — 2,5-диметилтиофен; *18* — метилэтилдисульфид; *19* — тетрагидротиофен; *20* — диэтилдисульфид

Рисунок В.11 — Хроматограмма серосодержащих соединений газа сепарации, полученная на лабораторном хроматографе на капиллярной колонке (GS-GasPro) в режиме программирования температуры с детектированием на ПФД (фрагмент Б)



1 — сероводород; *2* — метилмеркаптан; *3* — этилмеркаптан; *4* — 2-метил-2-пропилмеркаптан; *5* — изопропилмеркаптан; *6* — *н*-пропилмеркаптан, *7* — 1-метил-1-пропилмеркаптан; *8* — *н*-бутилмеркаптан

Рисунок В.12 — Хроматограмма, полученная на потоковом хроматографе на капиллярной колонке (полидиметилсилоксан, МХТ-1) в изотермическом режиме с детектированием на ЭХД



1 — метанол; *2* — изопропиловый спирт

Рисунок В.13 — Хроматограмма водного раствора метанола с внутренним стандартом (изопропиловый спирт), полученная на лабораторном хроматографе на насадочной колонке (HayeSep S) в изотермическом режиме с детектированием на ПИД

Приложение Г
(справочное)

Физико-химические характеристики алканов

Таблица Г.1 — Температуры кипения и молярные массы алканов

Наименование компонента	Температура кипения, °С	Молярная масса, г/моль
Метан	–162	16,043
Этан	–89	30,070
Пропан	–42	44,097
Изобутан	–12	58,124
н-Бутан	0	58,124
Изопентан	28	72,151
н-Пентан	36	72,151
н-C_6H_{14}	69	86,178
н-C_7H_{16}	98	100,205
н-C_8H_{18}	126	114,232
н-C_9H_{20}	151	128,259
н-$C_{10}H_{22}$	174	142,286

Таблица Г.2 — Температуры кипения и молярные массы серосодержащих соединений

Наименование компонента	Температура кипения, °С	Молярная масса, г/моль
Сероводород (H_2S)	–60,3	34,082
Карбонилсульфид (сероксид углерода, COS)	–50,2	60,076
Дисульфид углерода (сероуглерод, CS_2)	46,2	76,143
Метилмеркаптан (метилтиол, CH_3SH)	5,9	48,109
Этилмеркаптан (этилтиол, C_2H_5SH)	34,7	62,136
Диметилсульфид $(CH_3)_2S$	37,3	62,136
Изопропилмеркаптан (2-пропилтиол, 2-пропилмеркаптан, i-C_3H_7SH)	52,5	76,123
н-Пропилмеркаптан (1-пропилтиол, 1-пропилмеркаптан, C_3H_7SH)	67,6	76,123
Метилэтилсульфид (C_3H_8S)	66—67	76,123
2-Метил-2-пропилмеркаптан (2-метил-2-пропилтиол, tret-C_4H_9SH)	64,2	90,190
2-Метил-1-пропилмеркаптан (2-метил-1-пропилтиол, изобутилмеркаптан, i-C_4H_9SH)	88,7	90,190
1-Метил-1-пропилмеркаптан (бутилмеркаптан-2, бутантиол-2, sec-C_4H_9SH)	84,9	90,190
н-Бутилмеркаптан (1-бутилтиол, 1-бутилмеркаптан, C_4H_9SH)	98,4	90,190
Диэтилсульфид $(C_2H_5)_2S$	90—92	90,190

Окончание таблицы Г.2

Наименование компонента	Температура кипения, °С	Молярная масса, г/моль
Диметилдисульфид $(CH_3)_2S_2$	109,7	94,202
Тетрагидротиофен $(CH_2)_4S$	119	88,169
Диэтилдисульфид $(C_2H_5)_2S_2$	154,1	122,256

Приложение Д
(справочное)

Зависимость времени выхода алканов от их температуры кипения

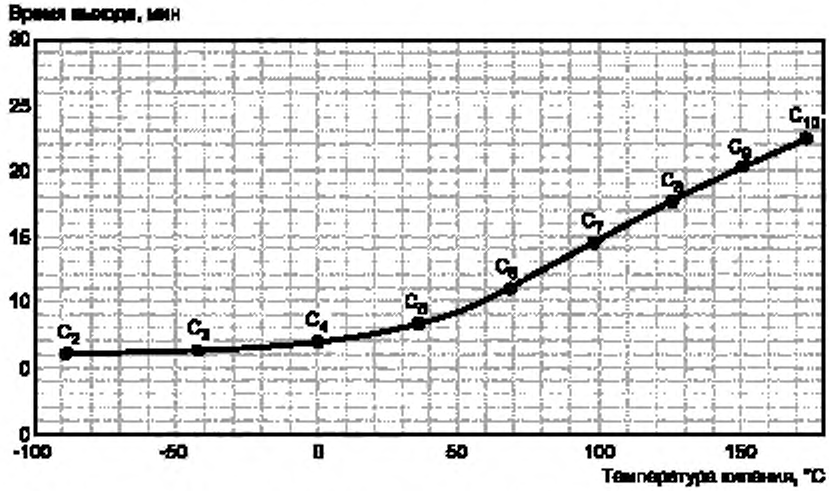


Рисунок Д.1 — Пример графика зависимости времени выхода *н*-алканов C_2—C_{10} градуировочной смеси от их температур кипения

Таблица Д.1 — Пример зависимости времени выхода *н*-алканов C_2—C_{10} градуировочной смеси от их температур кипения

Наименование компонента	Время выхода компонента, мин	Температура кипения компонента, °С	Молярная масса компонента, г/моль
Этан	6,159	–89	30,070
Пропан	6,372	–42	44,097
Изобутан	6,959	–12	58,124
н-Бутан	8,345	0	58,124
Изопентан	11,002	28	72,151
н-Пентан	14,485	36	72,151
н-C_6H_{14}	17,709	69	86,178
н-C_7H_{16}	20,35	98	100,205
н-C_8H_{18}	22,496	126	114,232
н-C_9H_{20}	6,159	151	128,259
н-$C_{10}H_{22}$	6,372	174	142,286

Приложение Е
(справочное)

Пример представления результатов определения компонентно-фракционного состава газа сепарации

Таблица Е.1 — Пример представления компонентно-фракционного состава газа сепарации, при котором фракции углеводородов сформированы по числу атомов углерода

Наименование компонента, фракции	Молярная масса компонента, фракции, г/моль	Молярная доля компонента, фракции, %	Массовая доля компонента, фракции, %
Метан	16,0	95,5 ± 0,4	91,3 ± 0,4
Этан	30,1	3,37 ± 0,18	6,1 ± 0,3
Пропан	44,1	0,32 ± 0,03	0,84 ± 0,09
Изобутан	58,1	0,057 ± 0,009	0,20 ± 0,03
н-Бутан	58,1	0,071 ± 0,011	0,24 ± 0,04
Изопентан	72,2	0,016 ± 0,003	0,068 ± 0,012
н-Пентан	72,2	0,015 ± 0,003	0,064 ± 0,011
Фракция C_6	79,2	0,015 ± 0,003	0,070 ± 0,012
Фракция C_7	93,2	0,0045 ± 0,0014	0,025 ± 0,007
Фракция C_8	107,2	0,0010 ± 0,0003	0,0064 ± 0,0019
Фракция C_9	121,2	Менее 0,001	0,0072 ± 0,0022
Фракция C_{10}	135,3	Менее 0,001	0,0081 ± 0,0024
Гелий	4,0	0,019 ± 0,006	0,0045 ± 0,0014
Водород	1,0	0,019 ± 0,006	0,0011 ± 0,0003
Кислород	32,0	0,0060 ± 0,0016	0,011 ± 0,003
Азот	28,0	0,47 ± 0,05	0,78 ± 0,08
Диоксид углерода	44,0	0,050 ± 0,008	0,131 ± 0,020
Сероводород	34,1	0,084 ± 0,007	0,170 ± 0,015
Карбонилсульфид	60,1	Менее 0,001	0,0036 ± 0,0011
Метилмеркаптан	48,1	Менее 0,001	0,0019 ± 0,0006
Этилмеркаптан	62,1	Менее 0,001	0,0029 ± 0,0009
Диметилсульфид	62,1	Менее 0,001	0,0037 ± 0,0011
Молярная масса газа сепарации	**16,7**		

Таблица Е.2 — Пример представления компонентно-фракционного состава газа сепарации, при котором фракции углеводородов сформированы по диапазонам температур кипения

Наименование компонента, фракции	Молярная масса компонента, фракции, г/моль	Молярная доля компонента, фракции, %	Массовая доля компонента, фракции, %
Метан	16,0	95,5 ± 0,4	91,3 ± 0,4
Этан	30,1	3,37 ± 0,18	6,0 ± 0,3
Пропан	44,1	0,32 ± 0,03	0,84 ± 0,09
Изобутан	58,1	0,057 ± 0,009	0,20 ± 0,03
н-Бутан	58,1	0,071 ± 0,011	0,24 ± 0,04
Изопентан	72,2	0,016 ± 0,003	0,068 ± 0,012
н-Пентан	72,2	0,015 ± 0,003	0,064 ± 0,011
Фракция 45—60	79,2	Менее 0,001	0,0047 ± 0,0014
Фракция 60—70	84,6	0,008 ± 0,003	0,042 ± 0,013
Фракция 70—80	89,1	Менее 0,001	0,0053 ± 0,0016
Фракция 80—90	93,9	0,0011 ± 0,0003	0,0062 ± 0,0019
Фракция 90—100	98,6	0,0016 ± 0,0005	0,0096 ± 0,0029
Фракция 100—110	103,6	Менее 0,001	0,0062 ± 0,0019
Фракция 110—120	108,7	Менее 0,001	0,0065 ± 0,0019
Фракция 120—130	113,9	Менее 0,001	0,0068 ± 0,0020
Фракция 130—140	119,4	Менее 0,001	0,0071 ± 0,0021
Фракция 140—150	125,0	Менее 0,001	0,0075 ± 0,0022
Фракция 150—160	130,8	Менее 0,001	0,0078 ± 0,0023
Фракция 160—170	136,8	Менее 0,001	0,0082 ± 0,0025
Фракция 170—180	142,9	Менее 0,001	0,0085 ± 0,0026
Гелий	4,0	0,019 ± 0,006	0,0045 ± 0,0014
Водород	1,0	0,0019 ± 0,0006	0,0011 ± 0,0003
Кислород	32,0	0,0060 ± 0,0016	0,010 ± 0,003
Азот	28,0	0,47 ± 0,05	0,78 ± 0,08
Диоксид углерода	44,0	0,050 ± 0,008	0,131 ± 0,020
Сероводород	34,1	0,084 ± 0,007	0,170 ± 0,015
Карбонилсульфид	60,1	Менее 0,001	0,0036 ± 0,0011
Метилмеркаптан	48,1	Менее 0,001	0,0029 ± 0,0009
Этилмеркаптан	62,1	Менее 0,001	0,0037 ± 0,0011
Диметилсульфид	62,1	Менее 0,001	0,0037 ± 0,0011
Молярная масса газа сепарации	**16,8**		

Библиография

[1] ТУ 0272-013-20810646—2014 Стандартные образцы состава газо-жидкостных и жидких смесей на основе углеводородов. Технические условия

[2] ТУ 1411-016-03455343—2004 Баллоны алюминиевые малолитражные на рабочее давление 9,8 МПа вместимостью от 2 до 10 $дм^3$. Технические условия

[3] ТУ 3742-004-53373468—2006 Натекатель Н-12. Технические условия

[4] ТУ 25-11.1513—79 Барометр-анероид метеорологический БАММ-1

[5] ТУ 251-11.1645—84 Гигрометр психрометрический типа ВИТ

[6] ТУ 5.884.070 Фильтры

[7] ТУ 25-05-1664—74 Манометры и вакуумметры деформационные образцовые с условными шкалами типов МО и ВО. Технические условия

[8] ТУ 0271-135-31323949—05 Гелий газообразный (сжатый)

[9] ТУ 6-21-12—94 Аргон высокой чистоты

[10] Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила безопасности в нефтяной и газовой промышленности», утвержденные приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 12 марта 2013 г. № 101

[11] Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением», утвержденные приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 25 марта 2014 г. № 116

[12] Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 032/2013
О безопасности оборудования, работающего под избыточным давлением

[13] Гигиенические нормативы Российской Федерации ГН 2.2.5.1313—03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны

[14] Санитарные правила СП 2.3.3.2892—11 Санитарно-гигиенические требования к организации и проведению работ с метанолом

[15] ТУ 6-09-4711—81 Реактивы. Кальций хлористый (обезвоженный), чистый

[16] Федеральный закон от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ
Об обеспечении единства измерений

[17] ИСО 3924:2010 (ISO 3924:2010) Нефтепродукты. Определение распределения пределов кипения. Метод газовой хроматографии (Petroleum products — Determination of boiling range distribution — Gas chromatography method)

[18] Технические условия ООО «ЭЛЬСТЭР Газэлектроника» — ТУ ЭРГП.407269.000
Счетчики газа объемные диафрагменные

УДК 665.612.3:66.071.6:543.631:543.544.32:006.354 ОКС 75.060

Ключевые слова: газоконденсатная смесь, газ сепарации, компонентный состав, метод газовой хроматографии

БЗ 10—2017/164

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Е.И. Рычкова*
Компьютерная верстка *Л.В. Софейчук*

Сдано в набор 02.11.2017 Подписано в печать 30.11.2017. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 6,51. Уч.-изд. л. 5.90. Тираж 24 экз. Зак. 2488

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123001, Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru