МИНИСТЕРСТВО НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
И ПРОЕКТНЫЙ ИНСТИТУТ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ГАЗА
(ВНИПИГАЗПЕРЕРАБОТКА)

РД 39-32-1317-85

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА УГЛЕВОДОРОДОВ (ДО C_{10}) ГАЗОКОНДЕНСАТА И ГАЗА

КРАСНОДАР, 1985 г.

gost.e-ecolog.ru

Министерство нефтяной промышленности

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель министра
_____ Н.С.Донгарян
"8" 05 1985 г.

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА УГЛЕВОДОРОДОВ (ДО C_{10}) ГАЗОКОНДЕНСАТА И ГАЗА

РД - 39-32-1317-85

НАСТОЯЩИЙ ДОКУМЕНТ РАЗРАБОТАН:
ВСЕСОЮЗНЫМ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИМ И ПРОЕКТНЫМ ИНСТИТУТОМ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ГАЗА

Замдиректора по научной работе _____ Е.М. Бреценко

Ответственные исполнители:

Руководитель темы завлабораторией №3 _____ Г.Ф. Фомин

Старший инженер _____ А.М. Шестеров

СОГЛАСОВАНО:

Директор Андижанского СПКБ _____ В.И. Орудзев

Начальник НПО "Союзнефтегазпереработка" _____ Н.П. Волков

Начальник Технического управления _____ П.Н. Бейдиков

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА УГЛЕВОДОРОДОВ (ДО C_{10}) ГАЗОКОНДЕНСАТА И ГАЗА

Вводится взамен РД 39-32-377-80

Приказом Министерства нефтяной промышленности
от 8.10 1985 № 573 Срок введения установлен с 01.01.86
Срок действия до 01.01.91

Настоящая методика устанавливает хроматографический метод определения содержания углеводородов (C_1-C_{10}) в нефтяных (попутных) газах и стабильном газоконденсате, образующемся из этих газов, с помощью пламенно-ионизационного детектора в режиме программирования температуры.

I. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

I.I. Настоящая методика обязательна для газоперерабатывающих предприятий НПО "Союзнефтегазпереработка", перерабатывающих газ с высоким содержанием тяжелых углеводородов (масс. доля, %, $C_{6+выше} \geqslant 0{,}05$).

I.2. Методика устанавливает метод отбора проб, условия проведения анализа смеси углеводородных газов и газоконденсата C_I-C_{IO} и предназначена для уточнения состава сырья, поступающего на ГПЗ, расчета накопления газоконденсата в транспортных газопроводах и сепарационных установках в случаях, обусловленных производственной необходимостью.

I.3. Анализ неуглеводородной части газа допускается проводить по ГОСТ I4920-79. Газ сухой. Метод определения компонентного состава.

I.4. Концентрация каждого из компонентов анализируемой смеси изменяется в пределах, указанных в таблице I.

Таблица I

Наименование компонентов	Газ		Газоконденсат	
	диапазон объемной доли, %		диапазон массовой доли, %	
	верхний	нижний	верхний	нижний
метан	I00,00	I,00	-	-
этан	I00,00	I,00	0,I0	0,0I
пропан	80,00	0,50	I,00	0,0I
изобутан	20,00	0,05	2,00	0,0I
н.бутан	20,00	0,05	2,00	0,0I
Σ изомеров пентана	5,00	0,0I	5,00	0,0I

Продолжение табл.I

Наименование компонентов	Газ		Газоконденсат	
	Диапазон объемной доли, %		Диапазон массовой доли, %	
	верхний	нижний	верхный	нижний
н.пентан	5,00	0,0I	5,00	0,0I
Σизомеров гексана	5,00	0,0I	I0,00	0,0I
н.гексан	5,00	0,0I	20,00	0,I0
C_6-нафтены	5,00	0,0I	I0,00	0,I0
бензол	2,000	0,00I	50,00	0,0I
Σизомеров гептана	2,000	0,00I	20,00	0,I0
C_7-нафтены	2,000	0,00I	20,00	0,I0
н.гептан	2,000	0,00I	50,00	0,50
толуол	2,000	0,00I	50,00	0,0I
Σ изомеров октана	I,000	0,00I	20,00	0,0I
C_8-нафтены	I,000	0,00I	20,00	0,0I
н.октан	I,000	0,00I	20,00	0,0I
ксилолы	I,000	0,00I	I0,00	0,0I
этилбензол	I,000	0,00I	I0,00	0,0I
пропилбензол	0,500	0,00I	5,00	0,0I
кумол	0,500	0,00I	5,00	0,0I
метил-этил-бензолы	0,I00	0,00I	5,00	0,0I
Σизомеров нонана	I,000	0,00I	20,00	0,0I
C_9-нафтены	I,000	0,00I	I0,00	0,0I
н.нонан	I,000	0,00I	20,00	0,0I
Σизомеров декана	0,500	0,00I	I0,00	0,0I
C_{10}-нафтены	0,500	0,00I	5,00	0,0I
н.декан	0,500	0,00I	I0,00	0,0I
неанализируемые примеси	0,500	-	2,00	-

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

2.1. Для измерения содержания углеводородов в нефтяных (попутных) газах и газовых конденсатах применяются аппаратура, реактивы и вспомогательное оборудование, указанные в таблице 2.

Таблица 2

Наименование средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов	Тип (обозначение)	Технические характеристики	Номер ГОСТа или ТУ
Газовый хроматограф	ЛХМ-8МД модель 5		ТУ 25-05-1497-73
Интегратор	И-02, И-05		ТУ 25-04-3194-76
Шкаф сушильный	ШС-3	Температура нагрева 200°С	ТУ 64-1-1411-76
Секундомер	$СОП_{пр}$2а-2	КИ.2	ГОСТ 5072-79
Лупа измерительная	ЛИ-3	10^{X}	ГОСТ 25706-83
Редуктор кислородный	ДКП-1-65		ТУ 26-05-463-76
Линейка счетная логарифмическая	ЛСЛО-250-14А		ГОСТ 5161-72
Система газоснабжения (Генератор водорода)	СГС-2		ТУ 6-09-1.550.044-72
или водород сжатый			ГОСТ 3022-80
Воздух сжатый		Технический	ГОСТ 11882-73
Гелий в баллоне		ВЧ	ТУ 51-940-80
Сита контрольные		размер ячеек 0,50мм; 0,35мм	ГОСТ 5.1757-72

Продолжение табл. 2

Наименование средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов	Тип (обозначение)	Технические характеристики	Номер ГОСТа или ТУ
Микрошприц	МШ-10		ТУ 25-05-2152-76
Статическая газосмесительная установка "Андижан".		Относительная погрешность не более 2,5%	ТУ 39-918-84
Вакуумный насос			ТУ 26-04-528-75
Резиновый шланг			ГОСТ 3399-76
Проволочная сетка			ГОСТ 3584-73
Стеклянная воронка	В-36-50 ХС		ГОСТ 25336-82
Набор чистых углеводородов №1 или -		метан, этан, пропан, бутаны	ТУ 38.4011-79
-набор "Углеводороды C_1-C_4"			ТУ 6-09-2457-72
Смесь поверочная газовая на основе метана	марка А	объемная доля метана в азоте 80-60%	ТУ 6-21-28-79
Набор химпосуды для фракционной перегонки конденсата			по ГОСТ 2177-82
Пробоотборник металлический			ГОСТ 14921-78
Термометр	ТЛ-4	0-200 °С	ГОСТ 2823-73
Весы лабораторные аналитические	ВЛР-200		ТУ 25.06.1131-79

Продолжение табл.2

Наименование средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов	Тип (обозначение)	Технические характеристики	Номер ГОСТа или ТУ
Пипетки I-го класса		Объем I мл; 2 мл	ГОСТ 20292-74
Реактивы поверхностно-активные	ОП-7(ОП-10) твин-60, твин-80		ГОСТ 23361-78
Вода дистиллированная			ГОСТ 6709-72
Спирт этиловый		Технический	ГОСТ 17299-78
Эфир диэтиловый			ГОСТ 8981-78
Ацетон		ХЧ	ГОСТ 2603-79
Пентан		Ч	ТУ 6-09-3661-74
Хлористый кальций		Ч	ГОСТ 4460-77
Набор "Насыщенные углеводороды"	№2	C_6–C_{10}	ТУ 6-09-1997-77
Набор "Ароматические углеводороды"	№3	бензол, толуол, этилбензол, кумол, псевдокумол	ТУ 6-09-1998-77
Изо-октан	для хроматографии	ХЧ	ТУ 6-09-921-76
Пропилбензол	- " -	ХЧ	ТУ 6-09-923-76
Мезитилен	- " -	ХЧ	ТУ 6-09-43-49-77
О-ксилол	- " -	ХЧ	ТУ 6-09-915-76
М-ксилол	- " -	ХЧ	ТУ 6-09-4565-77
П-ксилол	- " -	ХЧ	ТУ 6-09-4609-78
Скваланн		Ч	ТУ МХЗ-25-64 или

Продолжение табл. 2

Наименование средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов	Тип (обозначение)	Технические характеристики	Номер ГОСТа или ТУ
			производстве ГДР
Силохром	С-80	фракция 0,35- - 0,50 мм	ТУ 6-09-17-48-82
Колонка капиллярная стальная		внутр. d =0,25мм длина колонки 100 м	ГОСТ 16285-80
Колонка спиральная стальная		внутр. d =3мм; длина колонки 4 м	ГОСТ 16285-80

Примечания: все приборы и средства должны проходить периодическую поверку. Допускается применение приборов и оборудования с техническими характеристиками, аналогичными указанным в табл. 2.

3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

3.1. Метод хроматографического анализа заключается в разделении газовой (или жидкой) пробы в хроматографической колонке на отдельные составляющие, преобразовании спектра компонентов в электрические сигналы с последующей регистрацией на диаграммной ленте самопишущего прибора. Разделение газовой пробы проводят на стальной спиральной колонке в режиме программирования температуры. Разделение пробы конденсата проводят на стальной капиллярной колонке с программированием температуры. Площа-

ди пиков рассчитывают с помощью интегратора, или вручную методом треугольника. Концентрация компонентов в смеси определяется на основе измерения параметров пика и установления связи между параметром пика и концентрацией анализируемого компонента по результатам предварительной градуировки прибора.

4. ПОДГОТОВКА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ АППАРАТУРЫ

4.I. Подготовка насадочной колонки.

4.I.I.Приготовление сорбента.

Для анализа углеводородного состава нефтяных (попутных) газов используется в качестве сорбента синтетический силикагель "силохром С-80". Для заполнения хроматографической колонки длиной 4 м отсеивается 35-40 $см^3$ силохрома фракции 0,35 +0,50мм. Плотность набивки 7+7,5 $см^3$ сорбента на I м длины колонки. Допускается использовать колонку длиной 3 м и варьировать величину фракции сорбента при условии сохранения характеристик колонки, указанных в разделе 9.

4.I.2. Подготовка колонки.

Перед заполнением колонки сорбентом ее промывают в следующем порядке:

I % -м раствором ОП-7 (ОПНО, твин-60, или твин-80) в дистиллированной воде;

дистиллированной водой;

этиловым спиртом (или ацетоном).

После чего ее сушат в сушильном шкафу при температуре 200°С в течение I часа.

4.I.3. Заполнение колонки производят через стеклянную воронку соединенную с колонкой отрезком резинового шланга. Другой конец колонки закрывают тампоном из проволочной сетки или стек-

ловать и подсоединяют к вакуумному насосу через резиновый шланг. Для лучшего заполнения сорбентом колонки ее слегка постукивают при добавлении порций силохрома С-80.

4.I.4. Колонку устанавливают в термостат хроматографа и, не подсоединяя выходной конец, продувают газом-носителем гелием при расходе 3 $см^3$/мин в течение I часа при I00°С, поднимают температуру до 300°С и продувают колонку еще I0-I2 часов для активации сорбента, затем подсоединяют выходной конец колонки. Дрейф нулевой линии самописца после продувки колонки не должен превышать 2% от шкалы самописца при температуре 200°С. При необходимости стабилизацию колонки повторяют. Для регенерации колонки ее продувают при 260-280°С в течение I часа.

4.I.5. Хроматографическая колонка с силохромом С-80 обеспечивает разделение двух соседних компонентов метан-этан со степенью разделения (R) не менее 0,9 при числе теоретических тарелок (N) не менее 2I00 (для н-бутана). Степень разделения и количество теоретических тарелок определяется по ГОСТ I7567-8I.

4.2. Подготовка капиллярной колонки.

4.2.I. Приготовление раствора жидкой фазы.

Для анализа газоконденсата используется в качестве неподвижной жидкой фазы сквалан. Для нанесения пленки сквалана на поверхность колонки готовят его I0%-й раствор в пентане в количестве 5-I0 мл и хорошо фильтруют.

4.2.2. Подготовку колонки (промывку, заполнение скваланом) выполняют согласно "Техническому описанию и инструкции по эксплуатации" хроматографа ЛХМ-8МД.

4.2.3. В наполнительное устройство помещают I мл I0%-го раствора сквалана в пентане. Капилляр вводится до дна пробирки. Процесс заполнения осуществляется в течение I,5÷2 часов при

постепенном увеличении давления продуваемого через колонку газа до 1 кгс/см^2. После выхода последней капли раствора колонка продувается при этом же давлении (1 кгс/см^2) в течение 12 + 14 часов при комнатной температуре.

4.2.4. Дальнейшая стабилизация фазы осуществляется в термостате хроматографа без подсоединения к детектору при давлении газа-носителя (гелия) перед колонкой 1,4· 10^5 Па (1,4 кгс/см^2), выставленного с помощью редуктора в блоке подготовки газов, при повышении температуры от 25°С до 120°С со скоростью 20°С/ч. При достижении 120°С продувку газом-носителем ведут в течение 12 + 14 часов, затем подсоединяют выходной конец колонки.

Дрейф нулевой линии после стабилизации колонки при температуре 80°С не должен превышать 2% от шкалы самописца. При необходимости стабилизации колонки повторяют.

4.2.5. Стальная капиллярная колонка длиной 100 м обеспечивает разделение двух соседних компонентов 2-метилгептана и 4-метилгептана со степенью разделения (R) не менее 0,95 при числе теоретических тарелок (N) не менее 12000 (для гексана).

4.3. Монтаж и наладка хроматографа ЛХМ-8МД.

4.3.1. Установка и включение хроматографе производится в соответствии с "Техническим описанием и инструкцией по эксплуатации" 1.550.017.ТО.

4.3.2. Поверка хроматографа производится в соответствии с ГОСТ 8.485–83 "Хроматографы аналитические газовые лабораторные. Методы и средства поверки".

5. ПРОВЕДЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

5.1. При проведении анализа должны быть соблюдены условия, соответствующие ГОСТ 24313–80 "Хроматографы аналитические газовые

лабораторные".

5.2. Параметры анализируемой смеси.

температура, К (°С)	298 ± 5 (25 ± 5)
давление, кПа	106,4 ± 9,8

5.3. Содержание примесей в анализируемой смеси, объемная доля, % не более.

	в газе:	в газоконденсате :
влага	не ограничено	0,5
сероводород	2,0	-
меркаптаны	0,1	-

Азот, окись углерода, углекислый газ не мешают проведению анализа.

Если в процессе анализа будут появляться ложные пики и будет сильный дрейф нулевой линии, то необходимо провести регенерацию колонки согласно п.4.1.4.

5.4. Анализ углеводородного состава нефтяных газов и газоконденсата проводят в режиме программирования температуры при условиях, указанных в таблице 3.

Таблица 3

Наименование показателей	Значение показателей	
	для анализа газа	для анализа газоконденсата
1. Рабочая температура испарителя, К(°С)	323 (50)	423 (150)
2. Диапазон изменения температуры хроматографической колонки, К (°С)		
начальная температура	313 (40)	308 (35)

Продолжение табл.3

Наименование показателей	Значение показателей	
	для анализа газа	для анализа газоконденсата
конечная температура	473 (200)	385 (II2)
3. Скорость программирования, °С/мин	6	I
4. Включение программы	сразу после ввода пробы	после выхода н-гептана
5. Длина колонки, м	4	I00
6. Внутренний диаметр, мм	3	0,25
7. Сорбент; жидкая фаза	силохром С-80	сквалан
8. Фракция сорбента, мм	0,35 + 0,50	-
9. Расход газа-носителя гелия, (при 25±5°С), $см^3$/мин	30	I,6
I0. Давление на входе в колонку, Па ($кгс/см^2$)	зависит от плотности набивки колонки сорбентом	$I,4 \cdot I0^5$ (I,4)
II. Коэффициент деления потока газа-носителя для капиллярной колонки	-	I/30
I2. Расход водорода, $см^3$/мин	30	30
I3. Расход воздуха, $см^3$/мин	240	240
I4. Объем вводимой пробы, мкл	I25	0,6
I5. Показание диапазона электрометрического усилителя	зависит от концентрации измеряемого компонента	$I0 \cdot I0^{-I0}$
I6. Скорость подачи диаграм-		

Продолжение табл. 3

Наименование показателей	Значение показателей	
	для анализа газа	для анализа газоконденсата
мной ленты, мм/ч	720	720

6. ОТБОР И ПОДГОТОВКА АНАЛИЗИРУЕМОЙ ПРОБЫ, ВВОД ОБРАЗЦА

6.1. Отбор проб газовой фазы осуществляется в металлический пробоотборник по ГОСТ 14921-78 согласно ГОСТ 18917-82.

Пробоотборник подсоединяют ко входу крана-дозатора, продувают петлю со скоростью 100 ± 50 $см^3$/мин в течение 15 ÷ 20 с и вводят пробу газа в хроматограф посредством перемещения штока крана-дозатора в положении П Анализ.

Отобранная проба должна быть промаркирована и храниться не более одних суток.

6.2. Отбор пробы газоконденсата производится на выходе из сепаратора и из конденсатоотводящей линии в металлический герметичный пробоотборник в соответствии с ГОСТ 14921-78. Проба конденсата маркируется и должна храниться в холодильнике не более трех суток.

При необходимости конденсат отделяют от водной части и профильтровывают. В случае высококипящих газоконденсатов с н.к. выше 174°С из общей массы отобранного газоконденсата берут 100,00 г и отгоняют фракцию с концом кипения 174°С. Остаток взвешивают и определяют выход фракции н.к. 174°С:

$$A = \frac{100 - g}{100} \cdot 100\% = 100 - g \qquad (I)$$

где A – выход фракции с н.к. I74°С, в массовых долях, %;

g – остаток взятой навески газоконденсата в г.

Если конец кипения образца газоконденсата выше I74°С, то анализируется отогнанная фракция н.к. I74°С, а если – ниже I74°С, то для анализа берется исходной образец конденсата. Образец конденсата вводится микрошприцем непосредственно в испаритель хроматографа, откуда через делитель потока он попадает в капиллярную колонку.

Ввод образца должен осуществляться сразу после отбора пробы в шприц из металлического пробоотборника.

6.3. Запись хроматограммы производят, устанавливая масштаб в зависимости от концентрации и условий наибольшего значения высоты пика.

7. ТИПОВАЯ ХРОМАТОГРАММА

7.I. Типовая хроматограмма нефтяного (попутного) газа приведена на рисунке I. Относительное время удерживания ($t_{R_i\,отн.}$), порядок выхода компонентов, характеристические температуры (T_x), относительные объемные коэффициенты чувствительности и плотность паров углеводородов нефтяного газа при стандартных условиях (20°С, 760 мм.рт.ст) приведены в таблице 4.

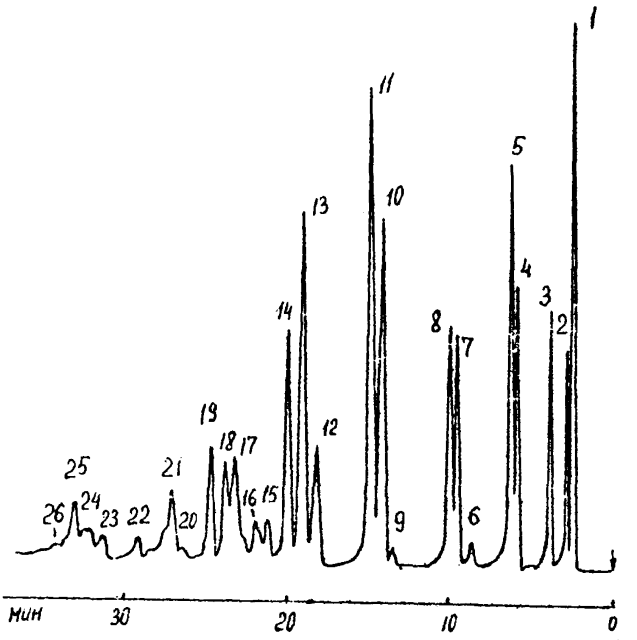

Рис.I. ТИПОВАЯ ХРОМАТОГРАММА НЕФТЯНОГО ГАЗА

Таблица 4

Наименование компонента	t_{R_i} отн.; стандарт-метан	Плотность паров углеводородов газа, ρ, кг/м³	T_x, °С	Значение коэффициента относительной чувствительности, K_i
I. Метан	I,00	0,667	44	I,00
2. Этан	I,26	I,25I	47	0,50
3. Пропан	I,84	I,834	52	0,34
4. Изо-бутан	2,95	2,4I8	60	0,25
5. Бутан	3,I3	2,4I8	67	0,25
6. Нео-пентан	4,52	3,00I	75	0,20
7. Изо-пентан	4,90	3,00I	78	0,20
8. Пентан	5,I4	3,00I	82	0,20
9. Изомеры C_6	6,90	3,585	94	0,I6
I0. - " -	7,I6	3,585	I0I	0,I6
II. Гексан	7,5I	3,585	I07	0,I6
I2. Изомеры C_7	9,I2	4,I68	I2I	0,I4
I3. - " -	9,55	4,I68	I25	0,I4
I4. Гептан	9,97	4,I68	I28	0,I3
I5. Бензол	I0,60	3,249	I32	0,I7
I6. Изомеры C_8	I0,97	4,75I	I37	0,I2
I7. - " -	II,55	4,75I	I4I	0,I2
I8. - " -	II,90	4,75I	I45	0,I2
I9. Октан	I2,35	4,75I	I50	0,I2
20. Изомеры C_9	I3,I4	5,335	I57	0,I0
2I. Толуол	I3,48	3,833	I59	0,I4
22. Нонан	I4,6I	5,335	I70	0,I0
23. Этилбензол	I5,66	4,4I6	I79	0,I3

Продолжение табл. 4

Наименование компонента	t_{Ri} отн.; стандарт-метан	Плотность паров углеводородов газа, ρ, кг/м^3	T_x, °С	Значение коэффициента относительной чувствительности, K_i
24. О-,м-,п-ксилолы	I6,07	4,4I6	I83	0,I3
25. Декан	I6,3I	5,9I8	I86	0,I0
26. Кумол	I6,70	5,000	I88	0,II

7.2. Типовая хроматограмма газоконденсата приведена на рис. 2. Относительное время удерживания ($t_{Ri\,отн}$), порядок выхода компонентов, характеристические температуры (T_x) и относительные массовые коэффициенты чувствительности приведены в таблице 5.

Таблица 5

Наименование компонентов	Характеристические температуры °С	Относительное время удерживания (стандарт-гексан)	Относительные массовые коэффициенты чувствительности ($K_{бенз.}$=I,00
I.Пропан	35	0,56	I,I3
2. Изо-бутан	35	0,59	I,I2
3. Н-бутан	35	0,60	I,I2
4. Изо-пентан	35	0,66	I,II
5.Н-пентан	35	0,70	I,II
6. 2,2-диметилбутан	35	0,78	I,I0

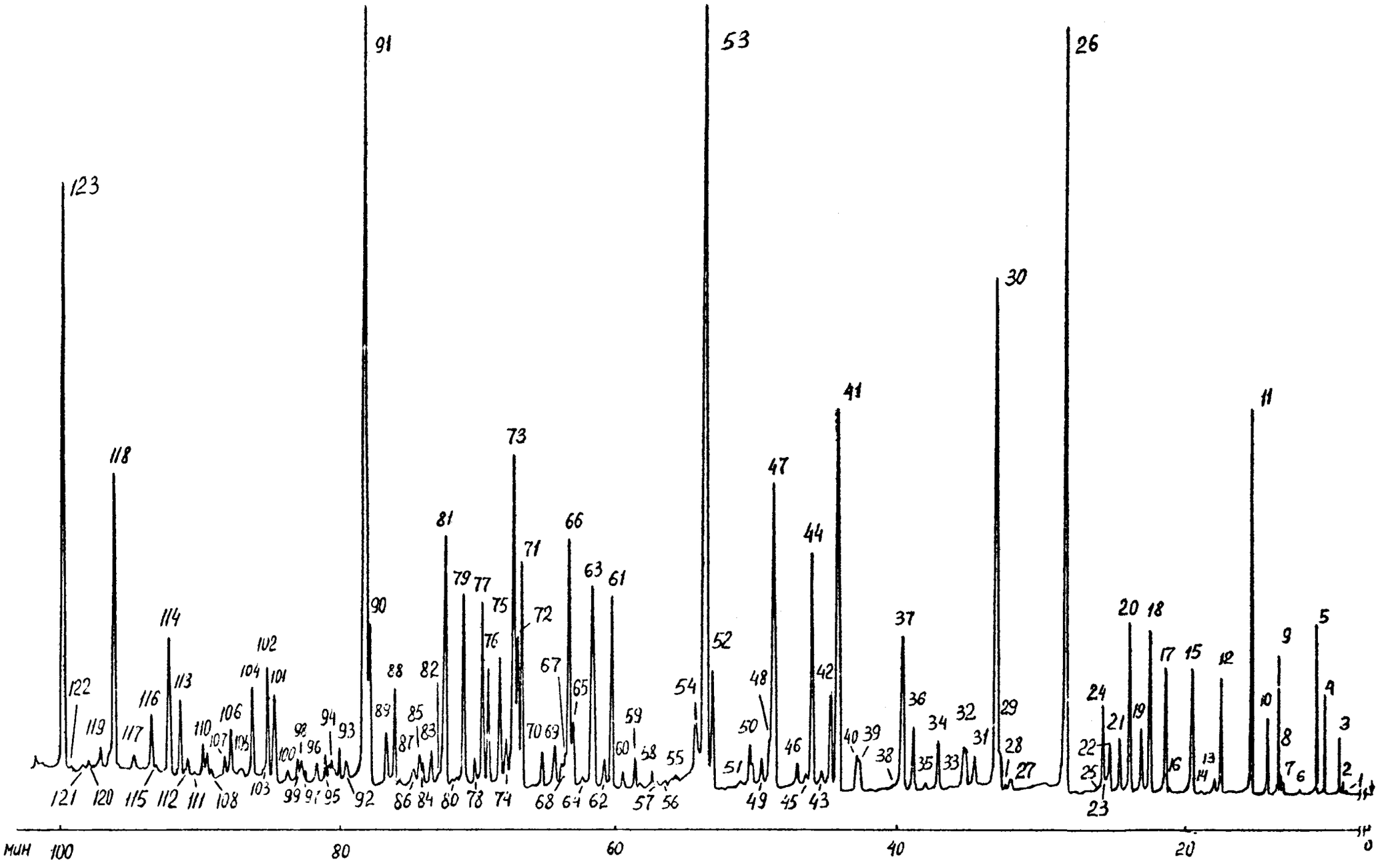

Рис.2. ТИПОВАЯ ХРОМАТОГРАММА ГАЗОКОНДЕНСАТА

Продолжение табл. 5

Наименование компонентов	Характеристические температуры, °С	Относительное время удерживания (стандарт-гексан)	Относительные массовые коэффициенты чувствительности $K_{бенз.} = I,00$
7. Циклопентан	35	0,85	I,08
8. 2,3-диметилбутан	35	0,85	I,I0
9. 2-метилпентан	35	0,87	I,I0
I0. 3-метилпентан	35	0,93	I,I0
II. Н-гексан	35	I,00	I,II
I2. Метилциклопентан	35	I,I3	I,08
I3. 2,2-диметилпентан	35	I,I7	I,I0
I4. 2,4-диметилпентан	35	I,23	I,I0
I5. Бензол	35	I,26	I,00
I6. 3,3-диметилпентан	35	I,38	I,I0
I7. Циклогексан	35	I,40	I,08
I8. 2-метилгексан	35	I,47	I,I0
I9. 2,3-диметилпентан + I,I-диметилциклопентан	35	I,5I	I,I0
20. 3-метилгексан	35	I,57	I,I0
2I. I,3-диметилциклопентан-цис	35	I,62	I,08
22. I,3-диметилциклопентан-транс	35	I,66	I,08
23. 3-этилпентан	35	I,67	I,I0
24. I,2-диметилциклопентан-транс	35	I,69	I,08
25. 2,2,4-триметилпентан	35	I,69	I,I0
26. Н-гептан	35	I,88	I,I0
27. I,2-диметилциклопентан-цис	39	2,I3	I,08

Продолжение табл. 5

Наименование компонентов	Характеристические температуры, °С	Относительное время удерживания (стандарт-гексан)	Относительные массовые коэффициенты чувствительности $K_{отн.}$=1,00
28. 2;2-диметилгексан	40	2,I6	I,I0
29. I,I,3-триметилциклопентан	40	2,I6	I,08
30. Метилциклогексан	4I	2,25	I,08
3I. 2,5-диметилгексан	42	2,30	I,I0
32. 2,4-диметилгексан+этилциклопентан	43	2,38	I,09
33. 2,2,3-триметилпентан	44	2,40	I,I0
34. I,2,4-триметилциклопентан-транс, транс	46	2,43	I,08
35. 3,3-диметилгексан	46	2,5I	I,I0
36. I,2,3-триметилциклопентан-транс, транс	47	2,57	I,08
37. Толуол	48	2,65	I,0I
38. 2,3,4-триметилпентан	48	2,66	I,I0
39. 2,3-диметилгексан	5I	2,83	I,I0
40. 2,3,3-триметилпентан+2-метил-3-этилпентан	5I	2,85	I,I0
4I. 2-метилгептан+I,I,2-триметилциклопентан	52	2,94	I,09
42. 4-метилгептан	53	2,98	I,I0
43. 3,4-диметилгексан+I,2,3-триметилциклопентан-цис, цис	53	3,0I	I,09
44. 3-этилгексан+3-метилгептан	54	3,07	I,I0
45. I,2,4-триметилциклопентан-цис,			

Продолжение табл. 5

Наименование компонентов	Характеристические температуры °С	Относительное время удерживания (стандарт-гексан)	Относительные массовые коэффициенты чувствительности $K_{осн}$=I,00
транс,+2,2,5-триметилциклогексан	54	3,09	I,08
46.I,2,3-триметилциклопентан-цис, транс+I,I,3,3-тетраметилциклопентан	55	3,I3	I,08
47.I,3-диметилциклогексан-цис+I,4-диметилциклогексан-транс	56	3,24	I,08
48.I,I-диметилциклогексан	57	3,26	I,08
49.I-метил-3-этилциклопентан-цис	58	3,32	I,08
50.I-метил-3-этилциклопентан-транс +I-метил-2-этилциклопентан-транс	59	3,33	I,08
5I.I-метил-I-этилциклопентан	60	3,38	I,08
52.I,2,3,4-тетраметилциклопентан-транс, транс, транс	62	3,52	I,08
53.Н-октан	62	3,57	I,I0
54.I,2-диметилциклогексан-транс	63	3,6I	I,08
55.I,3-диметилциклогексан+I,4-диметилциклогексан	64	3,68	I,08
56.2,3,5-триметилгексан	65	3,72	I,08
57.I,I,2,4-триметилциклопентан-транс, цис	66	3,76	I,08
58.2,2-диметилгептан	67	3,82	I,08
59.2,4-диметилгептан	68	3,9I	I,08
60.2-метил-4-этилгексан	69	3,97	I,08

Продолжение табл. 5

Наименование компонентов	Характеристические температуры °С	Относительное время удерживания (стандарт-гексан)	Относительные массовые коэффициенты чувствительности $K_{бенз.}=1,00$
61. 2,6-диметилгептан+1,1-диметил-3-этилциклопентан	70	3,99	1,09
62. 3,5-диметилгептан+2,5-диметилгептан	70	4,00	1,09
63. Этилциклогексан+пропилциклопентан	71	4,09	1,08
64. 1,2-диметилциклогексан-цис	72	4,11	1,08
65. Этилбензол	73	4,18	1,02
66. 1,1,3-триметилциклогексан+1,3-диметил-1-этилциклопентан	73	4,19	1,08
67. 1,4-диметил-2-этилциклопентан-транс, транс	73	4,21	1,08
68. 1,3,5-триметилциклогексан-цис, цис	74	4,23	1,08
69. 1,1,4-триметилциклогексан+1,3-диметил-2-этилциклопентан-транс, транс	74	4,26	1,08
70. 1,2-диметил-3-этилциклопентан-транс, транс	75	4,30	1,08
71. П-ксилол	76	4,42	1,02
72. 2,3-диметилгептан	77	4,44	1,09
73. М-ксилол	77	4,46	1,02
74. 3,4-диметилгептан	78	4,50	1,09
75. 4-этилгептан	78	4,55	1,09

Продолжение табл. 5

Наименование компонентов	Характеристические температуры °С	Относительное время удерживания (стандарт-гексан)	Относительные массовые коэффициенты чувствительности $K_{сенз}$=1,00
76.4-метилоктан	79	4,58	I,09
77.2-метилоктан	80	4,60	I,09
78.3-этилгептан+I,2,4-триметилциклогексан-транс,цис	80	4,65	I,09
79.3-метилоктан	8I	4,70	I,09
80.I,2-диметил-3-этилциклопентан--транс, цис	82	4,73	I,08
8I.О-ксилол	82	4,79	I,02
82.I,2-диметил-3-этилциклопентанцис, транс	83	4,8I	I,08
83.I-метил-3-пропилциклопентанцис	83	4,84	I,08
84.I,2,3-триметилциклогексантранс, транс	84	4,86	I,08
85.I-метил-3-пропилциклопентанцис	84	4,89	I,08
86.I-метил-3-пропилциклопентан-транс	85	4,9I	I,08
87.I,I,2-триметилциклогексан	86	4,96	I,08
88.I,2-диэтилциклопентан-транс+ +I,I,3,5-тетраметилциклогексан	86	5,02	I,08
89.I-метил-3-этилциклогексан-цис	87	5,05	I,08
90.Кумол	88	5,I5	I,03
9I.Н-нонан	89	5,I7	I,09

Продолжение табл. 5

Наименование компонентов	Характеристические температуры °С	Относительное время удерживания (стандарт-гексан)	Относительные массовые коэффициенты чувствительности $K_{\text{отн.}}$ =1,00
92.1-метилбицикло [3.2.1]-октан	90	5,26	1,08
93.1-метил-2-этилциклогексан-транс	90	5,29	1,08
94.1-метил-3-этилциклогексан-транс	91	5,33	1,08
95.Нафтены C_{10}	92	5,37	1,09
96.2,4-диметилоктан	93	5,39	1,09
97.Нафтены C_{10}	93	5,46	1,08
98.1,1,3,4-тетраметилциклогексан-транс	94	5,47	1,08
99.2,5-диметилоктан	94	5,47	1,09
100.н-пропилбензол	95	5,59	1,03
101.Изопропилциклогексан	95	5,52	1,08
102.2,6-диметилоктан+бицикло пентан	96	5,53	1,08
103.3,6-диметилоктан	97	5,65	1,09
104.Пропилциклогексан	97	5,70	1,03
105.3-метил-4-этилгептан	98	5,74	1,09
106.м-этилтолуол	99	5,81	1,03
107.п-этилтолуол	100	5,82	1,03
108.1,1-диметил-3-этилциклогексан	100	5,90	1,08
109.2,3-диметилоктан	100	5,92	1,09
110.3,4-диметилоктан	101	5,93	1,09
111.Нафтен C_{10}	101	5,98	1,08
112.5-метилнонан	102	6,00	1,09
113.4-метилнонан	103	6,03	1,09
114.о-этилтолуол+2-метилнонан	104	6,08	1,08

Продолжение табл.5

Наименование компонентов	Характеристические температуры °С	Относительное время удерживания (стандарт-гексан)	Относительные массовые коэффициенты чувствительности $K_{бенз.}$=1,00
II5.3-метилнонан	I03	6,I4	I,09
II6.Мезитилен	I05	6,I7	I,03
II7.Трет-бутилбензол+I,4-диметил-2-этилциклопентан-транс,цис	I07	6,30	I,09
II8.Псевдокумол	I08	6,35	I,03
II9.I-метил-3-изопропилциклогексан+изобутилбензол	I09	6,42	I,08
I20.Нафтены C_{I0}	II0	6,47	I,08
I2I.Нафтены C_{I0}	II0	6,5I	I,08
I22.I-метил-4-изопропилциклогексан	III	6,52	I,08
I23.Н-декан	II2	6,60	I,09

7.3. Относительное время удерживания отдельных компонентов определяется по формуле:

$$t_{R_i\,отн} = \frac{t_{R_i}}{t_{R\,ст.}}, \qquad (2)$$

где t_{R_i} – время удерживания i-го компонента,с ;

$t_{R\,ст.}$ – время удерживания стандарта (метана – при анализе газа и гексана – при анализе газоконденсата,с.

7.4. Качественную расшифровку индивидуальных компонентов проводят по прилагаемым хроматограммам (рис.I,2) и относительному времени удерживания компонентов (табл.4,5) при строгом соблюдении условий анализа, указанных в табл.3.

Ввиду сложности состава газоконденсата проводится дополнительная идентификация компонентов введением в анализируемый образец искусственной смеси индивидуальных углеводородов-реперов: гексана, гептана, октана, нонана, декана, бензола, толуола, о-, м-,п-ксилолов, этилбензола, кумола, пропилбензола и др. (см. перечень в табл.2). Увеличение высоты хроматографического пика будет свидетельствовать о его принадлежности к добавленному углеводороду-реперу.

Искусственная смесь реперов готовится смешиванием равных количеств вышеуказанных углеводородов (по I мл) в стеклянной посуде с притертой пробкой объемным методом и добавляется в количестве (20±10)% к анализируемой смеси.

8. РАСЧЕТ СОСТАВА АНАЛИЗИРУЕМОЙ СМЕСИ

8.I. Количественный расчет состава нефтяного газа.

8.I.I. Перед проведением количественного расчета проверяется диапазон линейности детектора для определенного объема вводимой пробы (объема дозировочной петли).

Для этого с помощью крана-дозатора последовательно вводится стандартный образец метана в азоте с концентрацией 80%, 20% и 5% объемн. не менее 3-х раз каждый. На основании полученных данных графически на миллиметровой бумаге определяем диапазон линейности пламенно-ионизационного детектора (см. рис.3).

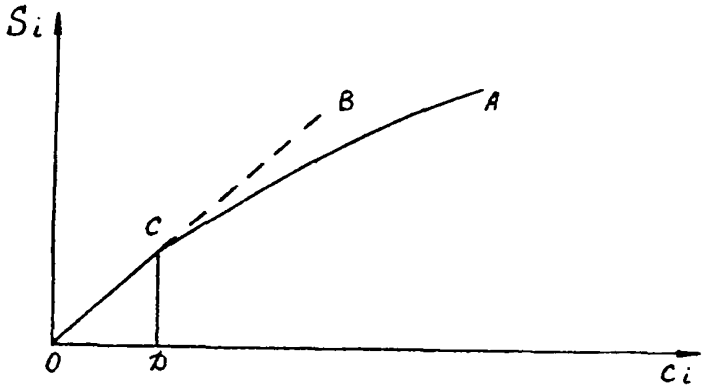

Рис. 3

S_i – площади пиков, соответствующие взятым концентрациям метана C_i ;

ОСВ – теоретическая линейная зависимость сигнала детектора (S_i) от концентрации (C_i);

ОСА – практически полученная кривая зависимости сигнала ДИП (S_i) от концентрации метана (C_i);

ОД – диапазон концентраций, соответствующий линейной зависимости сигнала ДИП (S_i) от концентрации C_i .

8.I.2. Если характеристика ДИП окажется линейной во всем интересующем диапазоне концентраций анализируемой смеси, то для количественного расчета перед вводом пробы вводится стандартный образец метана в азоте с объемной долей, попадающий в диапазон линейности ДИП.

Расчет концентраций компонентов в этом случае ведут по формуле:

$$C_i = C_1 \cdot \frac{F_i}{F_1} \cdot K_i \qquad (3)$$

где C_I – объемная доля метана в азоте в градуировочной смеси,%

C_i – объемная доля i -го компонента в анализируемой

смеси, %;

F_1 – значение площади пика метана на хроматограмме градуировочной смеси, в условных единицах;

F_i – значение площади пика i -го компонента на хроматограмме анализируемой смеси, в условных единицах;

K_i – коэффициент относительной чувствительности хроматографа к измеряемому i -му компоненту, указанный в таблице 4.

Градуировочная смесь метана в азоте вводится в хроматограф ежедневно перед проведением измерений.

8.I.3. Если зависимость сигнала детектора (S_i) от концентрации метана (C_i) не линейна в диапазоне рабочих концентраций анализируемых смесей (на рис.3 отрезок СА), то для количественных расчетов проводят предварительную градуировку прибора. Для градуировки готовят газовую смесь углеводородов C_1–C_4 с помощью аттестованной газосмесительной установки типа "Аидилэн" (или другой аналогичной). Концентрация каждого углеводорода в искусственной смеси должна быть возможно ближе к концентрации тех же компонентов в анализируемой смеси. В этом случае расчет ведут по формуле:

$$C_j = C_j^* \frac{F_{1j}}{F_{2j}} \qquad (4)$$

где C_j – объемная доля j -го компонента (C_1–C_4) в анализируемой смеси, %;

C_j^* – объемная доля j -го компонента (C_1–C_4) в градуировочной смеси, %;

F_{1j} – значение площади пика j -го компонента на хроматограмме анализируемой смеси, в условных единицах;

F_{2j} – значение площади пика j -го компонента на хроматограмме градуировочной смеси, в условных единицах.

Для расчета концентрации остальных компонентов анализируе-

мой смеси (C_5–C_{10}) в хроматограф вводится градуировочная смесь метана в азоте с концентрацией метана, лежащей в области линейности показаний ДИП (на рис.3 отрезок ОД), и дальнейший расчет ведут по формуле 3.

Калибровочную смесь углеводородов C_I – C_4 и метан в азоте вводить ежедневно перед началом измерений .

Ввод градуировочных смесей краном-дозатором.

8.I.4. Для определения потенциального содержания углеводородов газа в г/м^3 расчет проводят по формуле:

$$П_i = 10 C_i \rho_i \qquad (5)$$

где: $П_i$ – потенциальное содержание i-го компонента в газе, г/ст.м^3;

C_i – объемная доля i-го компонента, %;

ρ_i – плотность паров i-го углеводорода в газе при стандартных условиях (20°С, 760мм.рт.ст.), кг/м^3(см.табл.4)

8.2. Расчет углеводородного состава газоконденсата.

8.2.I. Количественный расчет углеводородного состава газоконденсата проводят методом внутренней нормализации. Массовая доля каждого компонента рассчитывается по формуле:

$$C_i = \frac{S_i \cdot K_i}{\sum_1^n S_i K_i} \cdot A \quad , \qquad (6)$$

где: S_i – значение площади пика i-го компонента на хроматограмме анализируемой смеси, в условных единицах;

$\sum_1^n S_i K_i$ – значение суммы приведенных площадей пиков всех определяемых компонентов от метана по декан включительно, в условных единицах;

A – массовая доля фракции газоконденсата н.к. I74°С,

определенная по формуле (I), %;

K_i – массовый коэффициент чувствительности для ДИП (см.табл.5).

8.3. За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений индивидуального состава углеводородов.

9. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРАВИЛЬНОСТИ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

9.I. При периодической проверке правильности выполнения измерений определяется эффективность хроматографической колонки (N) и степень разделения (R) по ГОСТ I7567-8I.

9.2. При проведении анализа газа должны выполняться неравенства:

$N \geqslant$ 2I00 (для н-бутана);

$R \geqslant$ 0,9 (для пары пиков метан-этан).

При анализе газоконденсата должны выполняться следующие неравенства:

$N \geqslant$ I2000 (для н-гексана);

$R \geqslant$ 0,95 (для пары пиков 2-метилгептан-4-метилгептан).

Периодичность контроля этих характеристик – один раз в месяц.

9.3. Допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений, получаемыми одним исполнителем, использующим одну и ту же аппаратуру (сходимость) не должны превышать значений, указанных в табл.6. Допускаемые расхождения между результатами анализа одной и той же пробы, полученными в двух лабораториях (воспроизводимость) не должны превышать

значений, указанных в табл.6.

Таблица 6

Массовая доля углеводородов, %	Допускаемые расхождения, %	
	сходимость	воспроизводимость
Свыше 10,000 до 100,000 включительно	0,400	0,600
- " - 2,000 до 10,000 - " -	0,300	0,400
- " - 0,500 до 2,000 - " -	0,200	0,350
- " - 0,100 до 0,500 - " -	0,050	0,150
- " - 0,010 до 0,100 - " -	0,010	0,020
- " - 0,001 до 0,010 - " -	0,002	0,004

9.4. Контроль стабильности коэффициентов чувствительности хроматографа к анализируемым компонентам.

9.4.1. Ввиду недоступности всех индивидуальных компонентов газоконденсата, проводится контроль стабильности коэффициентов чувствительности искусственных смесей наиболее общедоступных углеводородов: пентана, гексана, гептана, циклогексана, октана, нонана, декана, толуола, о-, м-, п-ксилолов, кумола, этилбензола, пропилбензола по отношению к бензолу, коэффициент чувствительности которого принят за единицу.

9.4.2. Контрольные смеси готовят весовым методом, смешиванием равных количеств (по 1 мл) вышеназванных компонентов в стеклянной посуде с притертой пробкой. Взвешивание проводить на аналитических весах с точностью до 0,001 г.

Концентрация i -го компонента градуировочной смеси определяется по формуле:

$$C_i = \frac{m_i}{\sum_1^3 m_i} \cdot 100 \qquad (7)$$

где m_i – масса i -го компонента, в г;

$\sum_{i}^{n} m_i$ – общая масса всех индивидуальных углеводородов, взятых для приготовления градуировочной смеси, в г.

Погрешность приготовления градуировочной смеси не должна превышать 0,5% и определяется в соответствии с МИ 216-80.

Полученная смесь углеводородов может храниться в стеклянной посуде с притертой пробкой в прохладном месте не более трех суток.

9.4.3. При анализе газа проводят контроль стабильности коэффициентов чувствительности искусственной смеси равных количеств углеводородов C_1–C_4 , полученной с помощью газосмесительной установки типа "Андижан", по отношению к метану.

9.4.4. Коэффициенты чувствительности определяются по формуле:

$$K_i = \frac{S_{ст.} \cdot C_i}{S_i \cdot C_{ст.}} \quad , \qquad (8)$$

где S_i – значение площади пика i -го компонента, в условных единицах;

$S_{ст.}$ – значение площади пика стандарта (метана – для газа и бензола – для газоконденсата), в условных единицах;

C_i – концентрация i -го компонента в градуировочной смеси, %;

$C_{ст}$ – концентрация метана (бензола) в градуировочной смеси, %.

9.4.5. Контроль стабильности коэффициентов чувствительности к анализируемым компонентам проводят один раз в шесть месяцев и определяют по формуле:

$$A = \frac{K_т - K_{гр}}{K_{гр}} \quad , \qquad (9)$$

где K_{τ} – значение коэффициента чувствительности, получаемое в процессе периодической проверки;

$K_{гр}$ – значение коэффициента чувствительности, определяемое на стадии метрологической аттестации методики согласно МИ 137-77.

При этом должно выполняться неравенство:

$$A \leqslant 2\sigma_{гр}$$

где $\sigma_{гр}$ – погрешность измерения градуировочного коэффициента, определяемая по МИ 137-77.

10. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

10.1. Хроматограф ЛХМ-8МД должен обслуживать сотрудник с квалификацией не ниже техника КИПиА.

10.2. Проведение измерений состава анализируемой смеси должно производиться специалистом с квалификацией не ниже лаборанта IУ разряда.

11. ТРЕБОВАНИЯ К ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

11.1. При проведении хроматографического анализа должны быть выполнены требования следующих действующих документов: "Правила безопасности в газовом хозяйстве", утвержденные Госгортехнадзором 26.06.78, "Правила технической эксплуатации электроустановок потребителей", утвержденных Госэнергонадзором 12.04.69 г.

При работе с хроматографом ЛХМ-8МД необходимо руководствоваться разделом 10 "Технического описания и инструкции по эко-

плуатации". При работе на хроматографах других моделей пользуются соответствующим разделом инструкции по эксплуатации к этому прибору.

II.2. Разрешается работать с измерительными приборами, которые своевременно прошли периодическую поверку, опломбированы и имеют клеймо или паспорт с соответствующими отметками.

II.3. Работы с жидкими углеводородами при приготовлении градуировочных смесей проводить в вытяжном шкафу с соблюдением мер предосторожности.

Приложение I

(обязательное)

ПЕРЕЧЕНЬ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ, ВХОДЯЩЕЙ В РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

I. ГОСТ 24313-80, ГСИ. Хроматографы аналитические газовые лабораторные. Основные параметры, технические требования, методы испытаний.

2. ГОСТ 8.485-83, ГСИ. Хроматографы аналитические газовые лабораторные. Методы и средства поверки.

3. ГОСТ I7567-8I. Хроматография газовая. Термины и определения.

4. ГОСТ I492I-78. Газы углеводородные сжиженные. Метод отбора проб.

5. ГОСТ I89I7-82. Газ горючий природный. Метод отбора проб.

6. ГОСТ I4920-79. Газ сухой. Метод определения компонентного состава.

7. ГОСТ 8.010-72. ГСИ. Общие требования к стандартизации и аттестации методик выполнения измерений.

8. ГОСТ 8.326-78. ГСИ. Метрологическое обеспечение разработки, изготовления и эксплуатации нестандартизованных средств измерений.

9. ОСТ 39-I32-8I. Организация и порядок проведения ведомственной метрологической аттестации хроматографических измерений.

I0. МИ 2I6-80. ГСИ. Методика метрологической аттестации градуировочных смесей для хроматографии, приготовленных на основе стандартных образцов состава исходных веществ.

II. МИ I37-77. Методика по нормированию метрологических характеристик, градуировке, поверке хроматографических приборов универсального назначения и оценке точности результатов хроматографических измерений.

МА 02682 18.10.85 г. Заказ № 1042. Тираж 150 экз. Объем 2,25 п. л.

Типография крайисполкома, г. Краснодар, ул. Красная, 35.

gost.e-ecolog.ru