МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

**ГОСТ
14920—
2024**

ГАЗЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И ГАЗОПЕРЕРАБОТКИ

Определение компонентного состава методом газовой хроматографии

Издание официальное

**Москва
Российский институт стандартизации
2024**

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Непубличным акционерным обществом «Волжский научно-исследовательский институт углеводородного сырья» (АО «ВНИИУС»)

2 ВНЕСЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 52 «Природный и сжиженные газы»

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 30 августа 2024 г. № 176-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Армения	AM	ЗАО «Национальный орган по стандартизации и метрологии» Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узбекское агентство по техническому регулированию

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 20 сентября 2024 г. № 1261-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 14920—2024 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2025 г.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 14920—79

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных (государственных) органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© Оформление. ФГБУ «Институт стандартизации», 2024

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 1
3 Термины, определения, сокращения и обозначения 2
4 Показатели точности измерений 3
5 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам и реактивам 5
6 Метод измерений 6
7 Требования к обеспечению безопасности выполняемых работ и охраны окружающей среды 7
8 Требования к квалификации исполнителей 7
9 Требования к условиям выполнения измерений 7
10 Отбор и хранение проб 8
11 Подготовка к выполнению измерений 9
12 Проведение измерений 12
13 Обработка результатов измерений 13
14 Оформление результатов измерений 19
15 Контроль точности результатов измерений 20
Приложение А (обязательное) Требования к метрологическим характеристикам стандартных образцов — имитаторов состава газов нефтепереработки и газопереработки 21
Приложение Б (рекомендуемое) Примеры задания условий работы хроматографической системы при проведении измерений компонентного состава 24
Приложение В (рекомендуемое) Подготовка насадочных колонок 33
Приложение Г (рекомендуемое) Определение относительных поправочных коэффициентов 36
Приложение Д (справочное) Формулы расчета плотности, пересчета значений состава газовых смесей, справочные данные 37
Приложение Е (справочное) Значения молярной массы, плотности серосодержащих компонентов . . 40
Библиография 41

Введение

Настоящий стандарт разработан на основе аттестованной методики измерения «Газы нефтепереработки и газопереработки, попутные нефтяные газы. Определение компонентного состава методом газовой хроматографии. Методика (метод) измерений».

Методика (свидетельство об аттестации от 19 апреля 2023 г. № RA.RU.313391/3906-23) внесена в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений Российской Федерации (регистрационный номер ФР.1.31.2023.45867) [1].

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

ГАЗЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И ГАЗОПЕРЕРАБОТКИ

Определение компонентного состава методом газовой хроматографии

Gases of petroleum refining and gas processing. Determination of the component composition by gas chromatography

Дата введения — 2025—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на газы нефтепереработки и газопереработки, образующиеся при термических, каталитических процессах переработки нефтяного и газового сырья, состав которых зависит от схемы переработки нефти и газа на конкретном предприятии, а также на попутные нефтяные газы, поступающие с нефтяных месторождений, используемые в качестве сырья для промышленного потребления.

Настоящий стандарт устанавливает газохроматографический метод измерения компонентного состава газов нефтепереработки и газопереработки, включающих углеводороды C_1 — C_5, незначительное количество углеводородов C_{6+}, неуглеводородные компоненты в единицах массовой (молярной и объемной) доли, а также серосодержащие компоненты в единицах массовой (молярной) доли в диапазонах, указанных в таблицах 1 и 2.

Примечания

1 Настоящий стандарт может быть распространен на другие углеводородные газы аналогичного компонентного состава.

2 Настоящий стандарт не предназначен для использования в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений при операциях коммерческого учета.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 8.315 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

ГОСТ 12.1.004 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

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 12.1.018 Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие требования

ГОСТ 12.1.030 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Защитное заземление, зануление

ГОСТ 12.4.009 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

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

ГОСТ 3022 Водород технический. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 3118 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3164 Масло вазелиновое медицинское. Технические условия

ГОСТ 4461 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 6613 Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия

ГОСТ 8136 Оксид алюминия активный. Технические условия

ГОСТ 9147 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 9293 (ИСО 2435—75) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 10146 Ткани фильтровальные из стеклянных крученых комплексных нитей. Технические условия

ГОСТ 10157 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 13861 Редукторы для газопламенной обработки. Общие технические условия

ГОСТ 14921—2018 Газы углеводородные сжиженные. Методы отбора проб

ГОСТ 17310 Газы. Пикнометрический метод определения плотности

ГОСТ 17433 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности

ГОСТ 17567 Хроматография газовая. Термины и определения

ГОСТ 18954 Прибор и пипетки стеклянные для отбора и хранения проб газа. Технические условия

ГОСТ 22524 Пикнометры стеклянные. Технические условия

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

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

ГОСТ 31369 (ISO 6976:2016) 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 IEC 61010-1 Безопасность электрических контрольно-измерительных приборов и лабораторного оборудования. Часть 1. Общие требования

ГОСТ OIML R 76-1 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (gost.e-ecolog.ru по указателям национальных стандартов, издаваемым в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих органов по стандартизации. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины, определения, сокращения и обозначения

3.1 В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1.1 **газы нефтепереработки и газопереработки;** ГНГП: Смесь газов, образующихся при переработке нефти, термических, каталитических процессах нефтяного сырья или выделенных в процессе добычи и подготовки нефти и газового конденсата, состоящая из парафиновых углеводородов C_1—C_5 с незначительным количеством углеводородов C_6 и выше, непредельных углеводородов, неуглеводородных компонентов (водород, гелий, азот, кислород, оксид углерода, диоксид углерода) и серосодержащих компонентов (сероводород, карбонилсульфид и меркаптаны C_1—C_4).

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

3.1.3 **предел детектирования:** Минимальное количество анализируемого вещества, которое можно зарегистрировать при помощи данного детектора.

3.2 В настоящем стандарте использованы следующие сокращения и обозначения:

ВМ — вазелиновое масло;

ДТП — детектор по теплопроводности;

ПИД — пламенно-ионизационный детектор;

ПФД — пламенно-фотометрический детектор;

РПС — регулируемое пневмосопротивление, вентиль тонкой регулировки расхода газа, натекатель;

СИ — средство измерений;

СКО — среднее квадратическое отклонение, δ_{r_i};

СО — стандартный образец утвержденного типа, обеспечивающий требуемую точность измерений — газовые смеси в баллонах под давлением;

ЭХД — электро-химический детектор;

C_{6+} — сумма углеводородов C_6 и выше;

w_i — массовая доля *i*-го компонента ГНГП, %;

v_i — объемная доля *i*-го компонента ГНГП, %;

x_i — молярная доля *i*-го компонента ГНГП, %;

$\overline{w}_i$ — среднее арифметическое значение двух последовательных измерений массовой доли *i*-го компонента ГНГП, %;

$\overline{v}_i$ — среднее арифметическое значение двух последовательных измерений объемной доли *i*-го компонента ГНГП, %;

$\overline{x}_i$ — среднее арифметическое значение двух последовательных измерений молярной доли *i*-го компонента ГНГП, %.

Примечание — Не приведенные в 3.2 обозначения указаны в тексте настоящего стандарта.

4 Показатели точности измерений

4.1 Диапазоны измерений и значения абсолютной расширенной неопределенности измерений массовой $U(\overline{w}_i)$, молярной $U(\overline{x}_i)$ или объемной $U(\overline{v}_i)$ доли компонентов в анализируемой пробе ГНГП при коэффициенте охвата *к*, равном 2, приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Значения расширенной неопределенности компонентов газа нефтепереработки и газопереработки

Наименование компонента	Диапазон измерения массовой (молярной, объемной) доли w_i (x_i, v_i), %	Абсолютная расширенная неопределенность, (при коэффициенте охвата $к$ = 2)* $U(\overline{w}_i, \overline{x}_i, \overline{v}_i)$, %
Водород	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	$0{,}235\ \overline{w}_i\ (\overline{x}_i, \overline{v}_i) + 0{,}0007$ $0{,}114\ \overline{w}_i\ (\overline{x}_i, \overline{v}_i) + 0{,}122$ $10{,}300 - 0{,}090\ \overline{w}_i\ (\overline{x}_i, \overline{v}_i)$
Метан	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	$0{,}300\ \overline{w}_i\ (\overline{x}_i, \overline{v}_i) + 0{,}0003$ $0{,}089\ \overline{w}_i\ (\overline{x}_i, \overline{v}_i) + 0{,}210$ $7{,}711 - 0{,}061\ \overline{w}_i\ (\overline{x}_i, \overline{v}_i)$
Этан, этилен	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	$0{,}274\ \overline{w}_i\ (\overline{x}_i, \overline{v}_i) + 0{,}0004$ $0{,}080\ \overline{w}_i\ (\overline{x}_i, \overline{v}_i) + 0{,}194$ $6{,}738 - 0{,}051\ \overline{w}_i\ (\overline{x}_i, \overline{v}_i)$
Пропан, пропилен, пропадиен	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	$0{,}234\ \overline{w}_i\ (\overline{x}_i, \overline{v}_i) + 0{,}0009$ $0{,}077\ \overline{w}_i\ (\overline{x}_i, \overline{v}_i) + 0{,}157$ $6{,}807 - 0{,}056\ \overline{w}_i\ (\overline{x}_i, \overline{v}_i)$
Бутаны, бутилены, бутадиены	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	$0{,}244\ \overline{w}_i\ (\overline{x}_i, \overline{v}_i) + 0{,}0008$ $0{,}089\ \overline{w}_i\ (\overline{x}_i, \overline{v}_i) + 0{,}155$ $7{,}595 - 0{,}060\ \overline{w}_i\ (\overline{x}_i, \overline{v}_i)$

Окончание таблицы 1

Наименование компонента	Диапазон измерения массовой (молярной, объемной) доли w_i (x_i, v_i), %	Абсолютная расширенная неопределенность, (при коэффициенте охвата $\kappa = 2$)* $U(\overline{w}_i, \overline{x}_i, \overline{v}_i)$, %
Пентаны, пентены	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 15,00 включ.	$0{,}252\ \overline{w}_i(\overline{x}_i, \overline{v}_i) + 0{,}0006$ $0{,}190\ \overline{w}_i(\overline{x}_i, \overline{v}_i) + 0{,}062$
Гексаны, C_{6+}	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 10,00 включ.	$0{,}278\ \overline{w}_i(\overline{x}_i, \overline{v}_i) + 0{,}0014$ $0{,}155\ \overline{w}_i(\overline{x}_i, \overline{v}_i) + 0{,}124$
Диоксид углерода	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	$0{,}305\ \overline{w}_i(\overline{x}_i, \overline{v}_i) + 0{,}0009$ $0{,}135\ \overline{w}_i(\overline{x}_i, \overline{v}_i) + 0{,}172$ $12{,}579 - 0{,}113\ \overline{w}_i(\overline{x}_i, \overline{v}_i)$
Оксид углерода	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ.	$0{,}266\ \overline{w}_i(\overline{x}_i, \overline{v}_i) + 0{,}0004$ $0{,}126\ \overline{w}_i(\overline{x}_i, \overline{v}_i) + 0{,}140$
Сероводород**	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	$0{,}326\ \overline{w}_i(\overline{x}_i, \overline{v}_i) + 0{,}0009$ $0{,}144\ \overline{w}_i(\overline{x}_i, \overline{v}_i) + 0{,}183$ $13{,}373 - 0{,}120\ \overline{w}_i(\overline{x}_i, \overline{v}_i)$
Кислород	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 15,00 включ.	$0{,}310\ \overline{w}_i(\overline{x}_i, \overline{v}_i) + 0{,}0009$ $0{,}158\ \overline{w}_i(\overline{x}_i, \overline{v}_i) + 0{,}153$
Азот	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	$0{,}261\ \overline{w}_i(\overline{x}_i, \overline{v}_i) + 0{,}0009$ $0{,}090\ \overline{w}_i(\overline{x}_i, \overline{v}_i) + 0{,}171$ $8{,}048 - 0{,}067\ \overline{w}_i(\overline{x}_i, \overline{v}_i)$
Гелий	От 0,01 до 0,10 включ.	$0{,}361\ \overline{w}_i(\overline{x}_i, \overline{v}_i) + 0{,}0006$

*Соответствует доверительным границам абсолютной погрешности при доверительной вероятности $P = 0{,}95$.
**Определение сероводорода на ДТП и микродетектор по теплопроводности.

4.2 Диапазоны измерений и значения абсолютной расширенной неопределенности измерений массовой $U(\overline{w}_i)$ и молярной $U(\overline{x}_i)$ доли индивидуальных серосодержащих компонентов в ГНГП при коэффициенте охвата κ, равном 2, приведены в таблице 2.

Таблица 2 — Значения расширенной неопределенности индивидуальных серосодержащих компонентов газанефтепереработки и газопереработки

Наименование компонента	Диапазон измерения массовой (молярной) доли w_i (x_i), %	Абсолютная расширенная неопределенность, (при коэффициенте охвата $\kappa = 2$)* $U(\overline{w}_i, \overline{x}_i)$, %
Сероводород**, карбонилсульфид	От 0,0002 до 0,0020 включ. Св. 0,0020 до 0,0200 включ. Св. 0,0200 до 0,0600 включ.	$0{,}3218\ \overline{w}_i(\overline{x}_i) + 0{,}0001$ $0{,}2963 + \overline{w}_i(\overline{x}_i)\ 0{,}0001$ $0{,}1831 + \overline{w}_i(\overline{x}_i)\ 0{,}0024$
Метилмеркаптан	От 0,0002 до 0,0040 включ. Св. 0,0040 до 0,0400 включ. Св. 0,0400 до 0,1000 включ.	$0{,}3177\ \overline{w}_i(\overline{x}_i)$ $0{,}2210\ \overline{w}_i(\overline{x}_i) + 0{,}0004$ $0{,}1120\ \overline{w}_i(\overline{x}_i) + 0{,}0048$
Этилмеркаптан	От 0,0002 до 0,0040 включ. Св. 0,0040 до 0,0400 включ. Св. 0,0400 до 0,1000 включ.	$0{,}3579\ \overline{w}_i(\overline{x}_i)$ $0{,}1839\ \overline{w}_i(\overline{x}_i) + 0{,}0007$ $0{,}1840 + \overline{w}_i(\overline{x}_i)\ 0{,}0007$
изо-Пропилмеркаптан, *н*-Пропилмеркаптан	От 0,0003 до 0,0050 включ. Св. 0,0050 до 0,0500 включ. Св. 0,0500 до 0,1200 включ.	$0{,}3267\ \overline{w}_i(\overline{x}_i)$ $0{,}1860\ \overline{w}_i(\overline{x}_i) + 0{,}0007$ $0{,}1682\ \overline{w}_i(\overline{x}_i) + 0{,}0017$

Окончание таблицы 2

Наименование компонента	Диапазон измерения массовой (молярной) доли w_i (x_i), %	Абсолютная расширенная неопределенность, (при коэффициенте охвата κ = 2)* $U(\overline{w}_i, \overline{x}_i)$, %
трет-Бутилмеркаптан, *н*-Бутилмеркаптан, *втор*-Бутилмеркаптан, *изо*-Бутилмеркаптан	От 0,0003 до 0,0060 включ. Св. 0,0060 до 0,0550 включ. Св. 0,0550 до 0,1400 включ.	0,3257 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$) 0,1863 + $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$) 0,0009 0,1064 + $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$) 0,0052
*Соответствует доверительным границам абсолютной погрешности при доверительной вероятности P = 0,95. **Определение сероводорода на ПФД.		

4.3 Компоненты, подлежащие определению, каждое предприятие устанавливает на основании имеющихся статистических данных или предварительного расширенного анализа.

5 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам и реактивам

5.1 Основные средства измерений

5.1.1 Хроматографы газовые лабораторные должны быть оснащены:

а) независимыми аналитическими линиями с комплектом детекторов. Комплект детекторов может состоять из одного ДТП (микродетектора по теплопроводности) или более в коррозионно-стойком исполнении, ПИД, а также из ПФД, ЭХД или других сероселективных детекторов (в том числе с линейной градуировочной характеристикой);

б) хроматографическими колонками (насадочными, микронасадочными и капиллярными), изготовленными из инертного материала по отношению к компонентам ГНГП, обеспечивающими удовлетворительное разделение компонентов анализируемой пробы при условиях выполнения измерений;

в) термостатом колонок, обеспечивающим программируемое регулирование скорости подъема температуры и/или поддержание заданной температуры во всем диапазоне рабочих температур;

г) системой захолаживания термостата любого типа (при необходимости);

д) программным обеспечением, выполняющим функции управления хроматографом и обработки хроматографических данных, предусматривающим автоматизированную и (или) ручную обработку хроматограмм, позволяющим получать графическое изображение хроматограммы, идентификацию пиков, определение площади хроматографического пика, расчет результатов анализа методом абсолютной градуировки, внутренней нормализации, а также представление и хранение данных;

е) дозирующими (предпочтительно обогреваемыми) устройствами автоматического или неавтоматического действия. Объем дозируемой пробы выбирают в зависимости от комплектации хроматографа и содержания компонентов в пробе газа;

ж) обогреваемым трубопроводом для подачи газовой пробы в кран-дозатор (при необходимости).

Примечание — Допускается вводить пробу ГНГП и СО в хроматограф шприцем, при этом хроматограф должен быть оснащен испарителем;

и) обогреваемым краном — переключателем обратной продувки (при необходимости) для обеспечения измерений суммы углеводородов C_{6+}.

5.2 Средства градуировки

Средствами градуировки являются СО состава ГНГП, обеспечивающие градуировку и проверку градуировки хроматографа в диапазоне молярной доли измеряемых компонентов в рабочих пробах или установленных нормативной документацией, с метрологическими характеристиками и требованиями по диапазону измерений, приведенными в таблицах А.1—А.5.

5.3 Вспомогательные средства измерений, устройства:

- барометр-анероид с диапазоном измерений от 80 до 106 кПа (от 600 до 800 мм рт. ст.), ценой деления 0,1 кПа и пределами допускаемой основной погрешности ±0,2 кПа;
- гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 20 % до 90 % и абсолютной погрешностью не более 7 %;
- термометр лабораторный с ценой деления 1,0 °С по ГОСТ 28498;

- расходомер [ротаметр поплавкового типа или электронный регулятор (измеритель) расхода газа];
- пикнометры стеклянные газовые по ГОСТ 22524 вместимостью 100 $см^3$;
- пробоотборник металлический или металлокомпозитный по ГОСТ 31370 или ГОСТ 14921—2018 (раздел 5). Выбор объема пробоотборника зависит от давления газа в системе и количества измеряемых показателей качества;
- пипетки стеклянные для отбора проб газа по ГОСТ 18954;
- пробоотборные пакеты ПП-1-5,0;
- РПС или регулятор давления с продувочным вентилем для регулировки потока газовой пробы из баллона или пробоотборника под давлением не выше 10 МПа;
- редуктор по ГОСТ 13861 или регулятор давления баллонный;
- кожух обогреваемый для пробоотборников или газовых баллонов;
- шприц газовый с фторопластовым поршнем вместимостью от 0,25 до 1 $см^3$;
- шприц газонепроницаемый из стекла или политетрафторэтилена вместимостью от 50 до 100 $см^3$;
- склянка СН-1—100 или СН-1—200 по ГОСТ 25336.

5.4 Реактивы и материалы:

- гелий газообразный (сжатый) с содержанием основного вещества не менее 99,995 %;
- азот особой чистоты или повышенной чистоты по ГОСТ 9293. Допускается использовать генератор азота для хроматографов;
- аргон газообразный высокой чистоты по ГОСТ 10157;
- водород, марка А по ГОСТ 3022. Допускается использовать генератор водорода, обеспечивающий получение водорода для питания хроматографов с пламенным детектором;
- воздух сжатый, класс 1 по ГОСТ 17433. Допускается использовать компрессор любого типа, обеспечивающий получение сжатого воздуха для питания хроматографов с пламенным детектором;
- калия гидроксид, ч.;
- аскарит;
- натронная известь;
- кальций хлористый обезвоженный, ч.

Примечания

1 Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств аналогичного назначения, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным, а также материалов, обеспечивающих нормативы точности при проведении измерений.

2 Все газовые линии, а также все части основного и вспомогательного оборудования, контактирующие с компонентами ГНГП, должны быть изготовлены из коррозионно-стойких, инертных по отношению к компонентам газа материалов.

3 СИ, применяемые для измерения компонентного состава ГНГП, должны соответствовать требованиям нормативных правовых актов, законов стран — участников Соглашения [2].

6 Метод измерений

Измерение содержания компонентов в пробе ГНГП выполняют газохроматографическим методом, основанным на разделении компонентов в газоадсорбционном и/или газожидкостном вариантах хроматографии.

Обработку выходной хроматографической информации проводят методами:

- внутренней нормализации с применением массовых (молярных, объемных) поправочных коэффициентов относительно *н*-Бутана;
- абсолютной градуировки с использованием коэффициентов, полученных в результате градуировки в единицах молярной доли. Полученные значения на всех аналитических линиях нормализуют на 100 %.

Молярная доля компонента, составляющая более 70 %, может быть вычислена как разность между 100 % и суммой значений молярной доли всех остальных компонентов ГНГП (измеренных методом абсолютной градуировки, включая серосодержащие компоненты, измеренные на ПФД или другим сероселективным детектором, и неизмеряемые компоненты, значение молярной доли которых измерено другим способом и принято как условно-постоянное).

Молярную долю компонентов ГНГП допускается измерять косвенным методом путем сравнения площади пика определяемого компонента с площадью пика компонента СО, выбранного в качестве

компонента сравнения, с применением соответствующего относительного коэффициента чувствительности, скорректированного относительно коэффициента чувствительности компонента сравнения.

При использовании обогреваемого крана-переключателя обратной продувки углеводороды C_{6+} рассматривают как единый псевдокомпонент и его массовую (молярную, объемную) долю вычисляют с использованием относительного поправочного коэффициента для *н*-Гексана методом внутренней нормализации или методом абсолютной градуировки в единицах молярной доли с использованием градуировочного коэффициента, установленного для *н*-Гексана.

7 Требования к обеспечению безопасности выполняемых работ и охраны окружающей среды

7.1 СИ следует использовать в соответствии с требованиями эксплуатационной документации по безопасности их применения.

7.2 При работе с газами и газовыми смесями в баллонах под давлением следует руководствоваться нормативными правовыми актами стран — участников Соглашения [2].

7.3 Помещение лаборатории, в котором проводят работы с ГНГП, должно быть оснащено приточно-вытяжной вентиляцией в соответствии с требованиями ГОСТ 12.4.021.

7.4 При выполнении измерений следует соблюдать требования безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.004 и ГОСТ 12.1.018.

7.5 По токсикологическим характеристикам компоненты, входящие в состав ГНГП, согласно ГОСТ 12.1.007 относятся к веществам II, III, IV классов опасности. Содержание химических веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать санитарно-гигиенических нормативов для химических веществ, установленных в ГОСТ 12.1.005 или указанных в нормативных правовых актах стран — участников Соглашения [2].

7.6 При выполнении измерений на хроматографах следует соблюдать требования по электробезопасности в соответствии ГОСТ 12.1.030 и ГОСТ IEC 61010-1.

7.7 Места проведения работ должны быть оборудованы первичными средствами пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

7.8 При проведении работ с ГНГП должны быть выполнены общие требования охраны окружающей среды (см. [3]).

7.9 Общие правила по пожаровзрывобезопасности, меры предупреждения, средства защиты работающих от воздействия ГНГП, требования к их личной гигиене, оборудованию и к помещениям регламентированы системой стандартов безопасности труда, утвержденных в установленном порядке.

Примечание — Работы с ГНГП должны соответствовать требованиям безопасности, действующим на конкретном предприятии.

8 Требования к квалификации исполнителей

К выполнению измерений и обработке результатов допускаются лица, ознакомившиеся с руководством по эксплуатации применяемых СИ и с настоящим стандартом, владеющие техникой хроматографического анализа и процедурами обработки результатов.

9 Требования к условиям выполнения измерений

9.1 Общие условия выполнения измерений

9.1.1 При выполнении хроматографических измерений соблюдают условия, указанные в руководстве по эксплуатации хроматографа, вспомогательных СИ и применяемых СО.

9.1.2 Основные и вспомогательные СИ используют в соответствии с требованиями руководства по эксплуатации и безопасности их применения.

9.1.3 Диапазоны измерений применяемых вспомогательных СИ (термометра, барометра, гигрометра) должны соответствовать диапазонам измерений контролируемых параметров.

9.2 Условия выполнения хроматографического анализа

9.2.1 При выполнении измерений допускается использовать аналитические системы, обеспечивающие соблюдение требований 5.1.

9.2.2 Применяемая аналитическая система должна обеспечить необходимую степень разделения основных компонентов ГНГП. При настройке хроматографа в соответствии с конкретной измерительной задачей с целью обеспечения измерений содержания индивидуально определяемых компонентов проверяют норматив на приемлемое разрешение для двух соседних пиков.

Значение норматива для компонентов с близкими значениями времени удерживания устанавливают в ходе пусконаладочных работ на месте эксплуатации хроматографа или при внедрении методики измерений и контролируют при проведении работ в соответствии с планом внутреннего лабораторного контроля. За норматив на приемлемое разрешение двух соседних пиков принимают разрешение, при котором высота точки пересечения двух пиков не превышает 1/3 высоты минимального из неразделенных пиков.

9.2.3 Применяемая аналитическая система для измерения серосодержащих компонентов должна обеспечить разделение серосодержащих компонентов и их отделение от углеводородных компонентов.

9.2.4 В таблицах Б.1—Б.3 приведены примеры аналитических систем и рекомендуемые условия проведения измерений компонентного состава ГНГП.

Допускается выполнять измерения при других условиях с использованием других колонок. В зависимости от применяемой аналитической системы условия измерений оптимизируют с целью обеспечения разделения компонентов не хуже, чем на типовых хроматограммах, приведенных в приложении Б, удовлетворяющих условию 9.2.2.

Примечание — Хроматографическая колонка может входить в комплект поставки и устанавливаться непосредственно в хроматограф на предприятии-изготовителе или может быть подготовлена согласно приложению В. Замену хроматографической колонки проводят в соответствии с рекомендациями, указанными в руководстве по эксплуатации хроматографа.

10 Отбор и хранение проб

10.1 Пробы ГНГП отбирают из движущегося потока газа и хранят с учетом требований ГОСТ 31370.

10.2 Отбор проб проводят в специальных пробоотборных узлах (точках отбора), обеспечивающих представительный отбор пробы газа.

10.3 Пробы ГНГП отбирают в пробоотборники, изготовленные из металлокомпозитных материалов, нержавеющей стали, алюминия или других материалов. Материалы пробоотборника должны быть инертны к компонентам пробы и обеспечивать сохранность состава пробы от момента отбора пробы до момента выполнения анализа.

Пробы ГНГП отбирают в двухвентильные пробоотборники типа ПГО без сливной трубки в выходном штуцере или пробоотборники типа ПУ по ГОСТ 14921—2018 (подраздел 5.1), БДП, БМК или другие пробоотборники, в том числе одновентильные, рассчитанные на рабочее давление ГНГП в месте отбора проб.

10.4 При давлении газа в системе, близком к атмосферному, допускается отбирать пробы в вакуумированные пробоотборники или стеклянные газовые пипетки в соответствии с ГОСТ 31370, а также в пробоотборные пакеты.

Примечание — Отбор проб в резиновые камеры допускается для проб, не включающих углеводороды C_{6+} и серосодержащие компоненты. Ввиду ограниченного времени хранения пробы (не более 30 мин после отбора) за результат измерения принимают значение единичного определения без проверки приемлемости по 13.6 и не проводят оценку неопределенности. При этом единичное измерение должно быть проведено с соблюдением всех требований настоящего стандарта и качества отбора анализируемого образца в применяемое оборудование.

10.5 Допускается для отбора проб ГНГП применять поршневые пробоотборники постоянного давления. При использовании пробоотборника поршневого типа (постоянного давления/переменного объема) отбор пробы осуществляют в соответствии с его инструкцией по эксплуатации. Вид рабочего инертного газа выбирают в зависимости от состава определяемого ГНГП и учитывают при проведении измерений.

10.6 Пробу маркируют, указывают место, время и условия отбора (температуру и давление при необходимости).

10.7 Измерение (анализ) отобранной пробы ГНГП следует проводить не позднее чем через 24 ч после его отбора. При невозможности выполнения этого условия время анализа указывают в протоколе испытания.

10.8 При отборе пробы при температуре ниже 0 °С пробоотборник или баллон с пробой перед выполнением измерений выдерживают при комнатной температуре не менее 1 ч.

10.9 В протоколе испытаний указывают тип пробоотборника.

Примечание — Для измерения содержания гелия и водорода рекомендуется применять пробоотборники по 10.3 или 10.5.

11 Подготовка к выполнению измерений

11.1 Подготовка хроматографической колонки

11.1.1 Подготовка насадочных колонок

Подготовку, установку и кондиционирование насадочных хроматографических колонок выполняют согласно руководству по эксплуатации хроматографа, паспорту на колонку и по приложению В.

11.1.2 Подготовка капиллярных хроматографических колонок

Установку и кондиционирование капиллярных колонок выполняют согласно рекомендациям, приведенным в инструкции по работе с колонкой.

11.1.3 Регенерация хроматографических колонок

Регенерацию хроматографической колонки проводят, если при эксплуатации прибора превышен уровень шумов нулевой линии или изменились характеристики удерживания компонентов, установленные программой сбора и обработки хроматографических данных. Регенерацию колонок проводят в условиях, аналогичных кондиционированию, или согласно инструкции по работе с колонкой.

11.2 Подготовка хроматографа

Подключение хроматографа к сети, проверку на герметичность и вывод на режим выполняют согласно руководству по эксплуатации хроматографа (см. раздел 9).

11.3 Ввод стандартного образца и газа нефтепереработки и газопереработки

С целью ограничения и регулирования потока перед выполнением измерений на баллон или пробоотборник устанавливают РПС путем присоединения гайки РПС к вентилю и подключают к входу кран-дозатора, а к выходу подсоединяют барботер (склянку или подобную емкость), на треть объема заполненный поглотительным раствором гидроксида калия с массовой долей от 2 % до 5 % (для проб ГНГП, содержащих сероводород) или водой. Выход барботера или выход кран-дозатора без барботера соединяют со сбросной линией. Устанавливают кран-дозатор в положение «отбор». Открывают вентиль баллона или пробоотборника с измеряемым образцом и продувают дозирующую систему через кран-дозатор в течение от 2 до 3 мин с расходом от 20 до 30 $см^3$/мин (требуемый расход газа устанавливают с помощью расходомера на выходе из кран-дозатора). Объем градуировочного газа или ГНГП должен быть не менее 20-кратного объема дозирующих петель и подводящих газовых линий во избежание эффекта памяти аналитической системы или попадания воздуха в систему.

После продувки дозирующей системы вентиль баллона или пробоотборника закрывают, выравнивают давление газа в петле кран-дозатора до атмосферного (определяют по прекращению выделения пузырьков) и переводят кран-дозатор в положение «анализ». Барботер отсоединяют, чтобы поглотительный раствор не попал в хроматограф.

11.4 Градуировка хроматографа

При измерении содержания компонентов ГНГП методом абсолютной градуировки используют СО, соответствующие требованиям приложения А.

Ввод СО осуществляют по 11.3.

11.4.1 Определение градуировочных характеристик хроматографа при измерении углеводородных и неуглеводородных компонентов ГНГП

Градуировку хроматографа проводят на основании измерения двух и более СО с молярной долей компонентов, соответствующей допускаемым значениям таблицы А.3, при условиях, рекомендованных в таблицах Б.1 и Б.2.

Для каждого *i*-го компонента *j*-го СО и объема пробы (градуировочного уровня *k*) получают три воспроизводимых по площади последовательных определения, удовлетворяющих следующему условию:

$$\frac{A_{ijk}^{r\max} - A_{ijk}^{r\min}}{\overline{A}_{ijk}^{r}} \le R_{Aijk}, \quad (1)$$

где $A_{ijk}^{r\max}$, $A_{ijk}^{r\min}$ и $\overline{A}_{ijk}^{r}$ — максимальное, минимальное и среднее значения площадей пиков, соответственно, ед. площади;

R_{Aijk} — показатель приемлемости, вычисляемый по формуле

$$R_{Aijk} = \frac{3{,}31 \cdot \delta_{r_i}}{x_{ij}^{r}}, \quad (2)$$

где 3,31 — значение коэффициента критического диапазона для трех измерений при доверительной вероятности P = 0,95 [4];

δ_{r_i} — показатель повторяемости в виде СКО для данного диапазона измерений, вычисляемый по формуле

$$\delta_{r_i} = \frac{r_i}{2{,}77}, \quad (3)$$

где r_i — предел повторяемости, вычисляемый по формулам, приведенным в таблице 4 для молярной доли x_{ij}^{r} i-го компонента j-го СО;

2,77 — коэффициент критического диапазона для двух измерений [4].

Среднее значение площади вычисляют по формуле

$$\overline{A}_{ijk}^{r} = \frac{\sum_{i=1}^{3} A_{ijk}^{r}}{3}, \quad (4)$$

где A_{ijk}^{r} — площадь пика i-го компонента j-го СО, ед. площади.

Если по результатам трех измерений не получен результат, удовлетворяющий требованиям норматива R_{Aijk}, проводят дополнительные измерения (не более трех) и вычисляют размах выходных сигналов по результатам трех последовательно полученных значений.

Расчет градуировочных коэффициентов K_i^{r} для каждого i-го компонента проводят по формуле

$$K_i^{r} = \frac{\sum_{i=1}^{n}\left(V_{ijk}^{r} \cdot \overline{A}_{ijk}^{r} \cdot x_{ij}^{r}\right)}{\sum_{i=1}^{n}\left(\overline{A}_{ijk}^{r}\right)^2}, \quad (5)$$

где V_{ijk}^{r} — объем вводимой пробы i-го компонента j-го СО, см^3;

n — число градуировочных уровней.

11.4.2 Градуировка хроматографа по одной точке допускается при условии проверки и подтверждения линейности детектора, а также выполнения требований таблиц А.1—А.3. Градуировочный коэффициент вычисляют по формуле

$$K_i^{r} = \frac{x_i^{r}}{\overline{A}_i^{r}}, \quad (6)$$

где $\overline{A}_i^{r}$ — среднее значение площади i-го компонента в СО, ед. площади. Проверку приемлемости полученных площадей проводят по формулам (1)—(3). Предел повторяемости r_i вычисляют по формулам, приведенным в таблице 4, для молярной доли x_i^{r} i-го компонента СО.

Примечания

1 Проверку и подтверждение линейности детектора осуществляет организация — изготовитель хроматографа при первичной настройке хроматографа или при проведении пусконаладочных работ.

2 При определении серосодержащих соединений с применением линейного детектора выполняют требования таблиц А.4, А.5. Предел повторяемости r_i вычисляют по формулам, приведенным в таблице 5 для молярной (массовой) доли i-го компонента СО.

11.4.3 Градуировочную зависимость проверяют в день проведения измерений перед их периодическим выполнением или в начале проведения серии измерений, но не реже одного раза в месяц при непрерывной работе хроматографа. Измеряют молярную долю компонента (одного градуировочного уровня) одного и более СО (см. 13.3.2—13.3.4).

Полученное значение молярной доли компонента не должно отличаться от аттестованного значения на величину, превышающую значение расширенной неопределенности, вычисляемой по формулам, приведенным в таблице 1. При получении значений за пределами установленной точности выясняют причины неудовлетворительных результатов и предпринимают мероприятия по их устранению.

Примечание — При подтверждении стабильности градуировочных коэффициентов хроматографа по 15.1 может быть принято решение об изменении периодичности проверки градуировочной зависимости прибора и количества СО (но не реже одного раза в квартал).

11.4.4 Градуировка хроматографа с ПФД при измерении серосодержащих компонентов ГНГП

Градуировочные характеристики хроматографа получают на основании измерения не менее двух СО, массовая или молярная доля компонентов в которых между собой отличается не более, чем в 10 раз, при условиях, рекомендованных в таблице Б.3.

Для каждого i-го компонента j-го СО и объема пробы (градуировочного уровня k) получают три воспроизводимых по площади последовательных определения. Градуировочный график должен содержать не менее четырех экспериментально полученных точек (градуировочных уровней n) для различных масс каждого серосодержащего компонента двух СО и более.

Проверку приемлемости полученных площадей проводят по формулам (1)—(3). Предел повторяемости r_i вычисляют по формулам, приведенным в таблице 5, для массовой (молярной) доли i-го компонента j-го СО.

Массу i-го серосодержащего компонента во введенном объеме j-го СО m^{Γ}_{ijk}, нг, вычисляют по формулам:

$$m^{\Gamma}_{ijk} = 10^4 \cdot w^{\Gamma}_{ij} \cdot V^{\Gamma}_{ijk} \cdot \rho^{\Gamma}_{j}; \quad (7)$$

$$m^{\Gamma}_{ijk} = 10^4 \cdot x^{\Gamma}_{ij} \cdot V^{\Gamma}_{ijk} \cdot \rho^{\Gamma}_{ij}, \quad (8)$$

где w^{Γ}_{ij} — массовая доля серосодержащего компонента в СО, %;

x^{Γ}_{ij} — молярная доля серосодержащего компонента в СО, %;

V^{Γ}_{ijk} — объем СО, введенный в хроматограф, см^3;

ρ^{Γ}_{j} — плотность СО, кг/м^3, вычисляют по ГОСТ 31369 на основе данных о компонентном составе по паспорту СО (при стандартных условиях). Допускается в качестве плотности принимать плотность газа-разбавителя (матрицы);

ρ^{Γ}_{ij} — плотность i-го серосодержащего компонента в СО, кг/м^3.

По полученным данным строят градуировочную зависимость логарифма среднего арифметического значения площади пика серосодержащего компонента $\lg(\overline{A}^{\Gamma}_{ijk})$ от логарифма массы серосодержащего компонента $\lg\left(m^{\Gamma}_{ijk}\right)$, введенной в хроматограф.

Примечание — При выполнении измерений необходимо контролировать, чтобы детектор не был перегружен большим количеством серосодержащих компонентов, о чем может свидетельствовать появление на хро-

матограмме пиков неправильной формы или зашкаленных («срезанных»). В этом случае необходимо уменьшить объем вводимой пробы или использовать градуировочные образцы с меньшим содержанием серосодержащего компонента.

Зависимость отклика ПФД от количества вещества имеет нелинейный характер, градуировочную характеристику строят в логарифмических осях, определяя для каждого *i*-го компонента градуировочные коэффициенты $K1_i$ и $K0_i$.

Формула зависимости имеет следующий вид:

$$\lg(m_i^{\Gamma}) = K1_i \lg(A_i^{\Gamma}) + K0_i. \quad (9)$$

Значение коэффициента $K1_i$ вычисляют по формуле

$$K1_i = \frac{\sum_{k=1}^{n}\left[\lg(\overline{A}_{ijk}^{\Gamma}) - \lg^{cp}(A_{ijk}^{\Gamma}) \cdot \lg(m_{ijk}^{\Gamma})\right]}{\sum_{k=1}^{n}\left(\lg(\overline{A}_{ijk}^{\Gamma}) - \lg^{cp}(A_{ijk}^{\Gamma})\right)^2}, \quad (10)$$

где $\lg^{cp}\left(A_{ijk}^{\Gamma}\right)$ — среднее арифметическое значение десятичных логарифмов площадей пиков *i*-го компонента всех градуировочных уровней всех СО, вычисляемое по формуле

$$\lg^{cp}(A_{ijk}^{\Gamma}) = \frac{\sum_{k=1}^{n}\left[\lg(\overline{A}_{ijk}^{\Gamma})\right]}{n}. \quad (11)$$

Значение коэффициента $K0_i$ вычисляют по формуле

$$K0_i = \lg^{cp}\left(m_{ijk}^{\Gamma}\right) - K1_i \cdot \lg^{cp}\left(A_{ijk}^{\Gamma}\right), \quad (12)$$

где $\lg^{cp}\left(m_{ijk}^{\Gamma}\right)$ — среднее арифметическое значение десятичных логарифмов массы *i*-го компонента всех градуировочных уровней всех СО, вычисляемое по формуле

$$\lg^{cp}(m_{ijk}^{\Gamma}) = \frac{\sum_{k=1}^{n}\left[\lg(m_{ijk}^{\Gamma})\right]}{n}. \quad (13)$$

Градуировочную зависимость проверяют по окончании построения градуировочного графика и в начале проведения серии измерений, но не реже одного раза в 10 дней, измеряя массовую или молярную долю серосодержащего компонента в СО по 13.4. Полученное при этом значение массовой (молярной) доли серосодержащих компонентов не должно отличаться от аттестованного значения на величину, превышающую значение расширенной неопределенности, вычисляемой по формулам, приведенным в таблице 2. При получении результата за пределами установленной точности выясняют причины неудовлетворительных результатов и проводят процедуры по 11.4.4.

Примечание — При подтверждении стабильности градуировочных характеристик хроматографа по 15.1 может быть принято решение об изменении периодичности проверки градуировочной зависимости прибора и количества СО (но не реже одного раза в месяц).

12 Проведение измерений

12.1 Включают хроматограф согласно прилагаемой к нему инструкции и устанавливают заданный режим выполнения измерений.

12.2 Перед выполнением измерений рекомендуется проводить контрольное («холостое») измерение при соблюдении условий измерений согласно приложению Б. Данная процедура позволит получить информацию о работе оборудования, проконтролировать возможное наличие (накопление) в аналитической системе остаточных нелетучих компонентов от предыдущих проб или из газа-носителя,

минимизировать дрейф сигнала детектора вследствие программирования температуры колонки в ходе анализа.

12.3 После стабилизации нулевой линии приступают к выполнению измерений.

12.4 Измерения и градуировку хроматографа следует проводить при одинаковых условиях.

12.5 Ввод пробы ГНГП в хроматограф проводят по 11.3.

Примечания

1 Газы деструктивных процессов нефтепереработки и газопереработки, а также газы прямой гонки могут содержать в своем составе тяжелые углеводороды, которые при отборе в пробоотборник могут конденсироваться и оседать на его поверхности в виде жидкой фазы, поэтому необходимо их перевести в газообразное состояние. Для этого пробоотборник с пробой нагревают в термостатируемой водяной бане или обогреваемом кожухе для пробоотборников до температуры газов в точке отбора газопровода от 30 до 40 мин. Пробу газа вводят в хроматограф через обогреваемый трубопровод для подачи газовой пробы в кран-дозатор.

2 При выполнении измерений с использованием пробоотборника поршневого типа (постоянного давления/переменного объема) ввод пробы осуществляют в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

13 Обработка результатов измерений

13.1 Первичную обработку результатов хроматографических измерений компонентов в пробе ГНГП осуществляют с помощью программного обеспечения.

13.2 Идентификацию компонентов анализируемого образца ГНГП проводят, сравнивая хроматограмму с полученными при идентичных условиях измерений хроматограммами СО, чистых компонентов или с типовыми хроматограммами, приведенными на рисунках Б.1—Б.11.

13.3 Количественный состав анализируемой пробы ГНГП вычисляют методами:

- внутренней нормализации, основанном на определении соотношения площадей компонентов с применением относительных массовых, объемных или молярных поправочных коэффициентов;
- абсолютной градуировки, базирующимся на предварительно установленной зависимости сигнала детектора от содержания компонента в пробе с последующей нормализацией полученных данных.

Примечание — Нормализацию результатов измерения, полученных методом абсолютной градуировки, проводят при измерении содержания всех компонентов пробы.

13.3.1 При обработке хроматографической информации методом внутренней нормализации с использованием массовых, объемных или молярных поправочных коэффициентов в качестве определяющего параметра используют приведенную площадь пика компонента, принимая сумму приведенных площадей пиков всех измеряемых компонентов на всех аналитических линиях за 100 %. Приведенную площадь пика *i*-го компонента находят, вводя соответствующий поправочный коэффициент, на который умножают определенное по хроматограмме значение площади пика *i*-го компонента.

Приведенные площади пиков компонентов на хроматограмме, полученной на колонке с молекулярным ситом (цеолитом), умножают на коэффициент *B*, учитывающий различие условий измерений и количество введенной пробы на других используемых колонках.

Коэффициент *B* вычисляют по формулам:

$$B = \frac{k_{w\mathrm{CH_4}} \cdot A_{\mathrm{CH_4}}}{k^{\mathrm{M}}_{w\mathrm{CH_4}} \cdot A^{\mathrm{M}}_{\mathrm{CH_4}}},\ B = \frac{k_{v\mathrm{CH_4}} \cdot A_{\mathrm{CH_4}}}{k^{\mathrm{M}}_{v\mathrm{CH_4}} \cdot A^{\mathrm{M}}_{\mathrm{CH_4}}},\ B = \frac{k_{x\mathrm{CH_4}} \cdot A_{\mathrm{CH_4}}}{k^{\mathrm{M}}_{x\mathrm{CH_4}} \cdot A^{\mathrm{M}}_{\mathrm{CH_4}}}, \quad (14)$$

где $k_{w\mathrm{CH_4}}$, $k_{v\mathrm{CH_4}}$, $k_{x\mathrm{CH_4}}$ и $k^{\mathrm{M}}_{w\mathrm{CH_4}}$, $k^{\mathrm{M}}_{v\mathrm{CH_4}}$, $k^{\mathrm{M}}_{x\mathrm{CH_4}}$ — значение массового, объемного и молярного относительного поправочного коэффициента к площади пика метана для применяемого детектора и значение массового, объемного и молярного относительного поправочного коэффициента к площади пика метана для колонки с молекулярными ситами, приведенное в таблице 3;

$A_{\mathrm{CH_4}}$ — площадь пика метана, полученная на основной колонке, ед. площади;

$A^{\mathrm{M}}_{\mathrm{CH_4}}$ — площадь пика метана, полученная на колонке с молекулярными ситами.

Значение массовой w_i, объемной v_i или молярной x_i доли i-го компонента, %, вычисляют по формулам:

$$w_i = \frac{k_{w_i} \cdot A_i}{\sum_{i=1}^{N} k_{w_i} \cdot A_i} \cdot 100; \quad (15)$$

$$v_i = \frac{k_{v_i} \cdot A_i}{\sum_{i=1}^{N} k_{v_i} \cdot A_i} \cdot 100; \quad (16)$$

$$x_i = \frac{k_{x_i} \cdot A_i}{\sum_{i=1}^{N} k_{x_i} \cdot A_i} \cdot 100, \quad (17)$$

где A_i — значение площади пика i-го компонента в пробе ГНГП, ед. площади;

$\sum_{i=1}^{N} k_{w_i} \cdot A_i$, $\sum_{i=1}^{N} k_{v_i} \cdot A_i$, $\sum_{i=1}^{N} k_{x_i} \cdot A_i$ — сумма приведенных площадей пиков компонентов ГНГП на всех аналитических линиях с учетом коэффициента B для колонок с молекулярными ситами, ед. площади. Площадь пика метана на колонках с молекулярными ситами не учитывают;

N — количество компонентов ГНГП.

Наличие на хроматограмме, полученной на колонке с цеолитом, пика кислорода может свидетельствовать о внесении в пробу газа атмосферного воздуха (при отборе пробы или при ее введении в хроматограф шприцем). Во избежание ошибки при количественном определении состава газа допускается вводить поправку к площади пика азота. В этом случае истинную приведенную площадь пика азота $k_{w\mathrm{N_2}} \cdot A_{\mathrm{N_2}}$, $k_{v\mathrm{N_2}} \cdot A_{\mathrm{N_2}}$ или $k_{x\mathrm{N_2}} \cdot A_{\mathrm{N_2}}$ вычисляют по формулам:

$$k_{w\mathrm{N_2}} \cdot A_{\mathrm{N_2}} = k_{w\mathrm{N_2}} \cdot A^{\mathrm{M}}_{\mathrm{N_2}} - 3{,}2 k_{w\mathrm{O_2}} \cdot A_{\mathrm{O_2}}; \quad (18)$$

$$k_{v\mathrm{N_2}} \cdot A_{\mathrm{N_2}} = k_{v\mathrm{N_2}} \cdot A^{\mathrm{M}}_{\mathrm{N_2}} - 3{,}2 k_{v\mathrm{O_2}} \cdot A_{\mathrm{O_2}}; \quad (19)$$

$$k_{x\mathrm{N_2}} \cdot A_{\mathrm{N_2}} = k_{x\mathrm{N_2}} \cdot A^{\mathrm{M}}_{\mathrm{N_2}} - 3{,}2 k_{x\mathrm{O_2}} \cdot A_{\mathrm{O_2}}, \quad (20)$$

где $A^{\mathrm{M}}_{\mathrm{N_2}}$ и $A_{\mathrm{O_2}}$ — площади пиков азота и кислорода соответственно на хроматограмме, полученной на колонке с цеолитом, ед. площади;

3,2 — коэффициент, учитывающий соотношение содержания азота и кислорода в составе атмосферного воздуха (рассчитан по справочным данным). Допускается значение коэффициента получать делением приведенной площади пика азота на приведенную площадь пика кислорода при измерении атмосферного воздуха в день проведения измерений.

При необходимости учета неизмеряемых компонентов или компонентов, значение массовой (объемной или молярной) доли которых принято как условно-постоянное (см. таблицы 1, 2) и составляет более 0,01 %, значение массовой w_i, (объемной v_i или молярной x_i) доли i-го компонента, %, вычисляют по формулам:

$$w_i = \frac{k_{w_i} \cdot A_i}{\sum_{i=1}^{N} (k_{w_i} \cdot A_i)} \cdot \left(100 - \sum_{i=1}^{N} w^*\right); \quad (21)$$

$$v_i = \frac{k_{v_i} \cdot A_i}{\sum_{i=1}^{N} (k_{v_i} \cdot A_i)} \cdot (100 - \sum_{i=1}^{N} v^*); \quad (22)$$

$$x_i = \frac{k_{x_i} \cdot A_i}{\sum_{i=1}^{N} (k_{x_i} \cdot A_i)} \cdot (100 - \sum_{i=1}^{N} x^*), \quad (23)$$

где w^* (v^*, x^*) — массовая (объемная, молярная) доля, %, неизмеряемого компонента или компонента, значение массовой (объемной, молярной) доли которого принято как условно-постоянное по таблицам 1, 2.

Примечание — Измерение молярной доли гелия осуществляют методом абсолютной градуировки и учитывают при нормализации компонентов ГНГП.

Значения поправочных коэффициентов для компонентов ГНГП, установленные теоретически и/или экспериментально относительно *н*-Бутана, приведены в таблице 3.

Таблица 3 — Значения массовых, объемных и молярных поправочных коэффициентов для ДТП и ПИД, газноситель (гелий) (см. [5])

Наименование компонента	ПИД		ДТП		
	Массовый	Объемный	Массовый	Молярный	Объемный
Метан	1,10	3,98	0,66	2,36	2,39
Диоксид углерода	—		1,34	2,02	1,77
Этен	0,97	2,00	0,86	1,77	1,78
Этан	1,03	2,00	0,87	1,66	1,68
Сероводород	—		1,31	4,48	2,23
Пропен	0,97	1,32	0,96	1,35	1,32
Пропан	1,01	1,33	1,00	1,31	1,32
Пропадиен	0,92	1,32	1,12	—	1,63
Изобутан (2-Метилпропан)	1,00	1,00	1,04	1,03	1,04
Бутен-1 (Метилпропен-1)	0,97	1,00	1,02	1,05	1,06
Изобутен (2-Метилпропен-1)	0,97	1,00	1,02	1,03	1,06
Бутадиен-1,3	0,93	1,00	0,99	1,09	1,06
н-Бутан	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
транс-Бутен-2	0,97	1,00	0,97	1,00	1,00
цис-Бутен-2	0,97	1,00	0,95	0,98	0,98
Неопентан (2,2-диметилпропан)	0,99	0,80	1,06	0,83	0,85
Пентен-1	0,97	0,80	1,04	0,86	0,86
н-Пентан	0,99	0,80	1,01	0,81	0,81
транс-Пентен-2	0,97	0,80	0,99	0,81	0,82
цис-Пентен-2	0,97	0,80	1,04	0,86	0,86
2-Метилбутен-2	0,97	0,80	1,04	0,86	0,86

Окончание таблицы 3

Наименование компонента	ПИД		ДТП		
	Массовый	Объемный	Массовый	Молярный	Объемный
2,2-Диметилбутан	0,99	0,67	1,09	0,70	0,70
2,3-Диметилбутан	0,99	0,67	1,09	0,70	0,70
2-Метилпентан	0,99	0,67	1,07	0,71	0,71
3-Метилпентан	0,99	0,67	1,06	0,72	0,72
н-Гексан	0,99	0,67	1,03	0,70	0,69
C_{6+}	0,99	0,67	1,03	0,70	0,69
Водород	—		2,02	58,6	58,58
Кислород	—		1,18	2,12	2,14
Азот	—		0,98	2,02	2,03
Оксид углерода	—		0,98	1,77	2,03

Примечания

1 Указанные значения коэффициентов рекомендуется уточнять, используя СО, при этом расхождение между значениями относительного поправочного коэффициента, указанного в таблице 3 и вычисленного на основе СО, не должно быть более 0,10. Алгоритм определения значений относительных поправочных коэффициентов с использованием СО приведен в приложении Г.

2 Для углеводородов C_7 и выше применяют поправочный коэффициент *н*-Гексана относительно *н*-Бутана.

3 Для неидентифицированных компонентов ГНГП или компонентов, не указанных в таблице 3, используют относительные поправочные коэффициенты компонента, ближайшего по времени выхода на хроматограмме.

13.3.2 При обработке хроматографической информации методом абсолютной градуировки ненормализованное значение молярной доли *i*-го компонента x_i', %, вычисляют по формуле

$$x_i' = \frac{K_i^{\text{г}} \cdot A_i}{V}, \tag{24}$$

где $K_i^{\text{г}}$ — градуировочный коэффициент *i*-го компонента, определенный по формуле (5);

V — объем введенной пробы ГНГП, $см^3$.

При проведении градуировки хроматографа по одной точке ненормализованное значение молярной доли *i*-го компонента x_i', %, вычисляют по формуле

$$x_i' = K_i^{\text{г}} \cdot A_i, \tag{25}$$

где $K_i^{\text{г}}$ — градуировочный коэффициент, определенный по формуле (6).

Сумма измеренных ненормализованных значений молярной доли компонентов не должна отличаться более чем на 2 % от 100 % при учете всех компонентов с молярной долей более 0,01 %. При нормализации молярную долю x_i, %, вычисляют по формуле

$$x_i = \frac{x_i'}{\sum\limits_{i=1}^{N} x_i'} \cdot 100. \tag{26}$$

Если данное требование не соблюдается, выясняют причины неудовлетворительных результатов, проводят мероприятия по их устранению, а также проверку градуировочных коэффициентов по 11.4.3.

При получении суммы ненормализованных значений молярной доли компонентов менее 98 % (после устранения причины неудовлетворительных результатов) рекомендуется провести расширенный анализ компонентного состава ГНГП для определения молярной доли компонентов, не включенных в таблицы 1 и 2, при этом значение молярной доли данных компонентов (при дальнейшем подтверждении статистических данных) принимают как условно-постоянное значение x^*, %.

13.3.3 Молярную долю основного компонента x, %, при его содержании в пробе газа более 70 % вычисляют как разность между 100 % и суммой молярных долей всех компонентов по формуле

$$x = 100 - \sum_{i=1}^{N} x_i - x^*, \quad (27)$$

где x^* — значения молярной доли компонентов, которые не анализируют и рассматривают как компоненты с принятым условно-постоянным значением молярной доли, %.

При вычислении молярной доли основного компонента учитывают молярные доли всех измеряемых и неизмеряемых компонентов ГНГП, включая серосодержащие компоненты.

Примечание — Если используемый метод не позволяет проводить измерение содержания компонента, приведенного в таблицах 1 или 2, информация об его содержании может быть получена из других источников и учтена при нормализации. Информацию о содержании неизмеряемых компонентов следует проверять с указанной периодичностью в соответствии с системой качества предприятия и принимать в течение установленного периода времени как условно-постоянную.

13.3.4 При измерении молярной доли компонента косвенным методом ненормализованное значение молярной доли i-го компонента x_i', %, вычисляют по формуле

$$x_i' = K_{срав}^{г} \cdot K_i^k A_i, \quad (28)$$

где $K_{срав}^{г}$ — градуировочный коэффициент компонента сравнения, определенный по формуле (6);

K_i^k — относительный молярный коэффициент чувствительности косвенно измеряемого i-го компонента, скорректированный относительно коэффициента чувствительности компонента сравнения по формуле

$$K_i^k = \frac{K_{x_i}^{изм}}{K_{x_i}^{срав}}, \quad (29)$$

где $K_{x_i}^{изм}$, $K_{x_i}^{срав}$ — относительные молярные поправочные коэффициенты, приведенные в таблице 3.

Полученные значения нормализуют по формуле (26).

13.4 Массовую w_i или молярную x_i долю, %, индивидуального i-го серосодержащего компонента ГНГП вычисляют по формулам:

$$w_i = \frac{m_i}{V \cdot \rho} \cdot 10^{-4}; \quad (30)$$

$$x_i = \frac{m_i}{V \cdot \rho_i} \cdot 10^{-4}, \quad (31)$$

где m_i — значение массы серосодержащего компонента, нг, вычисляемое по формуле

$$m_i = 10^{\lg\left(m_i^{г}\right)}, \quad (32)$$

где $\lg(m_i^{г})$ — величина, определенная по градуировочной зависимости для логарифма значения площади i-го серосодержащего компонента ГНГП A_i;

V — объем введенной пробы ГНГП, см^3;

ρ — плотность пробы ГНГП, кг/м3, вычисляемая по формулам (Д.2), (Д.3), или по ГОСТ 31369 (при стандартных условиях) на основании данных о компонентном составе, или измеряемая с помощью пикнометров (плотномеров любого типа) по ГОСТ 17310;

ρ_i — плотность i-го серосодержащего компонента ГНГП, кг/м^3, приведенная в таблице Е.1.

Масса вводимых в хроматограф серосодержащих компонентов должна соответствовать диапазону градуировочного графика.

13.5 Нормализованное значение молярной доли x_i,%, вычисляют по формуле

$$x_i = (100 - \sum_{i=1}^{N} x^*) \cdot \frac{x_i'}{\sum_{i=1}^{N} x_i'}. \quad (33)$$

Примечание — Источником информации о содержании неизмеряемых компонентов и компонентов, значение содержания которых принято как условно-постоянное, может быть использован накопленный объем статистических данных об их содержании.

13.6 За результат измерений принимают среднее арифметическое значение двух последовательных единичных определений, расхождение между которыми не превышает значения предела повторяемости r_i, приведенного в таблицах 4 и 5. При невыполнении этого условия проводят третье измерение.

Результаты измерений признают приемлемыми, если

$$(w_i^{max} - w_i^{min}) \le 3{,}31 \cdot \delta_{r_i}, \quad (34)$$

где w_i^{max}, w_i^{min} — максимальное и минимальное значения, %, из трех последовательных результатов измерений массовой доли i-го компонента в пробе ГНГП.

За окончательный результат измерений принимают среднее арифметическое значение трех последовательных единичных определений.

При измерении компонентного состава в единицах молярной или объемной доли алгоритм проверки приемлемости полученных результатов аналогичен.

При получении результатов измерений, превышающих критический диапазон, следует прекратить измерения и устранить причины получения отрицательных результатов проверки приемлемости.

Примечание — Для результатов двух определений при превышении значения r допускается повторить процедуру отбора и измерения пробы ГНГП.

Таблица 4 — Значение предела повторяемости (сходимости) компонентов газа нефтепереработки и газопереработки

Наименование компонента	Диапазон измерения массовой (молярной, объемной) доли w_i (x_i, v_i), %	Предел повторяемости (сходимости) r, %
Водород	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	0,168 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$) + 0,0005 0,08 1 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$) + 0,087 7,029 – 0,057 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$)
Метан	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	0,213 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$) + 0,0002 0,063 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$) + 0,150 5,227 – 0,038 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$)
Этан, этилен	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	0,195 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$) + 0,0003 0,057 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$) + 0,139 4,537 – 0,031 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$)
Пропан, пропилен, пропадиен	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	0,167 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$) + 0,0006 0,056 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$) + 0,112 4,609 – 0,034 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$)
Бутаны, бутилены, бутадиены	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	0,174 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$) + 0,0006 0,064 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$) + 0,111 5,231 – 0,039 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$)
Пентаны, пентены	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 15,00 включ.	0,179 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$) + 0,0004 0,135 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$) + 0,044
Гексаны, C_{6+}	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 10,00 включ.	0,199 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$) + 0,0010 0,111 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$) + 0,089

Окончание таблицы 4

Наименование компонента	Диапазон измерения массовой (молярной, объемной) доли w_i (x_i, v_i), %	Предел повторяемости (сходимости) r, %
Диоксид углерода	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	0,218 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$) + 0,0006 0,096 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$) + 0,122 8,525 – 0,073 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$)
Оксид углерода	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ.	0,190 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$) + 0,0003 0,090 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$) + 0,100
Сероводород	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	0,233 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$) + 0,0007 0,103 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$) + 0,130 9,240 – 0,079 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$)
Кислород	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 15,00 включ.	0,221 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$) + 0,0007 0,113 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$) + 0,109
Азот	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	0,186 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$) + 0,0006 0,065 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$) + 0,122 5,454 – 0,042 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$)
Гелий	От 0,01 до 0,10 включ.	0,257 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$) + 0,0004

Таблица 5 — Значение предела повторяемости (сходимости) серосодержащих компонентов газа нефтепереработки и газопереработки

Наименование компонента	Диапазон измерения массовой (молярной) доли $w_i(x_i)$, %	Предел повторяемости (сходимости) r, %
Сероводород, карбонилсульфид	От 0,0002 до 0,0020 включ. Св. 0,0020 до 0,0200 включ. Св. 0,0200 до 0,0600 включ.	0,2850 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$) 0,2439 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$) + 0,0001 0,1516 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$) +0,0020
Метилмеркаптан	От 0,0002 до 0,0040 включ. Св. 0,0040 до 0,0400 включ. Св. 0,0400 до 0,1000 включ.	0,2269 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$) 0,1578 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$) + 0,0003 0,0800 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$) + 0,0034
Этилмеркаптан	От 0,0002 до 0,0040 включ. Св. 0,0040 до 0,0400 включ. Св. 0,0400 до 0,1000 включ.	0,2560 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$) 0,1313 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$) + 0,0005 0,1314 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$) + 0,0005
изо-Пропилмеркаптан, *н*-Пропилмеркаптан	От 0,0003 до 0,0050 включ. Св. 0,0050 до 0,0500 включ. Св. 0,0500 до 0,1200 включ.	0,2333 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$) 0,1143 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$) + 0,0006 0,1300 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$)
трет-Бутилмеркаптан, *втор*-Бутилмеркаптан, *изо*-Бутилмеркаптан, *н*-Бутилмеркаптан	От 0,0003 до 0,0060 включ. Св. 0,0060 до 0,0550 включ. Св. 0,0550 до 0,1400 включ.	0,2327 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$) 0,1060 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$) + 0,0008 0,0800 $\overline{w}_i$ ($\overline{x}_i$) + 0,0022

14 Оформление результатов измерений

14.1 Результат измерений массовой (молярной, объемной) доли $\overline{w}_i$, ($\overline{x}_i$, $\overline{v}_i$), %, компонентов ГНГП записывают в виде

$$\overline{w}_i \pm U(\overline{w}_i); \quad (35)$$

$$\overline{x}_i \pm U(\overline{x}_i); \quad (36)$$

$$\overline{v}_i \pm U(\overline{v}_i), \quad (37)$$

где $U(\overline{w}_i)$, $U(\overline{x}_i)$ и $U(\overline{v}_i)$ — расширенная неопределенность результата измерения массовой (молярной, объемной) доли i-го компонента ГНГП, соответственно выраженная в процентах, при коэффициенте охвата $к$, равном 2 (соответствует границе абсолютной погрешности при доверительной вероятности P = 0,95).

$U(\overline{w}_i)$, $U(\overline{x}_i)$ и $U(\overline{v}_i)$ вычисляют по формулам, приведенным в таблицах 1 и 2.

14.2 Результат измерения массовой (молярной, объемной) доли компонентов ГНГП округляют нижеприведенным образом.

Проводят округление вычисленного значения расширенной неопределенности до значащей цифры, при этом сохраняют:

- две цифры, если первая значащая цифра равна 1 или 2;
- одну цифру, если первая значащая цифра равна 3 и более;
- сохраняемую значащую цифру в значении расширенной неопределенности при округлении увеличивают на единицу, если отбрасываемая цифра более или равна 5, и не изменяют, если она менее 5.

Результат округляют до того же десятичного знака, которым заканчивается округленное значение неопределенности $U(\overline{w}_i)$, $U(\overline{x}_i)$ и $U(\overline{v}_i)$.

Примечание — Допускается проводить округление результата согласно принятым в лаборатории правилам.

14.3 При получении значения массовой (молярной, объемной) доли компонента в пробе ГНГП менее нижней (или более верхней) границы диапазона измерений, приведенного в таблицах 1 и 2, результат представляют в виде «менее» (или «более») и указывают нижнюю (или верхнюю) границу диапазона измерений.

14.4 Полученный результат измерения допускается оформлять по форме, принятой в лаборатории.

15 Контроль точности результатов измерений

15.1 Постоянный контроль точности включает в себя проверку приемлемости:

- результатов градуировки в соответствии с 11.4.3 и 11.4.4;
- результата измерений молярной доли компонентов ГНГП в соответствии с 13.6.

Необходимо следить за характером изменений среднего значения градуировочного коэффициента для каждого компонента при последующих градуировках. Следует обратить внимание на постоянное возрастание или убывание значения градуировочного коэффициента и отличие его текущего значения более чем на 30 % от значения, установленного при первичной градуировке.

Примечание — Рекомендуется осуществлять контроль стабильности значений градуировочных коэффициентов с использованием контрольных карт (см. [6]).

15.2 Периодический контроль точности результатов измерений проводят в соответствии с планом внутреннего лабораторного контроля не реже одного раза в год, используя в качестве контрольного образца СО состава, близкого по составу к измеряемой пробе, который не применялся при градуировке, с метрологическими характеристиками, удовлетворяющими требованиям таблиц А.1 и А.4. Контроль проводят в отношении компонентов, молярная доля которых превышает 0,1 % (для серосодержащих компонентов — 0,001 %).

Результаты контроля (для всех компонентов) считают удовлетворительными при выполнении двух условий:

- расхождение результатов двух последовательных измерений в контрольном образце не превышает допустимого значения предела повторяемости, указанного в таблицах 4 и 5;
- отклонение среднего арифметического значения двух последовательных измерений в контрольном образце от значения, указанного в паспорте на контрольный образец, не превышает значения расширенной неопределенности

$$|x_{изм} - x_{пасп}| \le U(x_{изм}), \tag{38}$$

где $x_{изм}$ — результат измерений молярной доли компонентов в СО, %;

$x_{пасп}$ — значение молярной доли компонента в СО, указанное в паспорте, %;

$U(x_{изм})$ — значение абсолютной расширенной неопределенности измерений молярной доли компонента, %, вычисленное по формулам, приведенным в таблицах 1 и 2.

При измерении компонентного состава в единицах массовой или объемной доли алгоритм проверки контроля точности результатов измерений аналогичен.

Приложение А
(обязательное)

Требования к метрологическим характеристикам стандартных образцов — имитаторов состава газов нефтепереработки и газопереработки

Требования к метрологическим характеристикам СО — имитаторов состава ГНГП приведены в таблицах А.1 — А.5.

Таблица А.1 — Метрологические характеристики СО — имитаторов состава газа нефтепереработки и газопереработки

Наименование компонента	Диапазон измерения молярной доли x_i, %	Расширенная неопределенность, (при коэффициенте охвата k = 2), %*
Водород	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 70,00 включ.	0,118 x_i 0,057 x_i + 0,061 5,150 − 0,045 x_i
Метан	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	0,150 x_i 0,044 x_i + 0,105 3,856 − 0,031 x_i
Этан, этилен	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	0,137 x_i 0,040 x_i + 0,097 3,369 − 0,026 x_i
Пропан, пропилен, пропадиен	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	0,117 x_i 0,0389 x_i + 0,078 3,404 − 0,028 x_i
Бутаны, бутилены, бутадиены	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	0,122 0,0445 + 0,079 3,798 − 0,030
Пентаны, пентены	От 0,01 до 1,00 включ. Св.1,00 до 15,00 включ.	0,126 x_i 0,095 x_i + 0,031
н-Гексан, гексаны	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 10,00 включ.	0,139 x_i 0,078 x_i + 0,062
Диоксид углерода	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	0,153 x_i 0,067 x_i + 0,086 6,290 − 0,057 x_i
Оксид углерода	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ.	0,133 x_i 0,063 x_i + 0,070
Сероводород	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	0,163 x_i 0,072 x_i + 0,092 6,687 − 0,060 x_i
Кислород	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 15,00 включ.	0,155 x_i + 0,001 0,079 x_i + 0,076
Азот	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	0,131 x_i 0,045 x_i + 0,086 4,024 − 0,034 x_i
Гелий	От 0,01 до 0,10 включ.	0,181 x_i + 0,0003
*Соответствует доверительным границам абсолютной погрешности при доверительной вероятности P = 0,95.		

Допускается использование СО с аттестованными значениями молярной доли компонентов с учетом относительных допусков на приготовление, приведенных в таблицах А.2 и А.5.

Таблица А.2 — Относительные допуски на приготовление СО

Интервал номинальных значений молярной доли компонентов, %	Допускаемое относительное отклонение, не более Д, %
От 0,01 до 0,10 включ.	±15
Св. 0,10 до 1,00 включ.	±7
Св. 1,00 до 10,00 включ.	±5
Св. 10,0	±2

Таблица А.3 — Допускаемые значения молярной доли компонента в градуировочной смеси в зависимости от значений молярной доли компонента в анализируемом газе

Значение молярной доли компонента в анализируемом газе, %	Допускаемое значение молярной доли компонента в градуировочной смеси, %
От 0,01 до 1,00 включ.	От 0,005 до 5,0
Св. 1,00 до 15,00 включ.	От 0,50 до 30,0
Св. 15,00 до 50,00 включ.	От 5,00 до 70,0
Св. 50	Св. 30,0

Таблица А.4 — Требования к метрологическим характеристикам стандартных образцов измерения серосодержащих компонентов газа нефтепереработки и газопереработки

Наименование компонента	Номинальное значение молярной (массовой) доли определяемого компонента x_i (w_i), %	Расширенная неопределенность при κ = 2, %
Сероводород, карбонилсульфид	От 0,0002 до 0,0020 включ. Св. 0,0020 до 0,0200 включ. Св. 0,0200 до 0,0600 включ.	0,161 $x_i(w_i)$ 0,148 $x_i(w_i)$ 0,091 $x_i(w_i)$ + 0,001
Метилмеркаптан	От 0,0002 до 0,0040 включ. Св. 0,0040 до 0,0400 включ. Св. 0,0400 до 0,1000 включ.	0,159 $x_i(w_i)$ 0,110 $x_i(w_i)$ 0,056 $x_i(w_i)$ + 0,002
Этилмеркаптан	От 0,0002 до 0,0040 включ. Св. 0,0040 до 0,0400 включ. Св. 0,0400 до 0,1000 включ.	0,179 $x_i(w_i)$ 0,0920 $x_i(w_i)$ 0,0920 $x_i(w_i)$
изо-Пропилмеркаптан, *н*-Пропилмекаптан	От 0,0003 до 0,0050 включ. Св. 0,0050 до 0,0500 включ. Св. 0,0500 до 0,1200 включ.	0,163 $x_i(w_i)$ 0,093 $x_i(w_i)$ 0,084 $x_i(w_i)$ + 0,001
трет-Бутилмеркаптан, *н*-Бутилмеркаптан, *втор*-Бутилмеркаптан, *изо*-Бутилмеркаптан	От 0,0003 до 0,0060 включ. Св. 0,0060 до 0,0550 включ. Св. 0,0550 до 0,1400 включ.	0,163 $x_i(w_i)$ 0,093 $x_i(w_i)$ 0,053 $x_i(w_i)$ + 0,003

Таблица А.5 — Относительные допуски на приготовление СО серосодержащих компонентов

Интервал номинальных значений молярной (массовой) доли компонентов, %	Допускаемое относительное отклонение, не более Д, %
Св. 0,00020 до 0,00100 включ.	±20
Св. 0,0010 до 0,1000 включ.	±10
Св. 0,100	±7

Перечень подлежащих определению компонентов устанавливают для каждого предприятия на основании имеющихся статистических данных или предварительного расширенного анализа. Если измерение молярной (мас-

совой, объемной) доли компонента(ов) не проводят, то допускается не включать его (их) в состав градуировочной смеси.

Примечания

1 Для компонентов, которые не входят в состав утвержденных типов государственных СО, допускается применение СО предприятия или отраслевых СО по ГОСТ 8.315 с метрологическими характеристиками и требованиями по диапазону измерений, приведенными в таблицах А.1 — А.5.

2 Для проведения внутреннего лабораторного контроля и определения относительных поправочных коэффициентов рекомендуется применение СО, в паспорте указано содержание компонентов в массовых или объемных долях с оценкой неопределенности.

Приложение Б
(рекомендуемое)

Примеры задания условий работы хроматографической системы при проведении измерений компонентного состава

Измерение содержания неуглеводородных компонентов (водород, кислород, гелий, азот, оксид углерода) проводят с использованием одного ДТП (микродетектора по теплопроводности) или более с пределом детектирования не более $2 \cdot 10^{-9}$ г/мл.

Измерение содержания углеводородных компонентов C_1—C_{6+} проводят с использованием ПИД с пределом детектирования не более $2 \cdot 10^{-12}$ г/мл или ДТП.

Измерение содержания серосодержащих соединений (от 0,0002 % до 0,1400 %) проводят с использованием ПФД с пределом детектирования по сере не более $1 \cdot 10^{-12}$ гS/с или другим сероселективным детектором (в том числе детектором с линейной градуировочной характеристикой) с пределом детектирования по сере не более указанного.

Измерение содержания сероводорода (от 0,01 % до 99,98 %) проводят с использованием ДТП (микродетектора по теплопроводности).

Измерение содержания суммарного пика углеводородов C_{6+} проводят с использованием ДТП или ПИД и обогреваемого крана обратной продувки колонки с переключением потока газа-носителя с прямого на обратное направление.

Б.1 Рекомендуемые насадочные колонки для определения:

- компонентного состава ГНГП, содержащего предельные C_1—C_6, непредельные углеводороды C_2—C_5, сероводород и диоксид углерода, применяют насадочные колонки из нержавеющей стали, заполненные сорбентом диатомитовый носитель, модифицированный *н*-Гептадеканом (*н*-Гексадеканом);
- углеводородного состава ГНГП, содержащего предельные C_1—C_6 и непредельные углеводороды C_2—C_5, применяют насадочные колонки из нержавеющей стали, заполненные сорбентами оксид алюминия, модифицированный ВМ, или диатомитовый носитель, модифицированный себаконитрилом;
- компонентного состава ГНГП, содержащего предельные углеводороды C_1—C_6, сероводород и диоксид углерода, применяют насадочные колонки из нержавеющей стали, заполненные сорбентом Hayesep R, фракция 80/100 меш, или сорбентом Hayesep N, фракция 80/100 меш;
- неуглеводородных компонентов (водород, кислород, азот, оксид углерода, гелий) и метана применяют насадочные колонки из нержавеющей стали, заполненные сорбентом молекулярные сита NaX или CaA фракции от 0,125 до 0,160 мм, или от 0,160 до 0,250 мм, или от 0,250 до 0,315 мм.

Примечание — Для увеличения срока службы колонки с молекулярными ситами NaX рекомендуется установить фильтры (стеклянная трубка — длина от 100 до 120 мм; внутренний диаметр от 3 до 4 мм):

- на входе в кран-дозатор — для исключения попадания влаги фильтр заполняют обезвоженным хлористым кальцием, замену следует проводить перед началом проведения измерений;
- на входе в колонку — для улавливания диоксида углерода и сероводорода фильтр заполняют аскаритом или натронной известью.

Рекомендуемые условия выполнения измерений компонентов ГНГП и требования к насадочным колонкам приведены в таблице Б.1.

Таблица Б.1

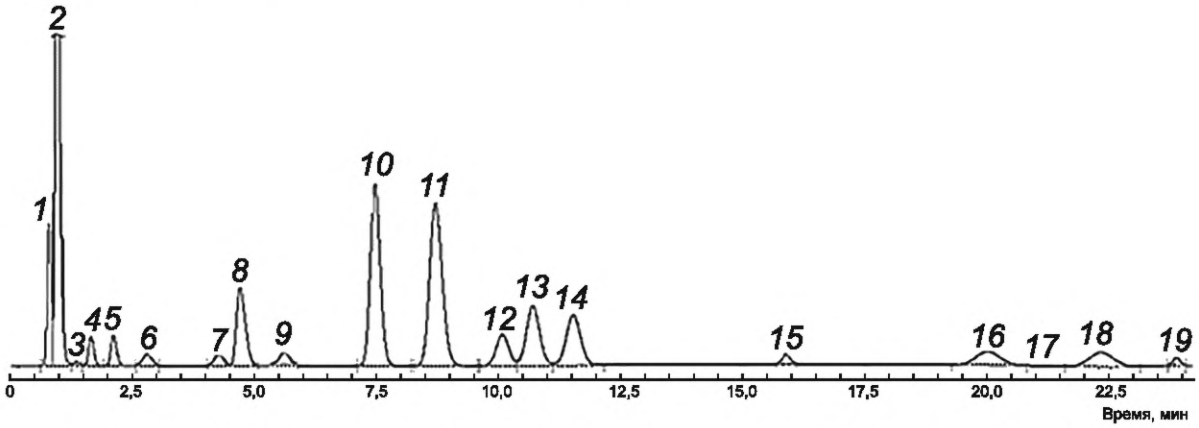
Наименование параметра	Значение параметра						
Колонка	Диатомитовый носитель/ *н*-Гептадекан	Диатомитовый носитель/ *н*-Гексадекан	Оксид алюминия/ВМ	Диатомитовый носитель/ Себаконитрил	Hayesep R	Hayesep N	Молекулярные сита NaX
Длина колонки, м	6			9	3	2	2—3
Внутренний диаметр колонки, мм	3			2			3
Температура термостата колонок, °С, начальная	50	35	50	30	70	60	70
Время первой изотермы, мин	—				6	5	—

Окончание таблицы Б.1

Наименование параметра	Значение параметра						
Колонка	Диатомитовый носитель/ *н*-Гептадекан	Диатомитовый носитель/ *н*-Гексадекан	Оксид алюминия/ВМ	Диатомитовый носитель/ Себаконитрил	Hayesep R	Hayesep N	Молекулярные сита NaX
Скорость подъема температуры термостата колонки, °С/мин	—				10		—
Конечная температура термостата колонок, °С					210	160	—
Температура кран-дозатора (испарителя), °С	110			70	120		
Температура термостата детектора, °С	220						
Газ-носитель:							
- ДТП (микродетектор по теплопроводности)	Гелий						Гелий, аргон
- ПИД	Гелий, азот						
Расход газа-носителя, $см^3$/мин	20—40						
Переключатель крана обратной продувки, с	—					1020	—
Объем пробы, $см^3$:							
- ДТП	0,25—1,00						
- ПИД	0,10—0,30						
Расход газа-носителя, водорода, воздуха	В соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации хроматографа						
Продолжительность измерений, мин	35—45						3—45

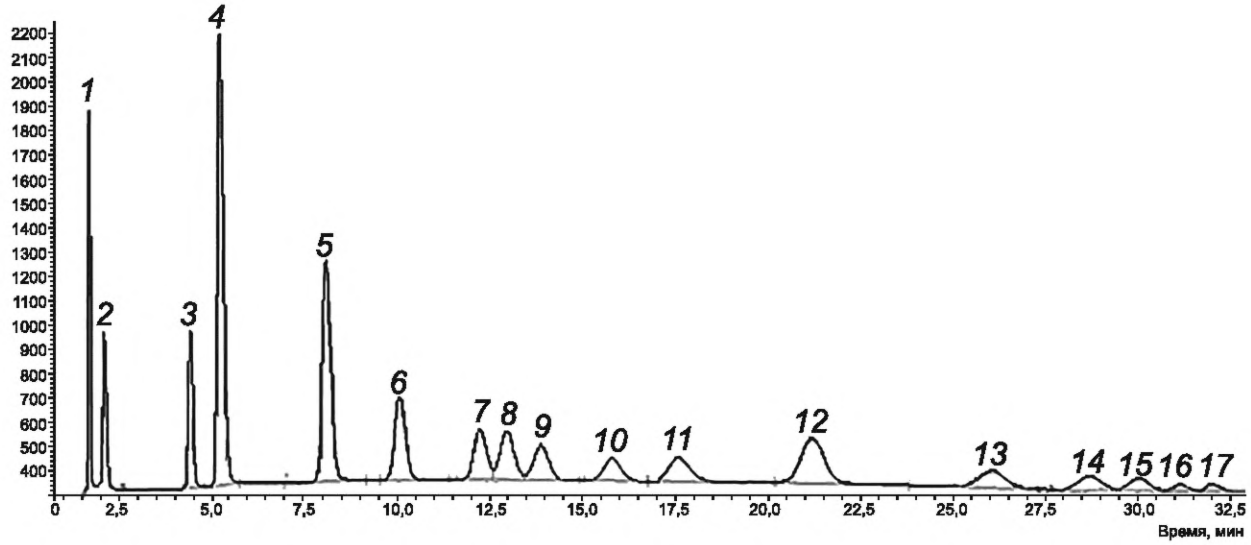
Примечание — Для определения гелия, водорода и кислорода применяют независимую аналитическую линию с использованием колонки с молекулярными ситами NaX и аргона или азота в качестве газа-носителя.

Б.2 Типовые хроматограммы компонентов ГНГП приведены на рисунках Б.1 — Б.7.



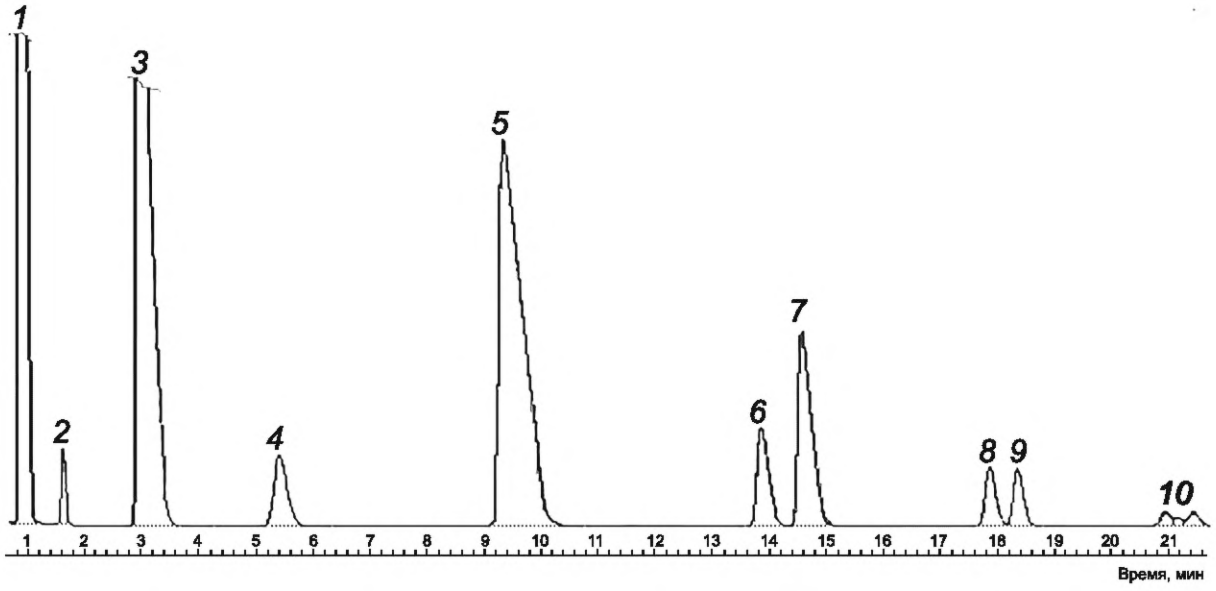
1 — воздух; *2* — метан; *3* — диоксид углерода; *4* — этен; *5* — этан; *6* — сероводород; *7* — пропен; *8* — пропан; *9* — пропадиен; *10* — изобутан; *11* — бутен-1+изобутен; *12* — *н*-Бутан; *13* — *транс*-Бутен-2; *14* — *цис*-Бутен-2; *15* — 3-метилбутен-1; *16* — изопентан; *17* — 2-метилбутен-1; *18* — *н*-Пентан + пентен-2; *19* — 2-метилбутен-2

Рисунок Б.1 — Типовая хроматограмма компонентов ГНГП на колонке с диатомитовым носителем, модифицированным *н*-Гептадеканом



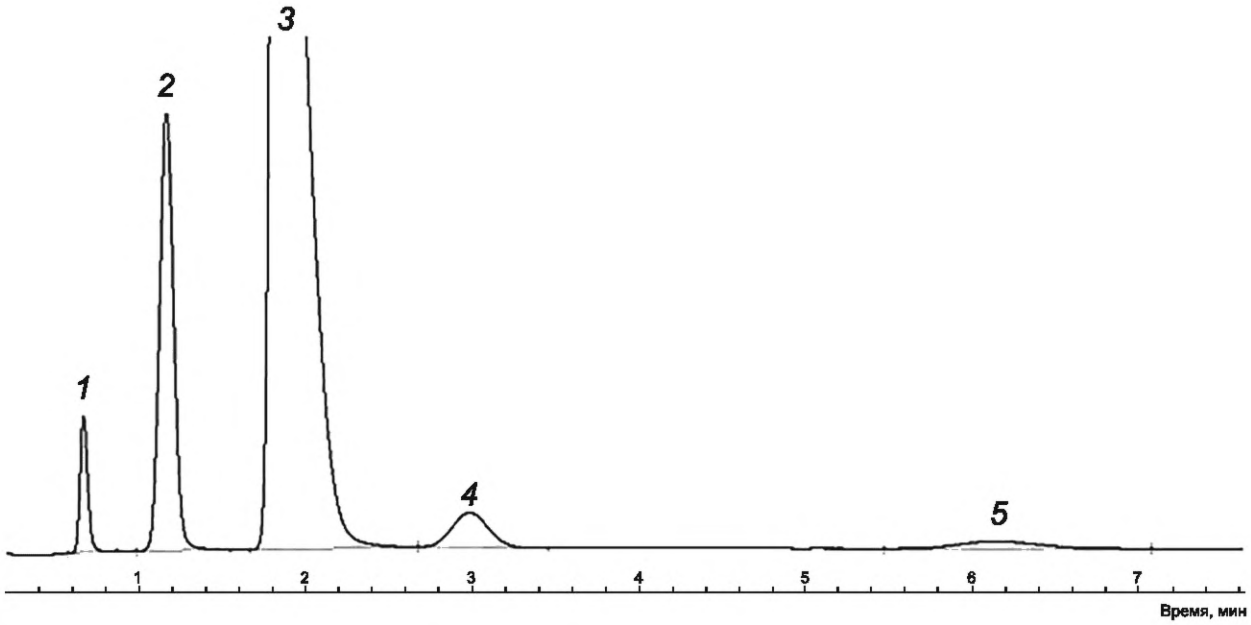
1 — метан; *2* — этен + этан; *3* — пропан; *4* — пропен; *5* — изобутан; *6* — *н*-Бутан; *7* — бутен-1; *8* — изобутен; *9* — *транс*-Бутен-2; *10* — *цис*-Бутен-2; *11* — бутадиен-1,3; *12* — изопентан; *13* — 3-метилбутен-1; *14* — *н*-Пентан; *15* — пентен-1; *16* — 2-метилбутен-1 + *транс*-Пентен-2; *17* — *цис*-Пентен-2 + 2-метилбутен-2

Рисунок Б.2 — Типовая хроматограмма углеводородов C_1—C_5 ГНГП на колонке с оксидом алюминия, модифицированным ВМ



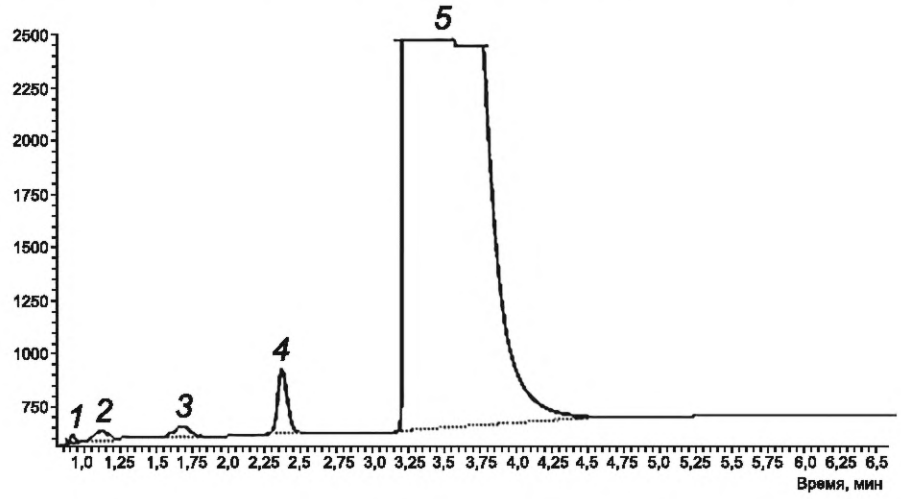
1 — метан; *2* — диоксид углерода; *3* — этан; *4* — сероводород; *5* — пропан; *6* — изобутан; *7* — *н*-Бутан; *8* — изопентан; *9* — *н*-Пентан; *10* — гексаны

Рисунок Б.3 — Типовая хроматограмма компонентов ГНГП на колонке с сорбентом Hayesep R



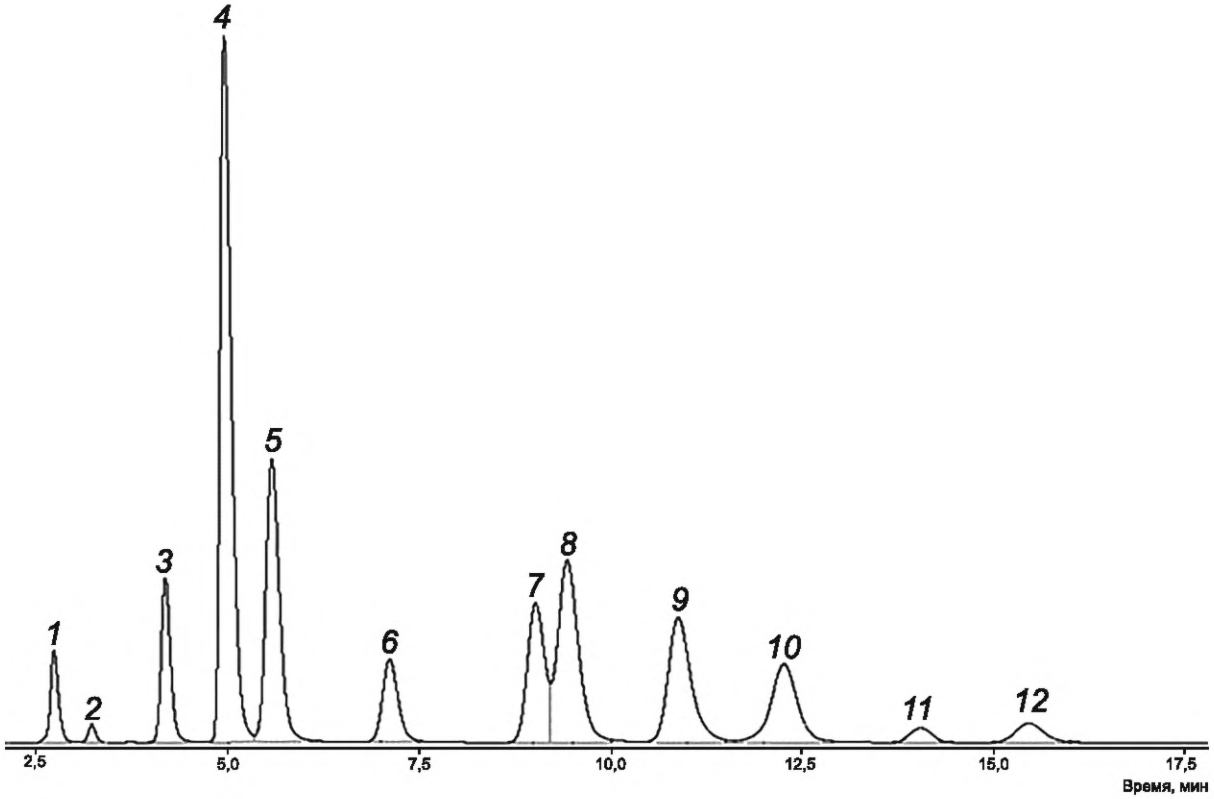
1 — водород; *2* — кислород; *3* — азот; *4* — метан; *5* — оксид углерода

Рисунок Б.4 — Типовая хроматограмма компонентов ГНГП на колонке с молекулярными ситами NaX



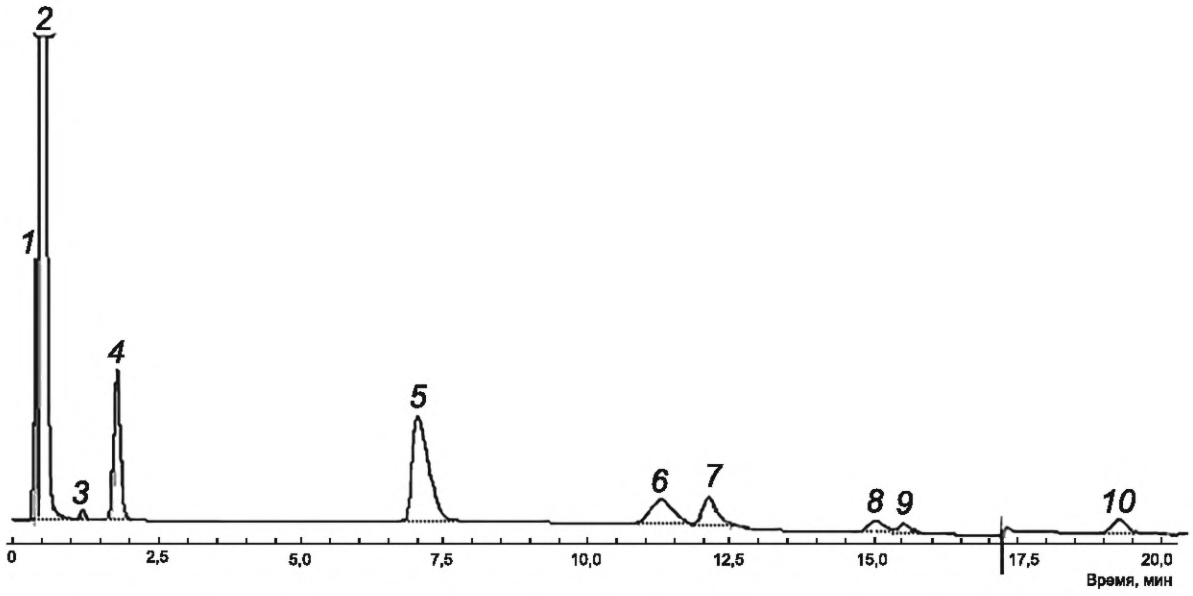
1 — гелий; *2* — водород; *3* — кислород; *4* — азот; *5* — метан

Рисунок Б.5 — Типовая хроматограмма компонентов ГНГП на колонке с молекулярными ситами NaX



1 — воздух+метан; *2* — этан; *3* — пропан; *4* — пропен; *5* — изобутан; *6* — *н*-Бутан; *7* — бутен-1; *8* — изобутен; *9* — *транс*-Бутен-2; *10* — изопентан; *11* — *цис*-Бутен-2; *12* — *н*-Пентан

Рисунок Б.6 — Типовая хроматограмма углеводородов C_1—C_5 ГНГП на колонке с диатомитовым носителем, модифицированным себаконитрилом



1 — воздух; *2* — метан; *3* — диоксид углерода; *4* — этан; *5* — пропан; *6* — изобутан; *7* — *н*-Бутан, *8* — изопентан; *9* — *н*-Пентан; *10* — суммарный пик C_{6+}

Рисунок Б.7 — Типовая хроматограмма компонентов ГНГП на колонке с сорбентом Hayesep R с краном обратной продувки

Б.3 Рекомендуемые капиллярные колонки

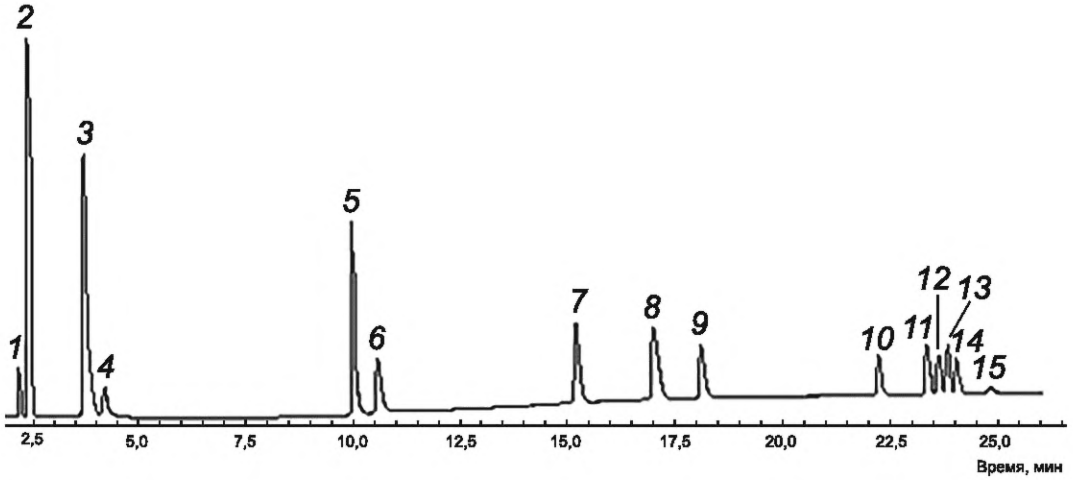
Для определения углеводородного состава применяют капиллярные колонки с нанесенной жидкой фазой — полифенилдиметилсилоксан (100 м; 0,25 мм; 0,5 мкм) или с оксидом алюминия, модифицированным сульфатом натрия (Al_2O_3/Na_2SO_4) (30 м; 0,53 мм).

Рекомендуемые условия выполнения измерений компонентов ГНГП и требования к капиллярным колонкам приведены в таблице Б.2.

Таблица Б.2

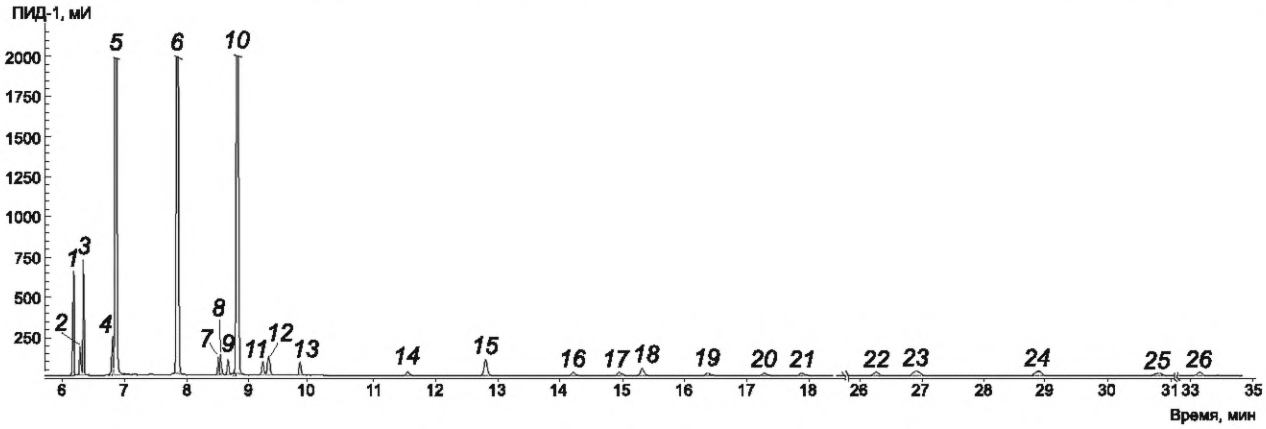
Наименование параметра	Значение параметра	
а) Колонка с сорбентом	Оксид алюминия, модифицированный сульфатом натрия	—
Материал	Кварц	
Длина колонки, м	30	100
Внутренний диаметр колонки, мм	0,53	0,25
Неподвижная фаза, толщина пленки, μm	—	Полифенил-диметилсилоксан 0,5
б) Температура термостата колонок, °С:		
начальная	35	0
время первой изотермы, мин	6	15
скорость подъема температуры термостата колонки, °С/мин	5	1
конечная температура термостата колонок, °С	120	25
в) Температура кран-дозатора (испарителя), °С	100	100
г) Детектор	Микродетектор по теплопроводности	ПИД
д) Температура детектора, °С	200	
е) Газ-носитель	Гелий (азот)	Гелий
ж) Деление потока	1:30	1:50
и) Давление газа в испарителе, кПа	7	—
к) Объем пробы, $см^3$	0,20—0,75	0,2
л) Время измерений, мин	30—40	

Б.4 Типовые хроматограммы компонентов ГНГП приведены на рисунках Б.8, Б.9.



1 — воздух; *2* — метан; *3* — этан; *4* — диоксид углерода; *5* — пропан; *6* — сероводород; *7* — пропен; *8* — изобутан; *9* — *н*-Бутан; *10* — *транс*-Бутен-2; *11* — бутен-1; *12* — изобутен; *13* — изопентан; *14* — *цис*-Бутен-2; *15* — *н*-Пентан

Рисунок Б.8 — Типовая хроматограмма компонентов ГНГП на кварцевой капиллярной колонке с Al_2O_3/Na_2SO_4



1 — метан; *2* — этен; *3* — этан; *4* — пропен; *5* — пропан; *6* — изобутан; *7* — изобутен; *8* — бутен-1; *9* — бутадиен-1,3; *10* — *н*-Бутан; *11* — *транс*-Бутен-2; *12* — *2,2*-диметилпропан; *13* — *цис*-Бутен-2; *14* — *3*-метилбутен-1; *15* — изопентан; *16* — пентен-1; *17* — *2*-метилбутен-1; *18* — *н*-Пентан; *19* — *транс*-Пентен-2; *20* — *цис*-Пентен-2; *21* — *2*-метилбутен-2; *22* — циклопентан; *23* — *2,3*-диметилбутан; *24* — *2*-метилпентан; *25* — *3*-метилпентан; *26*— *н*-Гексан

Рисунок Б.9 — Типовая хроматограмма компонентов ГНГП на кварцевой капиллярной колонке с полифенилдиметилсилоксаном 100 м

Б.5 Рекомендуемые условия выполнения измерений серосодержащих компонентов ГНГП и требования к капиллярным колонкам

Для определения серосодержащих компонентов применяют кварцевую капиллярную колонку с нанесенной жидкой фазой — полифенилдиметилсилоксан 50 м; 0,53 мм; 5,0 мкм (100 м; 0,25 мм; 0,5 мкм). При наличии в пробе пропилена и бутиленов для определения сероводорода, карбонилсульфида и метилмеркаптана вышеуказанную колонку применяют в сочетании с кварцевой капиллярной колонкой с модифицированным диоксидом кремния (30 м; 0,32 мм) на второй независимой аналитической линии с ПФД.

Рекомендуемые условия выполнения измерений серосодержащих компонентов ГНГП и требования к капиллярным колонкам приведены в таблице Б.3.

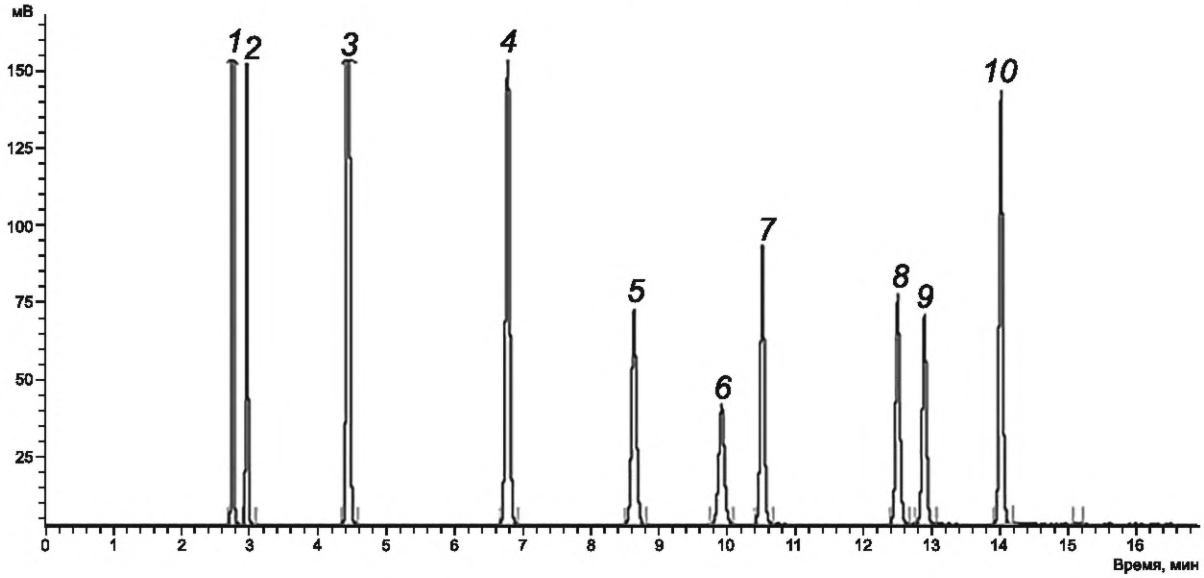
Таблица Б.3

Наименование параметра	Значение параметра
а) Колонка:	
1) материал	Кварц

Окончание таблицы Б.3

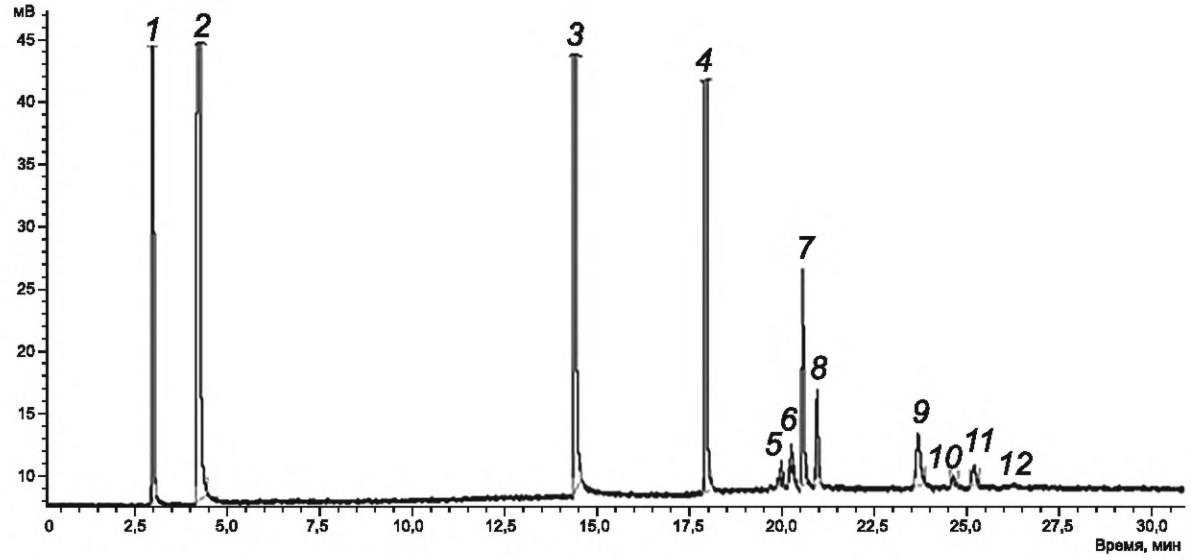
Наименование параметра	Значение параметра	
2) длина колонки, м	50	30
3) внутренний диаметр колонки, мм	0,53	0,32
4) неподвижная фаза, толщина пленки, μm	Полифенил-диметилсилоксан, 5	—
5) сорбент	—	Диоксид кремния модифицированный
б) Температура термостата колонок, °С:		
1) начальная	40	
2) время первой изотермы, мин	5	
3) первая скорость подъема температуры термостата колонки, °С/мин	10	
4) температура второй изотермы, °С	150	
5) время второй изотермы, мин	1	
6) вторая скорость подъема температуры термостата колонки, °С/мин	15	
7) конечная температура, °С	180	
в) Температура кран-дозатора (испарителя), °С	60—100	
г) Температура детектора, °С	180	
д) Газ-носитель	Гелий (азот)	
е) Расход газ-носителя, водорода, воздуха, деление потока	В соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации хроматографа	
ж) Объем пробы	От 0,20 до 0,75 $см^3$	
и) Время измерений, мин	40	

Б.6 Типовые хроматограммы компонентов ГНГП приведены на рисунках Б.10, Б.11.



1 — сероводород; *2* — карбонилсульфид; *3* — метилмеркаптан; *4* — этилмеркаптан; *5* — пропилмеркаптан-2; *6* — *2*-метилпропилмеркаптан-2; *7* — пропилмеркаптан-1; *8* — бутилмеркаптан-2; *9* — *2*-метилпропилмеркаптан-1; *10* — бутилмеркаптан-1

Рисунок Б.10 — Типовая хроматограмма серосодержащих компонентов ГНГП на капиллярной колонке с полифенилдиметилсилоксаном



1 — карбонилсульфид; *2* — сероводород; *3* — метилмеркаптан; *4* — этилмеркаптан; *5* — диметилсульфид; *6* — тиофен; *7* — пропилмеркаптан-2; *8* — пропилмеркаптан-1; *9* — *2*-метилпропилмеркаптан-2; *10* — *2*-метилпропилмеркаптан-1; *11* — бутилмеркаптан-2; *12* — бутилмеркаптан-1

Рисунок Б.11 — Типовая хроматограмма серосодержащих компонентов ГНГП на капиллярной колонке с модифицированным диоксидом кремния

Приложение В
(рекомендуемое)

Подготовка насадочных колонок

В.1 Оборудование, реактивы и материалы, необходимые для приготовления насадочных колонок:

- весы лабораторные высокого класса точности с действительной ценой деления не более 0,001 г по ГОСТ OIML R 76-1;
- печь муфельная электрическая, обеспечивающий нагрев до температуры 1100 °С;
- колбонагреватель лабораторный, обеспечивающий нагрев до температуры 100 °С;
- насос вакуумный;
- сита лабораторные с сетками по ГОСТ 6613;
- колба круглодонная типа КГУ 2-2—100—14/23 или КГУ 3-2—100—14/23 по ГОСТ 25336;
- стакан 3 по ГОСТ 9147 или стакан типа Н-1-150 ТХС по ГОСТ 25336;
- чашка фарфоровая по ГОСТ 9147;
- эксикатор 2-230 по ГОСТ 25336;
- воронка лабораторная В-36—80 ХС по ГОСТ 25336;
- сорбенты для хроматографии:
- сорбент Hayesep R, фракция размером от 0,25 до 0,50 мм (80/100 меш),
- сорбент Hayesep N, фракция размером от 0,25 до 0,50 мм (80/100 меш),
- молекулярные сита NaX, фракция размером от 0,18 до 0,25 мм (60/80 меш) или от 0,25 до 0,50 мм (80/100 меш), или цеолиты типа NaX или CaA;
- носители для газовой хроматографии:
- оксид алюминия активный, фракция размером частиц от 0,250 до 0,315 мм или от 0,250 до 0,500 мм по ГОСТ 8136,
- кирпич диатомитовый измельченный, фракция размером частиц от 0,16 до 0,25 мм или от 0,250 до 0,315 мм, или другой твердый диатомитовый носитель, обеспечивающий аналогичное разделение;
- фазы жидкие для хроматографии:
- масло вазелиновое (медицинское) по ГОСТ 3164,
- *н*-Гептадекан или *н*-Гексадекан для хроматографии с содержанием основного вещества не менее 98 %,
- себаконитрил;
- эфир диэтиловый;
- дихлорметан;
- кислота азотная по ГОСТ 4461;
- кислота соляная по ГОСТ 3118;
- стеклоткань по ГОСТ 10146.

В.2 Приготовление сорбентов для насадочных колонок

В.2.1 Приготовление *н*-Гептадекана (*н*-Гексадекана) на диатомитовом кирпиче

В.2.1.1 Диатомитовый кирпич измельчают, отсеивают фракцию зернением от 0,16 до 0,25 мм или от 0,250 до 0,315 мм и отмывают водой от пыли (в стакане). Отмытый диатомит помещают в фарфоровую чашку и обрабатывают концентрированной азотной кислотой или 10 %-ным раствором соляной кислоты в течение 1 ч. После кислотной обработки диатомитовый кирпич промывают водой до нейтральной реакции (контроль по метиловому оранжевому), высушивают в сушильном шкафу при температуре от 130 °С до 150 °С и прокаливают в муфельной печи при температуре от 950 °С до 1000 °С в течение 3 ч, затем помещают в эксикатор, дают остыть и отсеивают от пыли.

В.2.1.2 *н*-Гептадекан (*н*-Гексадекан) наносят методом испарения. Для этого вычисленную массу жидкой фазы (25 % к массе носителя) взвешивают в стакане, растворяют в диэтиловом эфире, переносят раствор в круглодонную колбу, засыпают в нее подготовленный диатомитовый кирпич и перемешивают. Адсорбент должен быть полностью покрыт раствором (на массу диатомитового кирпича от 35 до 40 г следует взять от 70 до 80 $см^3$ растворителя). Колбу с полученной смесью выдерживают 0,5 ч при комнатной температуре, затем растворитель испаряют на колбонагревателе при температуре от 60 °С до 70 °С до исчезновения запаха эфира, постоянно перемешивая сорбент легким встряхиванием или круговыми движениями колбы. Приготовленный сухой сорбент осторожно просеивают для удаления пыли и хранят в герметично закрытой светонепроницаемой емкости.

В.2.2 Приготовление себаконитрила на диатомитовом кирпиче

Себаконитрил наносят методом испарения. Вычисленную массу жидкой фазы (25 % к массе носителя) взвешивают в стакане, растворяют в дихлорметане, переносят раствор в круглодонную колбу, засыпают в нее подготовленный по В.2.1.1 диатомитовый кирпич и перемешивают. Адсорбент должен быть полностью покрыт раствором, затем растворитель испаряют до исчезновения запаха. Приготовленный сухой сорбент просеивают для удаления пыли и хранят в герметично закрытой светонепроницаемой емкости.

В.2.3 Приготовление модифицированного оксида алюминия

В.2.3.1 Оксид алюминия измельчают в ступке и отсеивают от 35 до 40 г сорбента зернением от 0,250 до 0,315 мм. Выделенную фракцию оксида алюминия переносят в фарфоровую чашку и выдерживают от 7 до 14 ч в муфельной печи при температуре от 700 °С до 750 °С, затем помещают в эксикатор, дают остыть, отсеивают от пыли и хранят в герметично закрытой емкости.

В.2.3.2 Для каждой новой партии оксида алюминия определяют удельный удерживаемый объем пропана и вычисляют массовую долю ВМ, необходимую для модифицирования поверхности. Для этого часть подготовленного оксида алюминия загружают в хроматографическую колонку длиной 1 м, диаметром 3 мм. Массу загруженного оксида алюминия определяют по разности массы склянки с оксидом алюминия до и после загрузки в колонку. Заполненную колонку устанавливают в термостат хроматографа и, не подсоединяя к детектору, активируют оксид алюминия при температуре (250 ± 5) °С в течение 2 ч в потоке газа-носителя. Затем колонку охлаждают до температуры окружающей среды, подсоединяют к детектору и устанавливают заданный режим:

- температура термостата, °С.....50;
- температура испарителя, °С 50;
- расход газа-носителя (гелия), см^3/мин.....30;
- объем вводимой пробы, см^3.....0,3—1,0.

В шприц вместимостью 1 см^3 отбирают пропан и воздух в соотношении 1:1, смесь вводят в колонку и определяют время удерживания компонентов.

В.2.3.3 Удельный удерживаемый объем пропана V_g^T , см^3/г, вычисляют согласно ГОСТ 17567 по формуле

$$V_g^T = \frac{V_R'}{m_1}, \quad \text{(В.1)}$$

где T — температура газохроматографической колонки, °С;

m_1 — масса оксида алюминия, г;

V_R' — приведенный удерживаемый объем пропана, см^3, вычисляемый по формуле

$$V_R' = (t_R - t_0)\, V\alpha, \quad \text{(В.2)}$$

где t_R — время удерживания пропана, с;

t_0 — время удерживания воздуха, с;

$V\alpha$ — объемный расход газа-носителя, см^3/с.

В.2.3.4 Массовую долю ВМ g, %, для модифицирования оксида алюминия вычисляют по формуле

$$g = 0{,}49\, V_g^T + 7{,}60. \quad \text{(В.3)}$$

Массу ВМ m_2 вычисляют по формуле

$$m_2 = \frac{g \cdot m}{100}, \quad \text{(В.4)}$$

где m — общая масса подготовленного сорбента, г.

В.2.3.5 ВМ наносят методом испарения по В.2.1.2.

В.2.4 Подготовка цеолитов

Цеолиты измельчают в ступке и отсеивают от 20 до 30 г сорбента зернением от 0,250 до 0,315 мм. Выделенную фракцию цеолитов переносят в фарфоровую чашку и прокаливают в муфельной печи при температуре 300 °С в течение 3 ч, затем помещают в эксикатор, дают остыть, отсеивают от пыли и хранят в герметично закрытой светонепроницаемой емкости.

В.3 Подготовка насадочных колонок

В.3.1 Подготовку насадочных хроматографических колонок выполняют согласно руководству по эксплуатации хроматографа. Хроматографическую колонку длиной 6 м получают соединением двух или трех стандартных колонок, входящих в комплект хроматографа.

Чистую, сухую колонку заполняют подготовленным сорбентом с помощью вакуум-насоса. Для этого один конец колонки закрывают тампоном из стекловолокна (стекловаты) и присоединяют к вакуум-насосу. К другому концу колонки подсоединяют воронку, через которую мелкими порциями при постукивании деревянной палочкой подают

сорбент. Плотность набивки — около 8 см^3/м. После заполнения открытый конец колонки закрывают тампоном из стекловаты.

В.3.2 Колонку с *н*-Гептадеканом (*н*-Гексадекан), нанесенным на диатомитовый кирпич, кондиционируют от 2 до 3 ч при температуре от 65 °С до 70 °С. Затем колонку охлаждают, подсоединяют выходной конец к детектору и проверяют герметичность газовой линии. Концы колонки должны входить соответственно в испаритель и детектор до упора.

При определении сероводорода в газах нефтепереработки через колонку предварительно пропускают газ, содержащий сероводород, любой концентрации до постоянной высоты пика сероводорода для насыщения сорбента.

В.3.3 Колонку с сорбентом на основе оксида алюминия, модифицированного ВМ, устанавливают в термостат хроматографа, подают газ-носитель и, не подсоединяя к детектору, кондиционируют в течение 4 ч при температуре 60 °С и 2 ч при температуре 70 °С.

В.3.4 Колонку с себаконитрилом, нанесенным на диатомитовый кирпич, кондиционируют в течение 5 ч при температуре 40 °С.

В.3.5 Колонку с подготовленными по В.2.4 молекулярными ситами кондиционируют в токе газа-носителя в течение 3 ч при температуре от 65 °С до 70 °С.

Колонку с готовыми молекулярными ситами кондиционируют при следующих условиях:

- расход газа-носителя, см^3/мин……30—35;
- начальная температура термостата, °С……....50;
- скорость программирования температуры, °С/мин……....5;
- время изотермы при температуре 100 °С, мин…….. 30;
- время изотермы при температуре 200 °С, мин……...30;
- время изотермы при температуре 300 °С, мин……...240.

В.3.6 Колонку с сорбентом Hayesep R кондиционируют в токе газа-носителя при следующих условиях:

- расход газа-носителя, см^3/мин……....20—30;
- начальная температура термостата, °С……....50;
- скорость программирования температуры, °С/мин……....5;
- время изотермы при температуре 100 °С, мин…….. 30;
- время изотермы при температуре 180 °С, мин……...30;
- время изотермы при температуре 230 °С, мин……...240.

В.3.7 Колонку с сорбентом Hayesep N кондиционируют в токе газа-носителя при следующих условиях:

- расход газа-носителя, см^3/мин……....20—30;
- начальная температура термостата, °С……....50;
- скорость программирования температуры, °С/мин……..5;
- время изотермы при температуре 100 °С, мин……....30;
- время изотермы при температуре 160 °С, мин……...240.

Примечание — При одновременном кондиционировании колонок в одном термостате хроматографа необходимо учитывать максимальную допустимую температуру каждой колонки:

- колонки с Hayesep R при температуре 250 °С;
- колонки с Hayesep N при температуре 160 °С;
- колонки с оксидом алюминия и ВМ при температуре от 70 °С до 90 °С;
- колонки с *н*-Гептадеканом (*н*-Гексадеканом) на диатомитовом носителе при температуре до 70 °С.

В.3.8 По окончании кондиционирования колонки термостат хроматографа охлаждают до комнатной температуры, подсоединяют выходные концы к детекторам и проверяют герметичность газовых линий.

Примечание — Допускается использование готовых колонок от производителя с предоставлением документа о соответствии (паспорт колонки).

Приложение Г
(рекомендуемое)

Определение относительных поправочных коэффициентов

Определение массовых (молярных, объемных) относительных поправочных коэффициентов, обусловленных спецификой применяемой аналитической системы относительно измеряемых компонентов, проводят с использованием СО состава ГНГП. Массовая (объемная) доля компонентов в СО должна соответствовать рабочему диапазону измерений. Требования к метрологическим характеристикам СО приведены в приложении А. Измерение поправочных коэффициентов выполняют в соответствии с условиями выполнения анализа, приведенными в приложении Б.

Для вычисления поправочного коэффициента проводят не менее трех последовательных измерений СО в условиях выполнения измерений по данной методике и фиксируют значение площади пика для каждого *i*-го компонента.

Значение массового k_{w_i}, молярного k_{x_i} или объемного k_{v_i} поправочного коэффициентов относительно *н*-Бутана, принятого за компонент сравнения, вычисляют по формулам:

$$k_{w_i} = \frac{w_i \cdot A_Б}{w_Б \cdot A_i}; \quad (Г.1)$$

$$k_{x_i} = \frac{x_i \cdot A_Б}{x_Б \cdot A_i}; \quad (Г.2)$$

$$k_{v_i} = \frac{v_i \cdot A_Б}{v_Б \cdot A_i}, \quad (Г.3)$$

где w_i — значение массовой доли *i*-го компонента, указанное в паспорте на СО, %;

$A_Б$ — значение площади пика *н*-Бутана, принятого за компонент сравнения, ед. площади;

$w_Б$ — значение массовой доли *н*-Бутана, указанное в паспорте на СО, %;

A_i — значение площади пика *i*-го компонента, ед. площади;

x_i — значение молярной доли *i*-го компонента, указанное в паспорте на СО, %;

$x_Б$ — значение молярной доли *н*-Бутана, указанное в паспорте на СО, %;

v_i — значение объемной доли *i*-го компонента, указанное в паспорте на СО, %;

$v_Б$ — значение объемной доли *н*-Бутана, указанное в паспорте на СО, %.

За результат определения k_{w_i}, k_{x_i} и k_{v_i} принимают среднее арифметическое значение трех последовательных измерений коэффициента, если выполнено следующее условие приемлемости:

$$\frac{k_{w_i}^{max} - k_{w_i}^{min}}{\bar{k}_{w_i}} \cdot 100 \le R_{k_{w_i}}, \quad (Г.4)$$

где $k_{w_i}^{max}$, $k_{w_i}^{min}$, $\bar{k}_{w_i}$ — максимальное, минимальное и среднее значения поправочного коэффициента *i*-го компонента;

$R_{k_{w_i}}$ — показатель приемлемости, %; принимают равным не более 5 %.

При измерении поправочного коэффициента в единицах молярной или объемной доли алгоритм проверки приемлемости полученных результатов аналогичен.

Приложение Д
(справочное)

Формулы расчета плотности, пересчета значений состава газовых смесей, справочные данные

Д.1 Значения молярной массы, плотности и коэффициент сжимаемости компонентов приведены в таблице Д.1.

Таблица Д.1 — Молярная масса, плотность и коэффициент сжимаемости компонентов

Наименование компонента	Молярная масса, г/моль*	Плотность при температуре 20 °С, кг/м^3	Коэффициент сжимаемости при температуре 20 °С
Метан	16,04246	0,6682	0,99814
Этан	30,06904	1,2601	0,99197
Этен	28,05316	1,1733	0,99394
Этин (ацетилен)	26,03728	1,0900	0,9830
Пропан	44,09562	1,8641	0,98306
Пропен	42,08100	1,7760	0,98481
Пропадиен	40,0637	—	0,9815
Изобутан	58,12220	2,4880	0,97199
н-Бутан	58,12220	2,4960	0,96845
н-Бутен-1	56,10632	3,3290	0,97200
Изобутен-1	56,10632	3,3290	0,97200
транс-Бутен-2	56,10632	3,3290	0,96900
цис-Бутен-2	56,10632	3,3290	0,96900
Бутадиен-1,3	54,09044	2,2560	0,97300
2,2-Диметилпропан	72,14879	3,5826	0,95900
Изопентан	72,14878	3,1470	0,95300
н-Пентан	72,14878	3,1740	0,97100
Пентен-1	70,13290	2,9170	0,95200
3-Метилбутен-1	70,13290	2,9170	0,95200
2-Метилбутен-1	70,13290	2,917	0,95200
2,2-Диметилбутан	86,17536	3,5826	0,93500
2,3-Диметилбутан	86,17536	3,5826	0,93400
2-Метипентан	86,17536	3,5826	0,92600
3-Метилпентан	86,17536	3,5826	0,92600
н-Гексан	86,17536	3,8980	0,91900
Гелий	4,002602	0,1785	1,00050
Водород	2,01500	0,0898	1,00060
Азот	28,01340	1,1649	0,99976
Кислород	31,99880	1,3312	0,99927

Окончание таблицы Д.1

Наименование компонента	Молярная масса, г/моль*	Плотность при температуре 20 °С, кг/м^3	Коэффициент сжимаемости при температуре 20 °С
Диоксид углерода	44,00950	1,8393	0,99466
Оксид углерода	28,01010	1,1649	0,99959
Сероводород	34,08088	1,4311	0,99193
Карбонилсульфид	60,0775	2,5000	0,9880
Метилмеркаптан	48,1100	2,0000	0,9682
*Значения молярной массы и коэффициента сжимаемости компонентов приведены по данным ГОСТ 31369—2021.			

Д.2 Плотность компонентов, не приведенных в таблице Д.1, вычисляют по формуле

$$\rho_i = 0{,}1203 \cdot \frac{M_i \cdot P}{T}, \quad (Д.1)$$

где 0,1203 — величина, обратная универсальной газовой постоянной R;

M_i — молярная масса i-го компонента приведена в таблице Д.1, г/моль;

P — абсолютное давление газа 101,3 кПа (760 мм рт. ст.);

T — температура, 293,15 К (20,0 °С).

Плотность газа ρ, кг/м^3, вычисляют по формулам:

$$\rho = \frac{100}{\sum\limits_{i=1}^{N} \frac{w_i}{\rho_i}}; \quad (Д.2)$$

$$\rho = \frac{\sum\limits_{i=1}^{N} x_i \cdot \rho_i}{100}; \quad (Д.3)$$

$$\rho = \frac{\sum\limits_{i=1}^{N} v_i \cdot \rho_i}{100}, \quad (Д.4)$$

где N — число всех компонентов газа.

Д.3 Значение объемной доли $\bar{v}_i$, %, пересчитывают в значение массовой доли w_i, %, по формулам:

$$w_i = \frac{\bar{v}_i \cdot M_i}{z_i \cdot \sum\limits_{i=1}^{N} \frac{\bar{v}_i \cdot M_i}{z_i}} \cdot 100, \quad (Д.5)$$

где z_i — коэффициент сжимаемости i-го компонента при стандартных условиях измерений, приведенный в таблице Д.1;

$$w_i = \frac{\bar{v}_i \cdot \rho_i}{\rho}. \quad (Д.6)$$

Значение массовой доли w_i, %, пересчитывают в значение молярной доли x_i, %, по формуле

$$x_i = \frac{\frac{w_i}{M_i}}{\sum_{i=1}^{N} \frac{w_i}{M_i}} \cdot 100. \quad (Д.7)$$

Значение молярной доли $\overline{x}_i$, %, пересчитывают в значение объемной доли v_i, %, по формуле

$$v_i = \frac{\overline{x}_i \cdot z_i}{\sum_{i=1}^{N} \overline{x}_i \cdot z_i} \cdot 100. \quad (Д.8)$$

Значение объемной доли $\overline{v}_i$, %, пересчитывают в значение молярной доли x_i, %, по формуле

$$x_i = \frac{\frac{\overline{v}_i}{z_i}}{\sum_{i=1}^{N} \left[\frac{\overline{v}_i}{z_i} \right]} \cdot 100. \quad (Д.9)$$

Приложение Е
(справочное)

Значения молярной массы, плотности серосодержащих компонентов

Таблица Е.1 — Молярная масса, плотность серосодержащих компонентов

Наименование компонента	Молярная масса M_i, г/моль	Плотность при температуре 20 °С, кг/м^3, и давлении 760 мм рт. ст.
Сероводород	34,1	1,43
Карбонилсульфид	60,1	2,50
Метилмеркаптан	48,1	2,00
Этилмеркаптан	62,1	2,58
изо-Пропилмеркаптан	76,1	3,17
трет-Бутилмеркаптан	90,2	3,75
н-Пропилмеркаптан	76,1	3,17
втор-Бутилмеркаптан	90,2	3,75
изо-Бутилмеркаптан	90,2	3,75
н-Бутилмеркаптан	90,2	3,75

Библиография

[1] ПМГ 126 Государственная система обеспечения единства измерений. Порядок аттестации методик выполнения измерений и их применения в сферах законодательной метрологии государств — участников Содружества Независимых Государств

[2] Соглашение о проведении согласованной политики в области стандартизации, метрологии и сертификации /Международное соглашение от 13 марта 1992 г.

[3] ИСО 14001:2015 (ISO 14001:2015) Системы экологического менеджмента. Требования и руководство по применению (Environmental management systems — Requirements with guidance for use)

[4] РМГ 61 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

[5] Э. Лейбниц, Х.Г. Штруппе «Руководство по газовой хроматографии» — М.: «Мир», 1988 — 530 с.

[6] ИСО 7870-2—2023 (ISO 7870-2—2023) Статистические методы. Контрольные карты Шухарта (Control charts. Shewhart control charts — Part 2)

МКС 75.160.30:006.354 ОКСТУ 0209

Ключевые слова: газы нефтепереработки, газопереработки, метод определения компонентного состава, газовая хроматография

Редактор *Л.С. Зимилова*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *И.А. Королева*
Компьютерная верстка *И.Ю. Литовкиной*

Сдано в набор 23.09.2024. Подписано в печать 08.10.2024. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 5,12. Уч-изд. л. 4,35.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «Институт стандартизации»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru