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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

**ГОСТ 10679— 2019**

# ГАЗЫ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ СЖИЖЕННЫЕ

## Метод определения углеводородного состава

**Издание официальное**

Москва
Стандартинформ
2019

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 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 января 2019 г. № 115-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 |
|---|---|---|
| Армения | AM | Минэкономики Республики Армения |
| Беларусь | BY | Госстандарт Республики Беларусь |
| Казахстан | KZ | Госстандарт Республики Казахстан |
| Киргизия | KG | Кыргызстандарт |
| Россия | RU | Росстандарт |
| Узбекистан | UZ | Узстандарт |
| Украина | UA | Минэкономразвития Украины |

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 3 апреля 2019 г. № 118-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 10679—2019 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2020 г.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 10679—76

*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 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»*

© Стандартинформ, оформление, 2019

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 и обозначения . . . . . 3
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы . . . . . 3
5 Метод измерений . . . . . 5
6 Требования к обеспечению безопасности выполняемых работ и охраны окружающей среды . . . . . 5
7 Требования к квалификации исполнителей . . . . . 5
8 Требования к условиям выполнения измерений . . . . . 5
9 Отбор и хранение проб . . . . . 7
10 Подготовка к проведению измерений . . . . . 7
11 Проведение измерений . . . . . 8
12 Обработка результатов измерений . . . . . 8
13 Оформление результатов измерений . . . . . 14
14 Контроль точности результатов измерений . . . . . 15
Приложение А (обязательное) Требования к метрологическим характеристикам стандартных образцов — имитаторов состава сжиженных углеводородных газов . . . . . 16
Приложение Б (рекомендуемое) Типовые хроматограммы сжиженных углеводородных газов . . . . . 17
Приложение В (рекомендуемое) Подготовка насадочных колонок . . . . . 25
Приложение Г (рекомендуемое) Определение относительных поправочных коэффициентов . . . . . 28
Приложение Д (справочное) Значения молярных масс и плотностей сжиженных углеводородов . . . . 29
Библиография . . . . . 30

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 УГЛЕВОДОРОДНЫЕ СЖИЖЕННЫЕ

## Метод определения углеводородного состава

Liquefied hydrocarbon gases. Method for determination of the hydrocarbon composition

**Дата введения — 2020—01—01**

## 1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт распространяется на сжиженные углеводородные газы (пропан, пропен, бутаны, бутены с примесями сопутствующих компонентов и/или их смеси) (далее — СУГ), получаемые при переработке нефти, газового конденсата, попутного нефтяного и природного газов, и устанавливает метод измерения содержания входящих в их состав парафиновых и олефиновых углеводородов $C_1$—$C_5$ и выше в единицах массовой или молярной доли в диапазонах измерений, указанных в таблице 1.

Таблица 1 — Диапазон измерений массовой и молярной доли углеводородных компонентов в СУГ

| Наименование компонента | Диапазон значений массовой доли, % | Диапазон значений молярной доли, % |
|---|---|---|
| Метан | 0,005—2,000 | 0,005—6,000 |
| Этан, этен, этин, пропин | 0,005—2,000 | 0,005—4,000 |
| Пропан, пропен, изобутан, *н*-бутан | 0,010—99,980 | 0,010—99,980 |
| Бутены, бутадиен-1,3 | 0,010—70,000 | 0,010—70,000 |
| Пентаны, пентены, пентадиены* | 0,010—6,000 | 0,010—6,000 |
| Гексаны* | 0,010—6,000 | 0,010—5,000 |
| Циклопропан | 0,005—1,000 | 0,005—1,500 |
| * По данным, приведенным в настоящем стандарте, можно измерять содержание углеводородов в более широком диапазоне значений массовой (молярной) доли. | | |

1.2 Данные по компонентному составу СУГ можно использовать для упрощенного вычисления значений их физических свойств, таких как плотность, давление насыщенных паров, октановое число.

1.3 Настоящий метод измерений предназначен для применения в аналитических (испытательных) лабораториях нефтехимических, газо- и нефтеперерабатывающих предприятий при контроле качества СУГ.

## 2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 12.1.004—91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.005—88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

**Издание официальное**

ГОСТ 12.1.007—76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.009—2017 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.4.010—75 Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты. Рукавицы специальные. Технические условия

ГОСТ 12.4.011—89 Система стандартов безопасности труда. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация

ГОСТ 12.4.021—75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 12.4.068—79 Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты дерматологические. Классификация и общие требования

ГОСТ 12.4.103—83 Система стандартов безопасности труда. Одежда специальная защитная, средства индивидуальной защиты ног и рук. Классификация

ГОСТ 12.4.253—2013 (EN 166:2002) Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты глаз. Общие технические требования

ГОСТ 83—79 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 2768—84 Ацетон технический. Технические условия

ГОСТ 28656—201 Газы углеводородные сжиженные. Расчетный метод определения плотности и давления насыщенных паров

ГОСТ 3022—80 Водород технический. Технические условия

ГОСТ 3164—78 Масло вазелиновое медицинское. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 6613—86 Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 8136—85 Оксид алюминия активный. Технические условия

ГОСТ 8728—88 Пластификаторы. Технические условия

ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 10146—74 Ткани фильтровальные из стеклянных крученых нитей. Технические условия

ГОСТ 13861—89 (ИСО 2503—89) Редукторы для газопламенной обработки. Общие технические условия

ГОСТ 14921—2018 Газы углеводородные сжиженные. Методы отбора проб

ГОСТ 17433—80 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности

ГОСТ 17567—81 Хроматография газовая. Термины и определения

ГОСТ 24104—2001 Весы лабораторные. Общие технические требования*

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 26703—93 Хроматографы аналитические газовые. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 28498—90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

ГОСТ 31369—2008 (ИСО 6976:1995) Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава

ГОСТ OIML R 76-1—2011 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 в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

---

* В Российской Федерации также действует ГОСТ Р 53228—2008 «Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания».

## 3 Термины, определения и обозначения

3.1 В настоящем стандарте применены термины, определения и обозначения в соответствии с ГОСТ 17567, [1]—[4]*, а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1.1 **газы углеводородные сжиженные**; СУГ: Смесь углеводородов (пропана, пропена, бутанов, бутенов и бутадиенов с присутствием метана, этана, этена и/или пентанов и пентенов), преобразованная в жидкое состояние.

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

3.1.3 **предел обнаружения:** Наименьшее содержание компонента, которое может быть количественно определено с помощью используемой методики измерений с установленными значениями показателей точности.

3.2 В настоящем стандарте использованы следующие обозначения:

- $w_i$ — массовая доля *i*-го компонента СУГ, %;
- $x_i$ — молярная доля *i*-го компонента СУГ, %;
- $C_{5+}$ — группа углеводородов с числом атомов углерода от пяти и выше, массовую (молярную) долю которых рассматривают как один компонент со свойствами *н*-пентана.

Примечание — Остальные обозначения указаны в тексте настоящего стандарта.

## 4 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

4.1 Хроматограф газовый лабораторный, оснащенный:

а) детектором по теплопроводности (ДТП) или пламенно-ионизационным детектором (ПИД), обеспечивающим предел обнаружения массовой или молярной доли компонентов 0,001 % или менее;

б) колонкой насадочной или капиллярной, обеспечивающей удовлетворительное разделение компонентов анализируемой пробы при условиях выполнения измерений;

в) термостатом колонок, обеспечивающим программируемое регулирование скорости подъема температуры и/или поддержание заданной температуры с пределом допускаемого отклонения температуры термостата от среднего значения не более 0,1 °С в диапазоне рабочих температур. Регулирование температуры при измерениях должно обеспечить повторяемость времени удерживания компонентов одной пробы не более 3 с;

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

д) электронными средствами поддержания скорости и давления потоков газа-носителя, водорода и воздуха, обеспечивающими получение стабильных характеристик удерживания определяемых компонентов;

е) насадочным или капиллярным испарителем;

ж) системой ввода образца, обеспечивающей ввод постоянного объема пробы СУГ от 0,05 до 1,00 мм$^3$ в зависимости от выбранной комплектации прибора. Система дозирования образца СУГ, включающая кран-дозатор из коррозионно-стойкого материала и регулируемое пневмосопротивление, должна обеспечить повторяемость вводимого количества пробы не более 2 % при требуемой чувствительности для обнаружения минимального содержания определяемого компонента согласно 1.1, при этом содержание компонентов в измеряемом образце не должно превышать верхний предел линейности детектора;

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

к) краном — переключателем для обратной продувки (при необходимости).

---

* В Российской Федерации также действуют ГОСТ Р 8.563—2009 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений», ГОСТ Р 53621—2009 «Переработка природного газа. Термины и определения», ГОСТ Р ИСО 5725.1-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

4.2 Стандартные образцы (далее — СО) утвержденного типа — газожидкостные смеси, имитирующие состав исследуемого образца СУГ, например ГСО-СУГ-ПА, ГСО-СУГ-БТ, ГСО-СУГ-ПТ, ГСО-СУГ-ПБТ (СПБТ), ГСО-СУГ-ПБА, СУГ-Ю-1. В паспорте на ГСО-СУГ должно быть указано содержание компонентов как в массовых, так и молярных долях. Требования к метрологическим характеристикам СО приведены в приложении А.

4.3 Редуктор баллонный по ГОСТ 13861.

4.4 Насос вакуумный типа АВД.

4.5 Весы лабораторные второго класса точности и ценой деления 0,001 г по ГОСТ 24104 или ГОСТ OIML R 76-1.

4.6 Термометр лабораторный с ценой деления 1,0 °С по ГОСТ 28498.

4.7 Колба круглодонная типа КГУ-2-2-100 или КГУ-3-2-100 по ГОСТ 25336.

4.8 Ступка по ГОСТ 9147.

4.9 Стакан 3 по ГОСТ 9147 или типа Н-1-150 по ГОСТ 25336.

4.10 Барометр-анероид с диапазоном измерений от 80 до 106 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.) и ценой деления 0,1 кПа типа БАММ-1.

4.11 Гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 20 % до 90 % и абсолютной погрешностью не более 5 %.

4.12 Пробоотборник металлический по ГОСТ 14921. Вместимость пробоотборника зависит от количества продукта, необходимого для измерения конкретного показателя (или показателей) качества.

4.13 Колбонагреватель лабораторный типа ПЭ-4100.

4.14 Сита лабораторные с сетками по ГОСТ 6613.

4.15 Печь муфельная электрическая, обеспечивающая нагрев до температуры 1100 °С типа СНОЛ 3/11.

4.16 Микрошприц или шприц любого типа вместимостью 1 $см^3$.

4.17 Шкаф сушильный любого типа, обеспечивающий нагревание до температуры 150 °С.

4.18 Чашка фарфоровая по ГОСТ 9147.

4.19 Эксикатор 2—230 по ГОСТ 25336.

4.20 Гелий сжатый марки А.

4.21 Водород марки А по ГОСТ 3022. Допускается использовать генератор водорода, обеспечивающий получение водорода по ГОСТ 3022.

4.22 Воздух сжатый класса 1 по ГОСТ 17433. Допускается использовать компрессор любого типа, обеспечивающий необходимое давление и чистоту воздуха.

4.23 Носители твердые для 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;
- трепел Зикеевского карьера (ТЗК), фракция размером частиц от 0,250 до 0,315 мм или от 0,250 до 0,500 мм;
- кирпич диатомитовый измельченный, фракция с размером частиц от 0,14 до 0,25 мм или от 0,250 до 0,315 мм, или другой твердый носитель, обеспечивающий аналогичное разделение.

4.24 Фазы жидкие для хроматографии квалификации ч. д. а:

- триэтиленгликольдибутират (ТЭГДБ);
- дибутилфталат (ДБФ) по ГОСТ 8728;
- масло вазелиновое (медицинское) (ВМ) по ГОСТ 3164;
- бис-2-(цианэтил)овый эфир [оксидипропионитрил (ОДПН)] для хроматографии, квалификации ч. д. а. или ч.

4.25 Ацетон по ГОСТ 2768.

4.26 Эфир диэтиловый.

4.27 Кислота азотная по ГОСТ 4461.

4.28 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

4.29 Индикатор метиловый оранжевый, водный раствор массовой долей 0,2 %.

4.30 Натрий углекислый по ГОСТ 83.

4.31 Пропан с массовой долей не менее 90 %.

4.32 Стеклоткань по ГОСТ 10146.

4.33 Воронка лабораторная В-36-80 ХС по ГОСТ 25336.

Примечание — Допускается применять другие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы с характеристиками, не уступающими указанным, и обеспечивающие получение результатов измерений с точностными характеристиками не ниже предусмотренных настоящим стандартом.

## 5 Метод измерений

Метод измерения компонентного состава СУГ основан на разделении компонентов пробы с помощью газовой хроматографии и последующей их регистрации детектором по теплопроводности или пламенно-ионизационным детектором. Значения массовой или молярной доли компонентов определяют при обработке хроматографических данных методом внутренней нормализации с применением относительных массовых или молярных поправочных коэффициентов или абсолютной градуировкой с использованием абсолютных молярных градуировочных коэффициентов и последующим нормированием измеренных значений.

## 6 Требования к обеспечению безопасности выполняемых работ и охраны окружающей среды

6.1 К выполнению измерений допускают сотрудников, изучивших требования к обеспечению мер безопасности при работе на хроматографе, изложенные в соответствующем разделе руководства по эксплуатации прибора.

6.2 Помещение лаборатории, в котором проводят работу с СУГ, в соответствии с положениями ГОСТ 12.4.021 должно быть оснащено вентиляцией, обеспечивающей нормы санитарной гигиены по ГОСТ 12.1.005, удовлетворять требованиям пожаро- и взрывобезопасности согласно ГОСТ 12.1.009 и иметь средства пожаротушения, регламентированные ГОСТ 12.1.004.

6.3 Компоненты фракций СУГ по токсикологической характеристике относят согласно ГОСТ 12.1.005 к веществам класса опасности IV. При работе с этими веществами необходимо соблюдать в соответствии с ГОСТ 12.1.007 общие требования безопасности, установленные для вредных веществ, санитарного ограничения их содержания в воздухе рабочей зоны, а также их периодического контроля.

6.4 Все сотрудники, работающие с СУГ, для предотвращения или уменьшения воздействия опасных и вредных производственных факторов должны быть обеспечены в соответствии с требованиями ГОСТ 12.4.011 средствами как коллективной, так и индивидуальной защиты.

6.5 Лица, отбирающие пробы СУГ, должны иметь средства индивидуальной защиты: защитные очки по ГОСТ 12.4.253, специальную одежду, обувь, рукавицы или перчатки по ГОСТ 12.4.103 и ГОСТ 12.4.010, а также мази и пасты в соответствии с ГОСТ 12.4.068 согласно установленным нормативам.

Примечание — Настоящий стандарт не содержит указаний по всем проблемам безопасности, возникающим при отборе, хранении и анализе проб СУГ. Пользователь должен предусмотреть меры по обеспечению безопасности и здоровья работников и определить соответствующие ограничения.

## 7 Требования к квалификации исполнителей

К выполнению измерений углеводородного состава СУГ допускают сотрудников, имеющих среднее специальное или высшее образование, владеющих техникой анализа методом газовой хроматографии, знающих алгоритм обработки результатов измерений, строго соблюдающих инструкцию по эксплуатации газового хроматографа, прошедших обязательный инструктаж и проверку знаний по технике безопасности и охране труда, имеющих допуск к работе согласно утвержденным в установленном порядке инструкциям лаборатории.

## 8 Требования к условиям выполнения измерений

### 8.1 Общие условия выполнения хроматографических измерений

8.1.1 При выполнении измерений соблюдают условия, регламентированные ГОСТ 26703 и/или установленные в эксплуатационной документации на измерительное оборудование.

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

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

### 8.2 Условия выполнения хроматографического анализа

8.2.1 При выполнении измерений допускается использовать различные аналитические системы, обеспечивающие соблюдение требований 4.1.

8.2.2 Применяемая аналитическая система должна обеспечить необходимую степень разделения основных компонентов СУГ, которая должна быть не менее 0,5. Степень разделения вычисляют по ГОСТ 17567 (подраздел 41 или 42).

8.2.3 В качестве примера в таблицах 2 и 3 приведены часто применяемые аналитические системы и рекомендуемые условия проведения измерений компонентного состава СУГ.

Таблица 2 — Рекомендуемые условия выполнения измерений и требования к насадочным колонкам*

| Параметр | Значение параметра | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Колонка | ТЗК/(ВМ+ДБФ) | $Al_2O_3$/ВМ | ТЗК/ВМ | ТЗК/ОДПН | Кирпич/ТЭГДБ |
| Длина колонки, м: | 6 | | | | |
| - секция 1—ТЗК + ВМ<br>- секция 2—ТЗК + ДБФ | 4<br>2 | — | — | — | — |
| Внутренний диаметр колонки, мм | 3 | | | | |
| Температура термостата колонок, °С | 50 | | | 25—35 | |
| Температура термостата детектора (ДТП или ПИД), °С | 120 ± 10 | | | | |
| Температура термостата испарителя, °С | 60—100 | | | | |
| Газ-носитель:<br>- ДТП<br>- ПИД | Гелий<br>Гелий, азот | | | | |
| Расход газа-носителя, $см^3$/мин | 40—50 | | | | |
| Объем пробы, $мм^3$ (мкл):<br>- ДТП<br>- ПИД | 0,50—1,00<br>0,10—0,30 | | | | |
| Продолжительность измерений, мин | 25—35 | | | | |

Таблица 3 — Рекомендуемые условия выполнения измерений и требования к капиллярным колонкам

| Параметр | Значение параметра | |
|---|---|---|
| | Колонка WCOT | Колонка PLOT |
| Материал колонки | Плавленый кварц | |
| Длина колонки, м | 100 | 30 или 50 |
| Внутренний диаметр, мм | 0,25 | 0,53 |
| Неподвижная фаза, толщина пленки, мкм | Полидиметилсилоксан, 0,5 | — |
| Сорбент, мкм | — | $Al_2O_3/Na_2SO_4$, 15 |
| Начальная температура термостата колонок, °С | 0 | 100 |
| Время выдерживания, мин | 15 | 7 |
| Скорость нагревания термостата колонки, °С/мин | 1 | 5 |
| Конечная температура нагревания термостата колонки, °С | 25 | 180 |

* Ток детектора для ДТП, расходы вспомогательных газов для ПИД (воздух, водород, поддув газа-носителя) задают в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации хроматографа.

*Окончание таблицы 3*

| Параметр | Значение параметра | |
|---|---|---|
| | Колонка WCOT | Колонка PLOT |
| Температура испарителя, °С | 60—100 | |
| Температура ПИД, °С | 250 | |
| Газ-носитель | Гелий (азот) | |
| Расход газа-носителя, $см^3$/мин | 3,07 | 6,5 |
| Расход водорода, $см^3$/мин | 20 | 50 |
| Расход воздуха, $см^3$/мин | 200 | 500 |
| Деление потока | 1:50 | 1:40 |
| Объем пробы, $мм^3$ | 0,10—0,25 | |
| Время анализа, мин | 25—40 | |
| Примечание — В зависимости от используемой модели хроматографа и аналитической колонки допускается изменение условий измерений с целью их оптимизации для обеспечения разделения компонентов не хуже, чем на типовых хроматограммах, приведенных в приложении Б. | | |

Хроматограммы некоторых фракций СУГ, полученные при условиях выполнения измерений, указанных в таблице 2, приведены на рисунках Б.1—Б.13 (приложение Б). Хроматограммы СУГ, полученные при условиях, указанных в таблице 3, представлены на рисунках Б.14, Б.15 (приложение Б).

## 9 Отбор и хранение проб

Пробы СУГ отбирают и хранят в соответствии с ГОСТ 14921.

## 10 Подготовка к проведению измерений

10.1 Перед выполнением анализа проводят:
а) подготовку хроматографической колонки;
б) подготовку измерительной аппаратуры.

### 10.2 Подготовка хроматографической колонки

#### 10.2.1 Подготовка насадочных колонок

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

#### 10.2.2 Подготовка капиллярных хроматографических колонок

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

#### 10.2.3 Регенерация хроматографической колонки

Регенерацию хроматографической колонки проводят, если при эксплуатации прибора превышен уровень шумов нулевой линии, приведенный в методике поверки, 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.

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

### 10.3 Подготовка хроматографа

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

10.3.2 В зависимости от цели измерений и возможностей хроматографического оборудования анализ сжиженных газов, содержащих углеводороды $C_{5+}$, допускается проводить, применяя обратную продувку колонки потоком газа-носителя с регистрацией суммарного пика углеводородов.

## 11 Проведение измерений

11.1 Подключение хроматографа к сети, проверку на герметичность и вывод на режим (см. 8.2) выполняют в соответствии с 10.3.1. После стабилизации нулевой линии на максимально чувствительной шкале прибора приступают к выполнению измерений.

Примечание — Перед выполнением (или после) измерений рекомендуется проводить контрольное («холостое») измерение, т. е. без ввода пробы, но при соблюдении условий измерений по 8.2. Данная процедура позволяет получить информацию о работе оборудования и проконтролировать возможное наличие (накопление) в аналитической системе остаточных нелетучих компонентов от предыдущих проб или из газа-носителя.

11.2 Пробу СУГ вводят в хроматограф краном-дозатором сжиженных газов с низа вертикально расположенного пробоотборника, установив на выходной линии дозатора регулируемое пневмосопротивление. При закрытом положении регулируемого пневмосопротивления осторожно открывают нижний вентиль пробоотборника, заполняя анализируемой пробой СУГ линию, ведущую к дозатору и регулируемому пневмосопротивлению. После достижения жидкофазного потока пробы осторожно приоткрывают регулируемое пневмосопротивление и, плавно регулируя, продувают дозирующую систему от 15 до 20 с, визуально контролируя равномерность струи СУГ и ее однофазность, т. е. отсутствие пузырьков во фторопластовом трубопроводе на входе и выходе из дозатора. При появлении сплошного потока пробы СУГ закрывают регулируемое пневмосопротивление и вводят образец в хроматограф. Продувка дозирующей системы СУГ способствует ее охлаждению, обеспечивая более высокую повторяемость введения пробы в жидкофазном состоянии.

Примечания

1 Наличие пузырьков свидетельствует о разгазировании пробы при ее вводе в хроматограф, что может быть вызвано недостаточным давлением насыщенных паров образца и, следовательно, ведет к несопоставимым результатам.

При появлении пузырьков пробоотборник отсоединяют и повторно отбирают пробу СУГ или создают в пробоотборнике избыточное давление при помощи инертного газа (гелия).

2 При выполнении измерений с использованием пробоотборников поршневого типа (постоянного давления/переменного объема) необходимо обратить внимание на соответствие технических характеристик крана-дозатора условиям его эксплуатации.

3 На линии, соединяющей пробоотборник с краном-дозатором, для предохранения его поверхности от повреждения устанавливают фильтр для улавливания механических примесей, которые могут образоваться при подсоединении/отсоединении к дозирующей системе баллонов с ГСО или измеряемым газом.

4 Допускается вводить пробы СУГ шприцем с клапаном для удерживания образца («запирающий шприц»).

11.3 Анализ проб СУГ, содержащих бутадиен-1,3, следует проводить на капиллярных колонках или насадочных, заполненных сорбентами на основе оксида алюминия и ВМ, ТЗК и ОДПН или диатомитового кирпича и ТЭГДБ.

Примечание — Если на используемой насадочной колонке отсутствует разделение пиков воздуха и метана, то в качестве детектора следует применять ПИД.

## 12 Обработка результатов измерений

12.1 Идентификацию компонентов анализируемого образца СУГ проводят, сравнивая хроматограмму с полученными при идентичных условиях измерений хроматограммами СО (или чистых компонентов) или с типовыми хроматограммами фракций СУГ, приведенными на рисунках Б.1—Б.15 (приложение Б), а также по ориентировочным относительным характеристикам удерживания, представленным в таблицах 4 и 5 для аналитических систем, указанных в разделе 8.

Таблица 4 — Ориентировочные значения относительных характеристик удерживания углеводородов на насадочных колонках*

| Углеводород | Относительное время удерживания для колонки | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $Al_2O_3$/ВМ | ТЗК/ВМ | Кирпич/ТЭГДБ | ТЗК/ОДПН | ТЗК/(ВМ + ДБФ) |
| Метан | 0,05 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Этан | 0,14 | 0,10 | 0,12 | 0,10 | 0,10 |
| Этен | 0,14 | 0,10 | 0,12 | 0,10 | 0,10 |
| Пропан | 0,36 | 0,33 | 0,30 | 0,30 | 0,32 |
| Пропен | 0,46 | 0,44 | 0,45 | 0,41 | 0,40 |
| Циклопропан | 0,72 | — | 0,86 | 0,58 | — |
| Пропадиен | — | 0,62 | 1,14 | 0,76 | — |
| Изобутан | 0,82 | 0,72 | 0,67 | 0,82 | 0,71 |
| *н*-Бутан | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| 2,2-Диметилпропан | 1,43 | 1,21 | 1,00 | 1,45 | — |
| Бутен-1 | 1,25 | 1,21 | 1,35 | 1,26 | 1,21 |
| Изобутен | 1,34 | 1,41 | 1,35 | 1,35 | 1,36 |
| *транс*-Бутен-2 | 1,43 | 1,56 | 1,72 | 1,45 | 1,54 |
| Метилацетилен | — | 1,56 | 1,99 | 1,60 | — |
| *цис*-Бутен-2 | 1,68 | 1,81 | 1,99 | 1,60 | 1,80 |
| Бутадиен-1,3 | 1,89 | 1,72 | 2,35 | 1,94 | 1,68 |
| Изопентан | 2,27 | 2,35 | 2,19 | 2,38 | 2,29 |
| 3-Метилбутен-1 | 2,52 | 2,61 | 2,59 | — | — |
| *н*-Пентан | 2,75 | 2,89 | 2,87 | 2,76 | 2,91 |
| Пентен-1 | 3,36 | 3,46 | 3,16 | — | — |
| 2-Метилбутен-1 | 3,64 | 4,21 | 3,49 | — | — |
| *транс*-Пентен-2 | 3,64 | 4,21 | 3,81 | — | — |
| *цис*-Пентен-2 | 4,21 | 4,65 | 3,94 | — | — |
| 2-Метилбутен-2 | 4,21 | 5,14 | 4,48 | — | — |
| Изопрен | — | — | 5,78 | — | — |
| *н*-Гексан | — | — | 6,35 | — | — |
| *транс*-Пентадиен-1,3 | — | — | 7,33 | — | — |
| *цис*-Пентадиен-1,3 | — | — | 8,08 | — | — |
| Циклопентадиен | — | — | 9,77 | — | — |

* Приведенные характеристики удерживания рекомендуется корректировать, используя соответствующие СО.

Таблица 5 — Значения относительных характеристик удерживания углеводородов на капиллярных колонках*

| Углеводород | Относительное время удерживания для колонки | |
|---|---|---|
| | WCOT с ПДМС | PLOT с $Al_2O_3/Na_2SO_4$ |
| Метан | 0,00 | 0,00 |
| Этен | 0,04 | 0,10 |
| Этан | 0,06 | 0,05 |
| Пропен | 0,23 | 0,56 |
| Пропан | 0,25 | 0,25 |
| Пропин (метилацетилен) | 0,37 | — |
| Пропадиен (аллен) | 0,39 | 1,08 |
| Этин (ацетилен) | — | 1,25 |
| Циклопропан | 0,50 | 0,51 |
| Изобутан | 0,64 | 0,88 |
| Бутен-1 | 0,76 | 2,67 |
| Изобутен | 0,90 | 2,76 |
| Бутадиен-1,3 | 0,93 | 5,79 |
| *н*-Бутан | 1,00 | 1,00 |
| *транс*-Бутен-2 | 1,13 | 2,40 |
| 2,2-Диметилпропан | 1,17 | — |
| *цис*-Бутен-2 | 1,35 | 3,20 |
| 3-Метилбутен-1 | 2,01 | — |
| Изопентан | 2,49 | 3,40 |
| Пентен-1 | 2,99 | — |
| 2-Метилбутен-1 | 3,25 | — |
| *н*-Пентан | 3,42 | 3,94 |
| 2-Метилбутадиен-1,3 | 3,59 | — |
| *транс*-Пентен-2 | 3,76 | — |
| *цис*-Пентен-2 | 4,08 | — |
| 2-Метилбутен-2 | 4,29 | — |
| *н*-Гексан | 8,19 | — |
| *транс*-Пентадиен-1,3 | 4,42 | — |
| *цис*-Пентадиен-1,3 | 4,82 | — |
| Циклопентадиен | — | — |
| Олефины $C_5 + C_6$ | — | 10,69—23,13 |
| Метанол* | 0,88 | — |
| * Время удерживания метанола приведено с целью исключения неверной идентификации компонентов в случае его присутствия в пробе СУГ. | | |

* Приведенные характеристики удерживания рекомендуется корректировать, используя соответствующие СО.

12.2 Значение относительного времени удерживания $t_{отн}$ вычисляют по формуле

$$t_{отн} = \frac{t_i - t_0}{t_Б - t_0}, \quad (1)$$

где $t_i$ — время удерживания $i$-го компонента, мин;

$t_0$ — время удерживания несорбирующегося компонента (воздух), мин;

$t_Б$ — время удерживания компонента сравнения (*н*-бутан), мин.

12.3 Количественный состав анализируемого продукта вычисляют методом внутренней нормализации, основанной на определении соотношения концентраций компонентов, или абсолютной градуировкой, базирующейся на предварительно установленной зависимости сигнала детектора от содержания компонента в пробе, с последующим нормированием полученных данных.

12.3.1 При обработке хроматографической информации методом внутренней нормализации в качестве определяющего параметра используют приведенную площадь пика компонента, принимая сумму приведенных площадей пиков всех измеряемых компонентов 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. Значение массовой $w_i$ или молярной $x_i$ доли $i$-го компонента, %, вычисляют по формулам:

$$w_i = \frac{k_{wi} S_i}{\sum k_{wi} S_i} 100; \quad (2)$$

$$x_i = \frac{k_{xi} S_i}{\sum k_{xi} S_i} 100, \quad (3)$$

где $k_{wi}$ — значение массового относительного поправочного коэффициента к площади пика $i$-го компонента;

$S_i$ — значение площади пика $i$-го компонента в пробе СУГ, единицы площади;

$\Sigma k_{wi} S_i$ — сумма приведенных площадей пиков компонентов СУГ, единицы площади;

$k_{xi}$ — значение молярного относительного поправочного коэффициента к площади пика $i$-го компонента;

$\Sigma k_{xi} S_i$ — сумма приведенных площадей пиков компонентов СУГ, единицы площади.

Алгоритм определения значений поправочных коэффициентов с использованием ГСО-СУГ приведен в приложении Г.

Значения поправочных коэффициентов для компонентов СУГ, установленные теоретически и/или экспериментально относительно *н*-бутана, приведены в таблице 6.

Таблица 6 — Примерные значения массовых и молярных поправочных коэффициентов*

| Компонент | ПИД (массовый) | ДТП | |
|---|---|---|---|
| | | Массовый | Молярный |
| Метан | 1,10 | 0,65 | 2,36 |
| Этан | 1,03 | 0,86 | 1,66 |
| Этен | 0,97 | 0,84 | 1,74 |
| Пропан | 1,01 | 0,97 | 1,28 |
| Пропен | 0,97 | 0,93 | 1,28 |
| Циклопропан | 0,97 | 1,00** | 1,38 |
| Пропадиен | 0,92 | 1,12** | 1,62 |
| Изобутан | 1,00 | 1,02 | 1,02 |
| *н*-Бутан | 1,00 | 1,00 | 1,00 |

* Э. Лейбниц, Х.Г. Штруппе. Руководство по газовой хроматографии — М., Мир, 1988 — 510 с.

*Окончание таблицы 6*

| Компонент | ПИД (массовый) | ДТП | |
|---|---|---|---|
| | | Массовый | Молярный |
| 2,2–диметилпропан | 0,99 | 1,06 | 0,85 |
| Бутен-1 | 0,97 | 0,99 | 1,03 |
| Изобутен | 0,97 | 1,00 | 1,04 |
| *транс*-Бутен-2 | 0,97 | 0,96 | 0,99 |
| Пропин (метилацетилен) | 0,97 | 1,01** | 1,46 |
| *цис*-Бутен-2 | 0,97 | 0,94 | 0,97 |
| Бутадиен-1,3 | 0,93 | 0,99 | 1,06 |
| Изопентан | 0,99 | 1,05 | 0,85 |
| 3-Метилбутен-1 | 0,97 | 1,06 | 1,06 |
| *н*-Пентан | 0,99 | 1,01 | 0,81 |
| Пентен-1 | 0,97 | 1,06 | 0,88 |
| 2-метилбутен-1 | 0,97 | 1,06 | 0,88 |
| *транс*-Пентен-2 | 0,97 | 1,06 | 0,88 |
| *цис*-Пентен-2 | 0,97 | 1,06 | 0,88 |
| 2-Метилбутен-2 | 0,97 | 1,06 | 0,88 |
| Примечание — Указанные значения коэффициентов рекомендуется уточнять, используя ГСО, при этом расхождение между значениями поправочного коэффициента, указанного в таблице и вычисленного на основе ГСО-СУГ, не должно быть более 0,05. | | | |

12.3.2 При обработке хроматографических данных методом абсолютной градуировки молярную долю каждого компонента $x_i$ вычисляют по формуле

$$x_i = \frac{x_i'}{\sum x_i'} 100, \quad (4)$$

где $x_i'$ — ненормализованное значение молярной доли каждого *i*-го компонента, %.

Значение $x_i'$ вычисляют по формуле

$$x_i' = k_i^{град} S_i, \quad (5)$$

где $k_i^{град}$ — абсолютный молярный градуировочный коэффициент, вычисляемый по формуле

$$k_i^{град} = \frac{x_i^{град}}{S_i^{град}}, \quad (6)$$

где $x_i^{град}$ — молярная доля *i*-го компонента в ГСО-СУГ, %;

$S_i^{град}$ — значение площади пика *i*-го компонента в ГСО-СУГ, единицы площади.

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 %.

12.4 Состав пробы СУГ в единицах молярной доли $x_i$ или объемной $\nu_i$ ,%, можно вычислить, исходя из значений измеренной массовой доли компонентов по формулам:

---

* Значения коэффициентов вычислены по данным: Г. Мак-Нейр, Э. Бонелли. Введение в газовую хроматографию. — М.: Мир, 1970 — 277 с., М.С. Вигдергауз, Р.И. Измайлов. Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ. — М.: Наука, 1970 — 83 с.

$$x_i = \frac{\frac{w_i}{M_i}}{\sum \frac{w_i}{M_i}} 100; \quad (7)$$

$$v_i = \frac{\frac{w_i}{\rho_i}}{\sum \frac{w_i}{\rho_i}} 100, \quad (8)$$

где $M_i$ — молярная масса $i$-го компонента, г/моль.

$\rho_i$ — значение плотности $i$-го компонента, г/см$^3$.

Значения молярных масс и плотностей компонентов приведены в таблице Д.1 (приложение Д).

Если компонентный состав СУГ измерен в молярных долях, то состав в единицах массовой доли $w_i$ вычисляют по формуле

$$w_i = \frac{x_i M_i}{\sum x_i M_i} 100. \quad (9)$$

12.5 За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух последовательных единичных определений, расхождение между которыми не превышает значения предела повторяемости $r$, приведенного в таблице 7.

Если это условие не выполняется, то результаты признают сомнительными и проводят еще одно измерение. Результаты измерений признают приемлемыми, если

$$w_i^{max} - w_i^{min} \le 3{,}31\sigma_r, \quad (10)$$

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

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

$\sigma_r$ — показатель повторяемости в виде среднеквадратического отклонения для данного диапазона измерений, который вычисляют по формуле

$$\sigma_r = \frac{r}{2{,}77}, \quad (11)$$

где $r$ — предел повторяемости для данного диапазона измерений, приведенный в таблице 7;

2,77 — коэффициент критического диапазона для двух измерений.

За окончательный результат измерений в этом случае принимают среднеарифметическое значение трех последовательных единичных измерений.

При превышении критического диапазона для трех результатов измерений получают четвертый результат измерений. Если для четырех результатов измерений выполнено условие

$$w_i^{max} - w_i^{min} \le 3{,}63\sigma_r, \quad (12)$$

где 3,63 — значение коэффициента критического диапазона для четырех измерений и при доверительной вероятности $P = 0{,}95$, то результаты признают приемлемыми и в качестве окончательного результата фиксируют среднеарифметическое значение четырех последовательных единичных измерений.

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

Если по результатам измерений получают значение, превышающее критический диапазон, то следует прекратить измерения, выяснить и устранить причины получения отрицательных результатов проверки приемлемости.

Примечание — Для результатов двух измерений при превышении значения $r$ допускается повторить процедуру отбора и анализа пробы СУГ.

## 13 Оформление результатов измерений

13.1 Результат измерений массовой (молярной) доли углеводородных компонентов в СУГ, %, записывают в виде

$$w_i \pm U_{(w_i)}; \quad (13)$$

$$x_i \pm U_{(x_i)}, \quad (14)$$

где $U_{(w_i)}$ и $U_{(x_i)}$ — абсолютная расширенная неопределенность результата измерения массовой и молярной доли углеводородного $i$-го компонента в СУГ соответственно, выраженная в процентах, при коэффициенте охвата k = 2 (соответствует границе абсолютной погрешности при доверительной вероятности $P$ = 0,95).

$U_{(w_i)}$ и $U_{(x_i)}$ вычисляют по формулам, приведенным в таблице 7.

Таблица 7 — Метрологические характеристики результатов измерений

| Диапазон массовой $w$ или молярной $x$ доли, % | Предел повторяемости (сходимости) $r$, % | Абсолютная расширенная неопределенность $U$, % (при коэффициенте охвата k = 2)* |
|---|---|---|
| От 0,0050 до 0,100 включ. | 0,150$w$ + 0,0002<br>0,150$x$ + 0,0002 | 0,209$w$ + 0,00025<br>0,209$x$ + 0,00025 |
| Св. 0,100 до 0,30 включ. | 0,054$w$ + 0,0096<br>0,054$x$ + 0,0096 | 0,075$w$ + 0,0135<br>0,075$x$ + 0,0135 |
| Св. 0,30 до 1,00 включ. | 0,064$w$ + 0,0036<br>0,064$x$ + 0,0036 | 0,090$w$ + 0,0050<br>0,090$x$ + 0,0050 |
| Св. 1,00 до 3,00 включ. | 0,057$w$ + 0,0079<br>0,057$x$ + 0,0079 | 0,080$w$ + 0,011<br>0,080$x$ + 0,011 |
| Св. 3,00 до 10,00 включ. | 0,040$w$ + 0,031<br>0,040$x$ + 0,031 | 0,056$w$ + 0,044<br>0,056$x$ + 0,044 |
| Св. 10,00 до 30,00 включ. | 0,027$w$ + 0,164<br>0,027$x$ + 0,164 | 0,037$w$ + 0,230<br>0,037$x$ + 0,230 |
| Св. 30,00 до 99,98 включ. | 1,175 – 0,006$w$<br>1,175 – 0,006$x$ | 1,644 – 0,009$w$<br>1,644 – 0,009$x$ |
| * Соответствует доверительным границам абсолютной погрешности при доверительной вероятности $P$ = 0,95.<br>$w$ ($x$) — среднее арифметическое значение двух последовательных измерений массовой (молярной) доли углеводородного компонента в СУГ, %. | | |

13.2 Результат измерения массовой (молярной) доли углеводородных компонентов в СУГ округляют следующим образом.

Сначала 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 абсолютной расширенной неопределенности при округлении увеличивают на единицу, если отбрасываемая цифра более или равна пяти, и не изменяют, если она менее пяти.

Затем проводят округление результата. Результат округляют до того же десятичного знака, которым заканчивается округленное значение абсолютной неопределенности $U_{(w_i)}$ или $U_{(x_i)}$.

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

13.3 Если полученное значение массовой (молярной) доли компонента в пробе СУГ менее нижней (или более верхней) границы диапазона измерений, приведенного в таблице 1, то результат пред-

ставляют в виде «менее» (или «более») и указывают нижнюю (или верхнюю) границу диапазона измерений.

13.4 Результат измерения оформляют по форме, принятой в лаборатории.

Примечание — Можно указывать индивидуальное содержание определяемых олефинов и диолефинов $C_4$—$C_5$ или в виде суммы.

## 14 Контроль точности результатов измерений

14.1 Идентификацию компонентов в анализируемой пробе СУГ проводят по 12.1. Отклонение от установленных для конкретной аналитической системы относительных характеристик удерживания должно быть не более 5 %. Превышение этого показателя указывает на нарушение процедуры выполнения измерения.

14.2 Оперативный контроль приемлемости результатов измерений, полученных по данной методике, выполняют по оценке повторяемости для каждого результата.

14.3 Периодический контроль точности результатов измерений проводят в соответствии с планом внутрилабораторного контроля не реже одного раза в год, используя в качестве контрольного образца ГСО состава СУГ, близкого по составу к анализируемой пробе, с последующей оценкой расширенной неопределенности (абсолютной погрешности) измерений и ее составляющих по [4]. Алгоритм выполнения внутреннего контроля точности приведен по [2].

Примечание — Допускается проводить периодический контроль только в отношении компонентов, значение массовой (молярной) доли которых превышает 0,1 %.

Результаты контроля считают удовлетворительными для всех измеряемых компонентов, если отклонение среднеарифметического значения двух последовательных измерений массовой или молярной доли компонентов в контрольном образце от значения массовой или молярной доли, указанного в паспорте на контрольный образец, не превышает значения расширенной неопределенности, вычисленного по формулам таблицы 7.

## Приложение А
## (обязательное)

## Требования к метрологическим характеристикам стандартных образцов — имитаторов состава сжиженных углеводородных газов

Требования к метрологическим характеристикам СО — имитаторов состава сжиженных углеводородных газов приведены в таблице А.1.

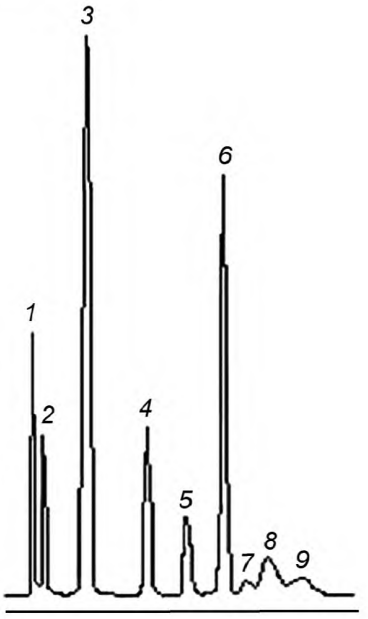
Таблица А.1 — Метрологические характеристики ГСО — имитаторов состава СУГ

| Наименование компонента* | Диапазон массовой $w$ или молярной доли $x$, % | Абсолютная погрешность, % при $P$ = 0,95 |
|---|---|---|
| Парафины $C_1$—$C_5$<br>Олефины $C_2$—$C_5$<br>Диолефины $C_4$—$C_5$ | От 0,005 до 0,100 включ. | $0{,}1045w + 0{,}000125$<br>$0{,}1045x + 0{,}000125$ |
| | Св. 0,100 до 0,300 включ. | $0{,}0375w + 0{,}00675$<br>$0{,}0375x + 0{,}00675$ |
| | Св. 0,300 до 1,000 включ. | $0{,}0450w + 0{,}0025$<br>$0{,}0450x + 0{,}0025$ |
| | Св. 1,000 до 3,000 включ. | $0{,}0400w + 0{,}0055$<br>$0{,}0400x + 0{,}0055$ |
| | Св. 3,000 до 10,000 включ. | $0{,}0280w + 0{,}0220$<br>$0{,}0280x + 0{,}0220$ |
| | Св. 10,000 до 30,000 включ. | $0{,}0185w + 0{,}1150$<br>$0{,}0185x + 0{,}1150$ |
| | Св. 30,000 до 99,980 включ. | $0{,}8220 - 0{,}0045w$<br>$0{,}8220 - 0{,}0045x$ |
| * Перечень компонентов и их массовую или молярную долю в ГСО-СУГ устанавливают в зависимости от требований заказчика. | | |

**Приложение Б**
**(рекомендуемое)**

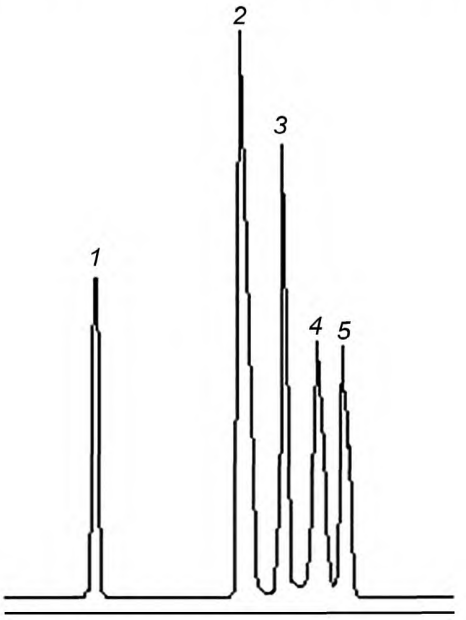
## Типовые хроматограммы сжиженных углеводородных газов

Хроматограммы товарных фракций СУГ и искусственных смесей, имитирующих СУГ, на рисунках Б.1—Б.15, получены при условиях измерений, указанных в 8.2.



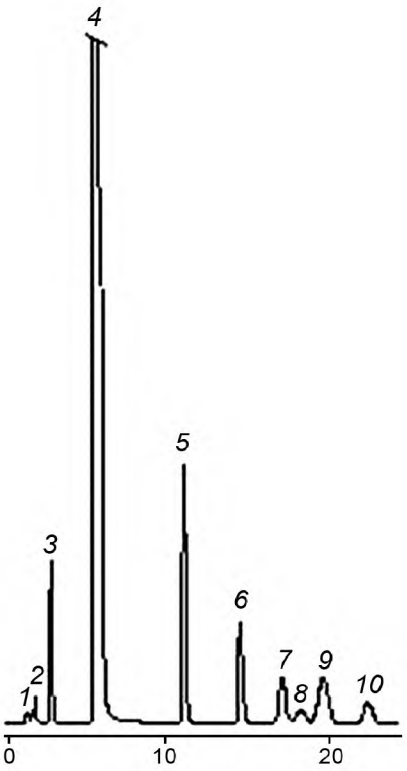

*1* — воздух + метан; *2* — этан + этен; *3* — пропан; *4* — изобутан; *5* — *н*-Бутан; *6* — бутен-1 + 2,2-диметилпропан; *7* — изобутен; *8* — *транс*-Бутен-2; *9* — *цис*-Бутен-2

Рисунок Б.1 — Типовая хроматограмма пропановой фракции на колонке с ТЗК/ВМ



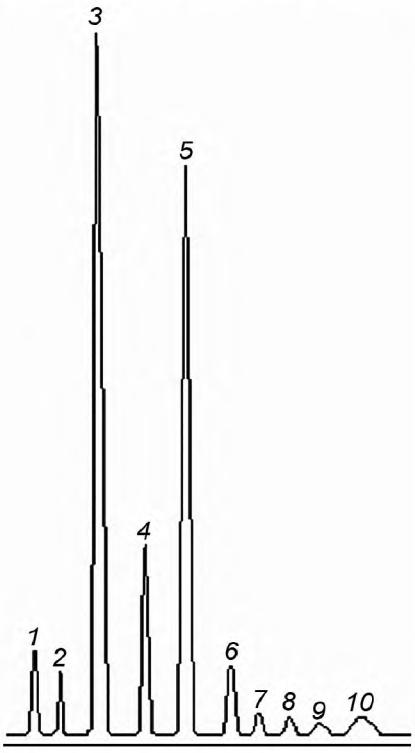

*1* — воздух; *2* — изобутан; *3* — *н*-Бутан; *4* — бутен-1; *5* — изобутен

Рисунок Б.2 — Типовая хроматограмма изобутановой фракции на колонке с ТЗК/ВМ



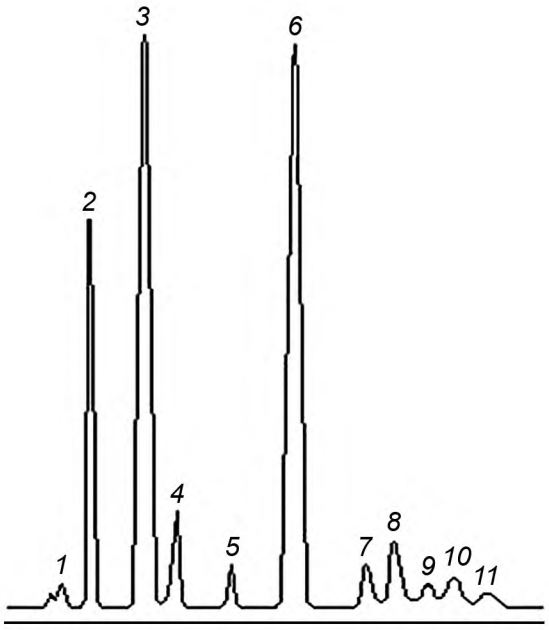

*1* — воздух; *2* — метан; *3* — этан + этилен; *4* — пропан; *5* — изобутан; *6* — *н*-Бутан; *7* — бутен-1; *8* — изобутен; *9* — *транс*-Бутен-2; *10* — *цис*-Бутен-2

Рисунок Б.3 — Типовая хроматограмма пропановой фракции на колонке с $Al_2O_3$/ВМ



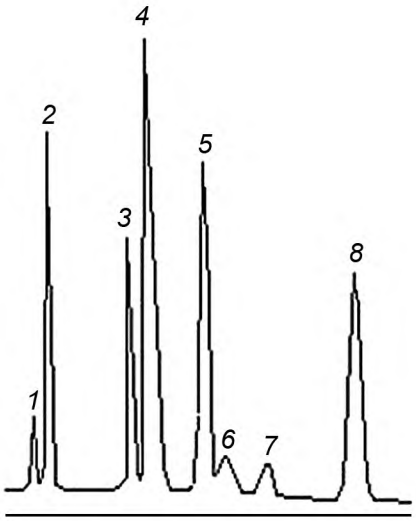

*1* — воздух; *2* — этан; *3* — пропан; *4* — изобутан; *5* — *н*-Бутан; *6* — бутен-1 + 2,2-диметилпропан; *7* — изобутен; *8* — *транс*-Бутен-2; *9* — *цис*-Бутен-2; *10* — изопентан

Рисунок Б.4 — Типовая хроматограмма пропан-бутановой фракции на колонке с ТЗК/ВМ



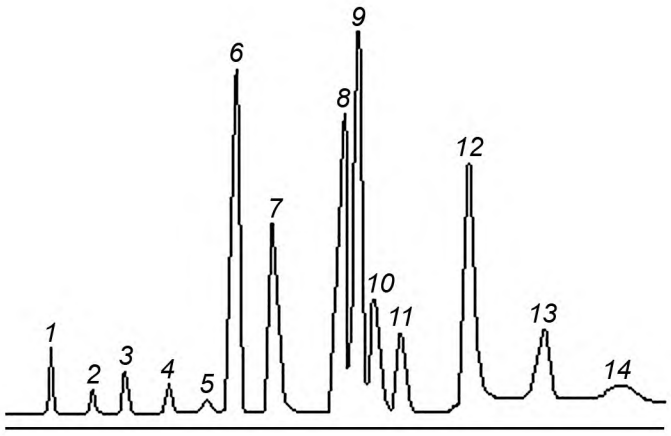

*1* — метан; *2* — этан + этен; *3* — пропан; *4* — пропен; *5* — изобутан; *6* — *н*-Бутан; *7* — бутен-1; *8* — изобутен; *9* — *транс*-Бутен-2; *10* — 2,2-диметилпропан; *11* — *цис*-Бутен-2

Рисунок Б.5 — Типовая хроматограмма фракции *н*-Бутана на колонке с ТЗК/ВМ



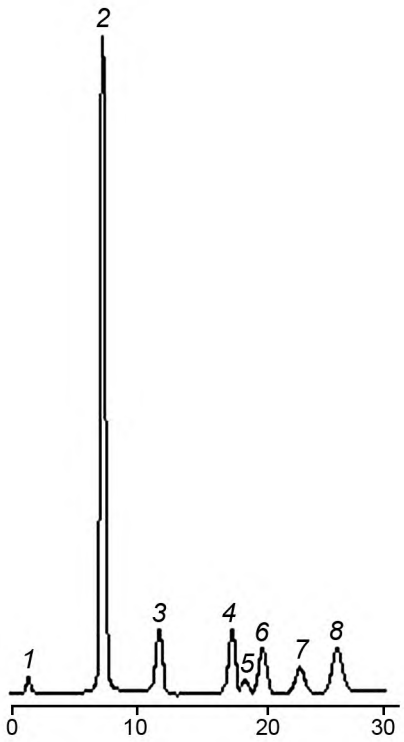

*1* — метан; *2* — этан + этен; *3* — пропан; *4* — пропен; *5* — пропадиен; *6* — изобутан; *7* — *н*-Бутан; *8* — метилацетилен

Рисунок Б.6 — Типовая хроматограмма пропан-пропиленовой фракции установки пиролиза на колонке с ТЗК/ВМ



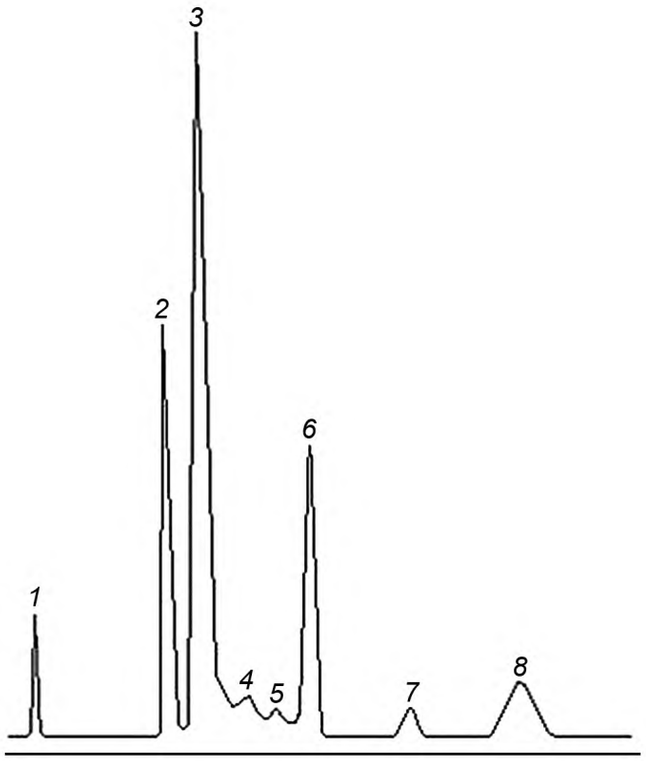

*1* — воздух; *2* — пропан; *3* — пропен; *4* — циклопропан; *5* — пропадиен; *6* — изобутан; *7* — *н*-Бутан; *8* — бутен-1; *9* — изобутен; *10* — *транс*-Бутен-2; *11* — *цис*-Бутен-2; *12* — бутадиен-1,3; *13* — изопентан; *14* — *н*-Пентан

Рисунок Б.7 — Типовая хроматограмма бутилен-изобутиленовой фракции на колонке с ТЗК/ОДПН



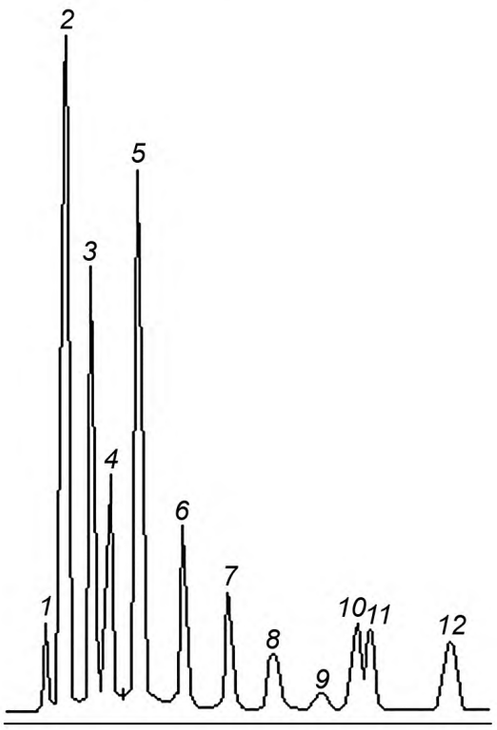

*1* — воздух; *2* — изобутан; *3* — *н*-Бутан; *4* — бутен-1; *5* — изобутен; *6* — *транс*-Бутен-2; *7* — *цис*-Бутен-2; *8* — бутадиен-1,3

Рисунок Б.8 — Типовая хроматограмма изобутановой фракции на колонке с $Al_2O_3$/ВМ



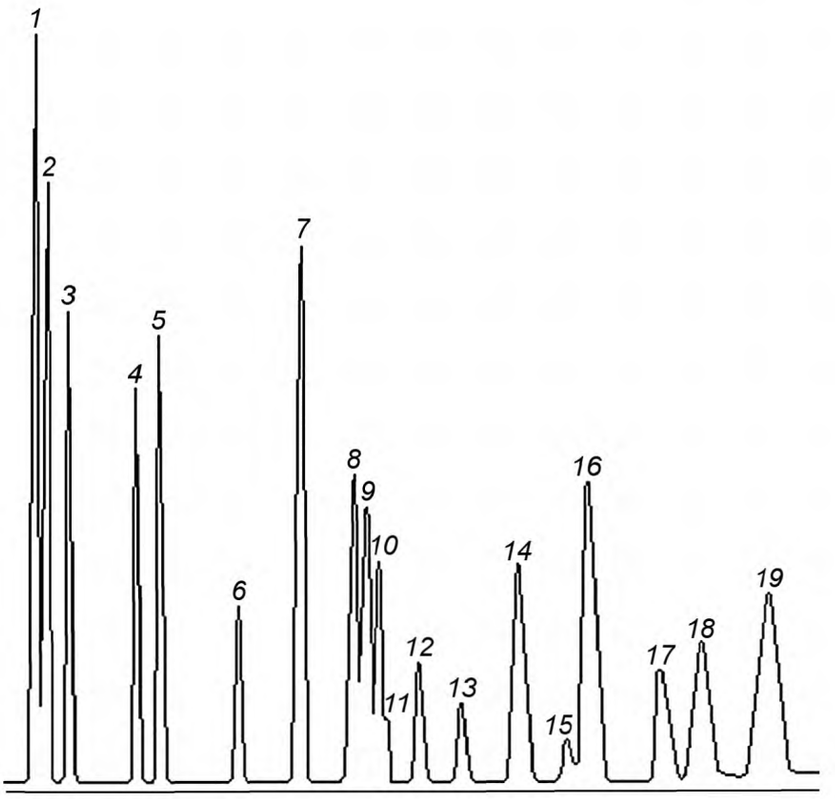

*1* — воздух; *2* — изобутан; *3* — *н*-Бутан; *4* — бутен-1; *5* — изобутен; *6* — *транс*-Бутен-2 + 2,2-диметилпропан; *7* — *цис*-Бутен-2; *8* — изопентан

Рисунок Б.9 — Типовая хроматограмма фракции *н*-Бутана на колонке с $Al_2O_3$/ВМ



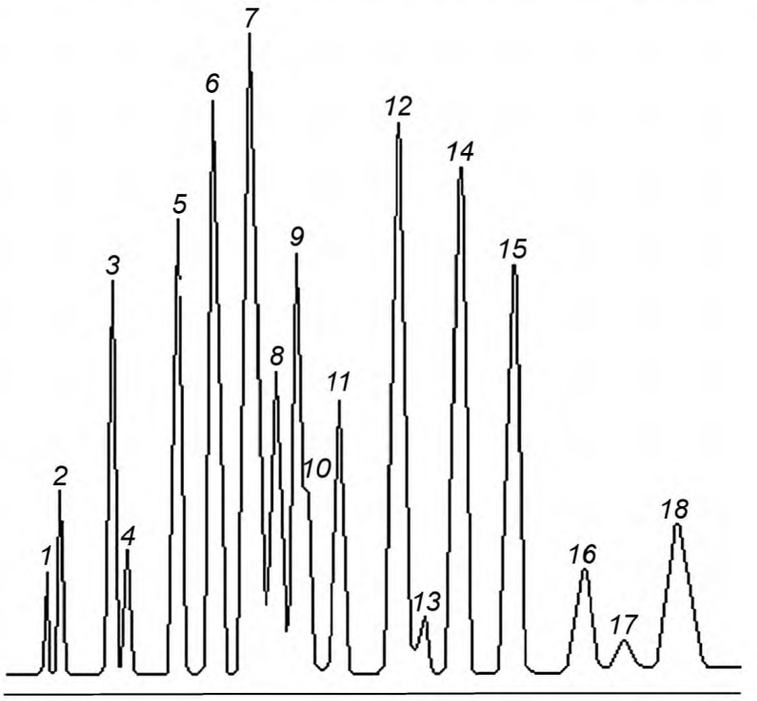

*1* — метан; *2* — этан + этилен; *3* — пропан; *4* — пропен; *5* — изобутан; *6* — *н*-Бутан; *7* — бутен-1 + изобутен; *8* — *транс*-Бутен-2; *9* — *цис*-Бутен-2; *10* — изопентан; *11* — бутадиен-1,3; *12* — *н*-Пентан

Рисунок Б.10 — Типовая хроматограмма бутан-бутиленовой фракции на колонке с кирпичом/ТЭГДБ



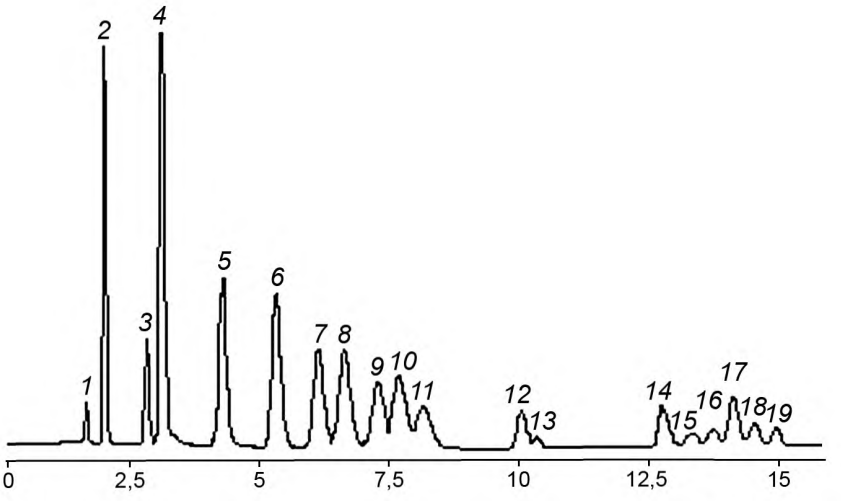

*1* — воздух; *2* — метан; *3* — этан + этилен; *4* — пропан; *5* — пропен; *6* — изобутан; *7* — *н*-Бутан; *8* — бутен-1; *9* — изобутен; *10* — *транс*-Бутен-2; *11* — 2,2-диметилпропан; *12* — *цис*-Бутен-2; *13* — бутадиен-1,3; *14* — изопентан; *15* — 3-метилбутен-1; *16* — *н*-Пентан; *17* — пентен-1;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

Рисунок Б.11 — Типовая хроматограмма углеводородов $C_1$—$C_5$ на колонке с $Al_2O_3$/ВМ



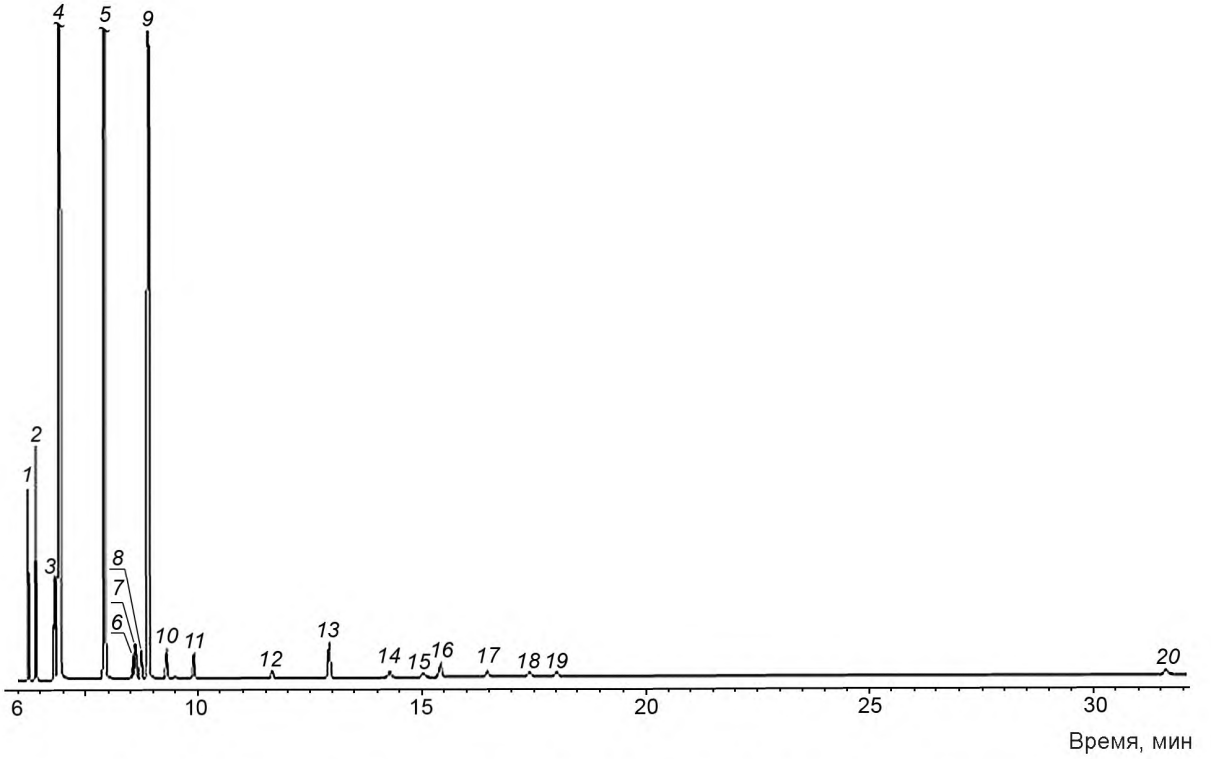

*1* — метан; *2* — этан + этилен; *3* — пропан; *4* — пропен; *5* — изобутан; *6* — *н*-Бутан; 7 — бутен-1 + 2,2-метилпропан; *8* — изобутен; *9* — *транс*-Бутен-2; *10* — бутадиен-1,3; *11* — *цис*-Бутен-2; *12* — изопентан; *13* — 3-метилбутен-1; *14* — *н*-Пентан; *15* — пентен-1; *16* — 2-метилбутен-1; *17* — *транс*-Пентен-2; *18* — *цис*-Пентен-2 + 2-метилбутен-2

Рисунок Б.12 — Типовая хроматограмма углеводородов $C_1$—$C_5$ на колонке с ТЗК/ВМ



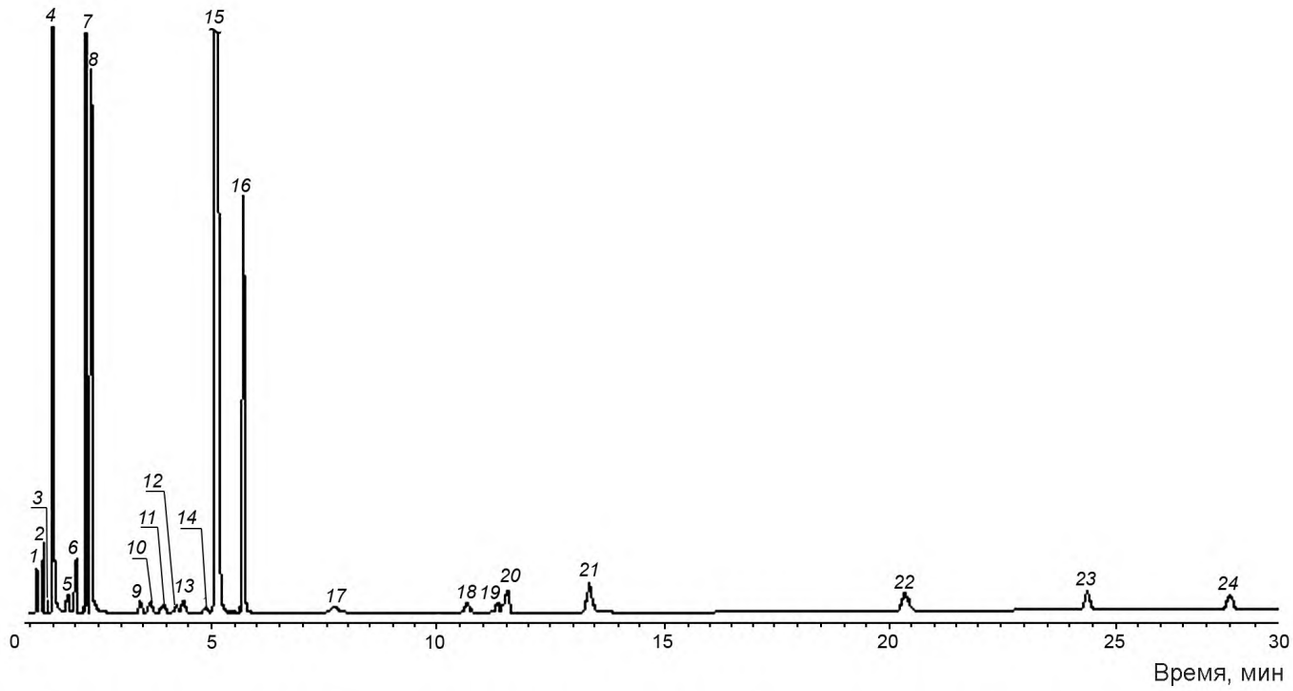

*1* — метан; *2* — этан + этилен; *3* — пропан; *4* — пропилен; *5* — изобутан; *6* — *н*-Бутан; *7* — бутен-1; *8* — изобутен; *9* — *транс*-Бутен-2; *10* — бутадиен-1,3; *11* — *цис*-Бутен-2; *12* — изопентан; *13* — 3-метилбутен-1; *14* — *н*-Пентан;*15* — пентен-1; *16* — 2-метилбутен-1;*17* — *транс*-Пентен-2; *18* — *цис*-Пентен-2; *19* — 2-метилбутен-2

Рисунок Б.13 — Хроматограмма искусственной смеси, имитирующей СУГ, на колонке с ТЗК/(ВМ + ДБФ)




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

Рисунок Б.14 — Хроматограмма искусственной смеси, имитирующей СУГ, на капиллярной WCOT-колонке с ПДМС




*1* — метан; *2* — этан; *3* — этен; *4* — пропан; *5* — циклопропан; *6* — пропен; *7* — изобутан; *8* — *н*-Бутан; *9* — пропадиен; *10* — этин; *11* — *транс*-Бутен-2; *12* — бутен-1; *13* — изобутен; *14* — *цис*-Бутен-2; *15* — изопентан; *16* — *н*-Пентан; *17* — бутадиен-1,3; *18*—*24* — олефины $C_5$ + $C_{6+}$

Рисунок Б.15 — Хроматограмма искусственной смеси, имитирующей СУГ, на капиллярной PLOT-колонке с $Al_2O_3/Na_2SO_4$

## Приложение В
## (рекомендуемое)

# Подготовка насадочных колонок

### В.1 Приготовление сорбентов для насадочных колонок

#### В.1.1 Приготовление модифицированного оксида алюминия

В.1.1.1 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 и отсеивают от пыли.

В.1.1.2 Для каждой новой партии оксида алюминия определяют удельный удерживаемый объем пропана и вычисляют массовую долю вазелинового масла, 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 времена удерживания компонентов.

В.1.1.3 Удельный удерживаемый объем пропана $V_g^T$, $см^3$/г, вычисляют согласно ГОСТ 17567 по формуле

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

где $V_R'$ — приведенный удерживаемый объем пропана, $см^3$;

$m_1$ — масса оксида алюминия, г;

$V_R'$ вычисляют по формуле

$$V_R' = (t_R - t_0)\nu_\alpha, \qquad (В.2)$$

где $t_R$ — время удерживания пропана, с;

$t_0$ — время удерживания воздуха, с;

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

В.1.1.4 Массовую долю ВМ $g$, %, необходимую для модифицирования оксида алюминия, вычисляют по формуле

$$g = 0,49V_g^T + 7,60. \qquad (В.3)$$

Массу вазелинового масла $m_2$, г, вычисляют по формуле

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

где $m$ — общая масса подготовленного сорбента, г.

В.1.1.5 ВМ наносят методом испарения. Для этого вычисленную массу ВМ взвешивают в стакане, растворяют в диэтиловом эфире, переносят раствор в круглодонную колбу, засыпают в нее подготовленный оксид алюминия и перемешивают. Адсорбент должен быть полностью покрыт раствором (на массу оксида алюминия от 35 до 40 г следует взять от 70 до 80 $см^3$ растворителя). Колбу с полученной смесью выдерживают 0,5 ч при температуре окружающей среды, 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.

#### В.1.2 Приготовление ТЗК, модифицированного ДБФ и/или ВМ

В.1.2.1 35 г ТЗК размером частиц от 0,250 до 0,315 мм помещают в фарфоровую чашку и обрабатывают 2 %-ным раствором углекислого натрия в течение 30 мин, после чего высушивают до сыпучего состояния в сушиль-

ном шкафу при температуре от 130 °С до 150 °С, периодически перемешивая стеклянной палочкой, и прокаливают в муфельной печи при температуре от 800 °С до 850 °С 3 ч, охлаждают в эксикаторе и отсеивают на ситах от комков и пыли.

В.1.2.2 Для каждой партии ТЗК определяют относительную адсорбционную активность *А* и вычисляют массовую долю ВМ и/или ДБФ, необходимую для его модифицирования. Для этого обработанный углекислым натрием ТЗК загружают в хроматографическую колонку длиной 2 м, устанавливают в термостат и снимают хроматограмму смеси воздуха с пропаном в соотношении 1:0,5 при следующих условиях:

| | |
|---|---|
| температура термостата, °С | 40; |
| температура испарителя, °С | 90; |
| расход газа-носителя (гелия), $см^3$/мин | 30; |
| объем вводимой пробы, $см^3$ | 0,3—0,5. |

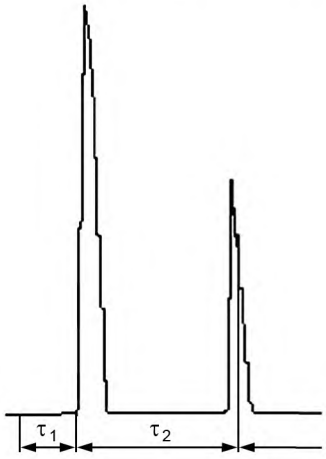
В.1.2.3 Адсорбционную активность *А* вычисляют как отношение времен удерживания $\tau_2$ и $\tau_1$ в соответствии с рисунком В.1 по формуле

$$A = \frac{\tau_2}{\tau_1}, \qquad (В.5)$$

где $\tau_2$ — время от начала выхода пика воздуха до максимума пика пропана, мин;

$\tau_1$ — время от начала опыта до начала выхода пика воздуха, мин.

После определения адсорбционной активности адсорбент высыпают из колонки в склянку с ТЗК.




$\tau_1$ — время от начала опыта до начала выхода пика воздуха, с; $\tau_2$ — время от начала выхода пика воздуха до максимума пика пропана, с

Рисунок В.1 — Хроматограмма смеси воздуха с пропаном

В.1.2.4 Массовую долю ВМ и/или ДБФ для модифицирования ТЗК вычисляют по формуле

$$g = 3{,}2A + 2{,}8. \qquad (В.6)$$

Массу ДБФ и/или ВМ $m_2$, г, вычисляют по формуле (В.4).

Модифицирование поверхности ТЗК жидкой фазой проводят по В.1.1.5.

**В.1.3 Приготовление ТЭГДБ на диатомитовом кирпиче**

Диатомитовый кирпич измельчают, отсеивают фракцию зернением 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 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. На охлажденный и отсеянный от пыли носитель наносят методом испарения ТЭГДБ из раствора в диэтиловом эфире в количестве 15 % к массе носителя по В.1.1.5.

Для загрузки колонки длиной 6 м требуется около 30 г сорбента.

**В.1.4 Приготовление ТЗК, модифицированного ОДПН**

35 г ТЗК зернением от 0,250 до 0,315 мм прокаливают 3 ч в муфельной печи при температуре от 800 °С до 850 °С. На охлажденный и отсеянный от пыли ТЗК наносят ОДПН в соотношении 8:100 к массе носителя из раствора в ацетоне по В.1.1.5.

### В.2 Подготовка насадочных колонок

В.2.1 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.2.2 Колонки с сорбентами на основе оксида алюминия, обработанного ВМ, и ТЗК, модифицированного ДБФ и/или ВМ, или ОДПН, устанавливают в термостат хроматографа, подают газ-носитель и, не подсоединяя к детектору, кондиционируют 4 ч при температуре 60 °С и 2 ч при температуре 70 °С.

Колонку с ТЭГДБ, нанесенным на диатомитовый кирпич, кондиционируют от 4 до 5 ч при температуре от 60 °С до 65 °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.

**Приложение Г**
**(рекомендуемое)**

## Определение относительных поправочных коэффициентов

Определение массовых (молярных) относительных поправочных коэффициентов, обусловленных спецификой применяемой аналитической системы относительно измеряемых компонентов, проводят с использованием ГСО состава СУГ. Массовая (молярная) доля компонентов в ГСО должна соответствовать рабочему диапазону методики, при этом содержание компонентов должно быть не менее 5 % и не более 40 %. Требования к метрологическим характеристикам ГСО-СУГ приведены в приложении А. Измерение поправочных коэффициентов выполняют в соответствии с условиями 8.2.

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

Значение массового $k_{wi}$ и молярного $k_{xi}$ поправочных коэффициентов относительно *н*-бутана, принятого за компонент сравнения, вычисляют по формулам:

$$k_{wi} = \frac{w_i S_Б}{w_Б S_i}; \quad (Г.1)$$

$$k_{xi} = \frac{x_i S_Б}{x_Б S_i}, \quad (Г.2)$$

где $w_i$ — значение массовой доли *i*-го компонента, указанное в паспорте на ГСО, %;
$S_Б$ — значение площади пика *н*-бутана, принятого за компонент сравнения, единицы площади;
$w_Б$ — значение массовой доли *н*-бутана, указанное в паспорте на ГСО, %;
$S_i$ — значение площади пика *i*-го компонента, единицы площади;
$x_i$ — значение молярной доли *i*-го компонента, указанное в паспорте на ГСО, %;
$x_Б$ — значение молярной доли *н*-бутана, указанное в паспорте на ГСО, %.

За результат определения $k_{wi}$ принимают среднеарифметическое значение трех последовательных измерений коэффициента, если выполняется следующее условие приемлемости

$$k_{wi}^{max} - k_{wi}^{min} \le 3{,}31\sigma, \quad (Г.3)$$

где $k_{wi}^{max}$ и $k_{wi}^{min}$ — максимальное и минимальное значение из трех последовательных результатов определений $k_{wi}$;
3,31 — значение коэффициента критического диапазона для трех определений и доверительной вероятности $P = 0{,}95$;
σ — стандартное отклонение, вычисляемое по формуле

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (k_{wi} - \overline{k}_{wi})^2}{3}}, \quad (Г.4)$$

где $\overline{k}_{wi}$ — среднеарифметическое значение поправочного коэффициента *i*-го компонента.

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

**Приложение Д**
**(справочное)**

## Значения молярных масс и плотностей сжиженных углеводородов

Значения молярных масс и плотностей сжиженных углеводородов приведены в таблице Д.1.

Таблица Д.1 — Значения молярных масс и плотностей сжиженных углеводородов

| Наименование компонентов | Молярная масса, г/моль* | Плотность при температуре 20 °С, г/см$^3$** |
|---|---|---|
| Метан | 16,043 | 277,6 |
| Этан | 30,070 | 342,1 |
| Этен | 28,054 | 350,5*** |
| Этин (ацетилен) | 26,038 | 418,0*** |
| Пропан | 44,097 | 501,1 |
| Пропен | 42,081 | 514,8 |
| Пропадиен (аллен) | 40,065 | 600,0*** |
| Изобутан | 58,123 | 557,3 |
| *н*-Бутан | 58,123 | 578,9 |
| *н*-Бутен-1 | 56,108 | 594,5 |
| Изобутен-1 | 56,108 | 594,7 |
| *транс*-Бутен-2 | 56,108 | 605,1 |
| *цис*-Бутен-2 | 56,108 | 623,1 |
| Бутадиен-1,3 | 54,092 | 621,1 |
| Изопентан | 72,150 | 619,6 |
| *н*-Пентан | 72,150 | 626,2 |
| Пентен-1 | 70,134 | 640,5 |
| 3-метилбутен-1 | 70,134 | 627,2 |
| 2-метилбутен-1 | 70,134 | 650,3 |
| *н*-Гексан | 86,177 | 659,4 |

* Значения молярных масс углеводородов приведены по данным ГОСТ 31369—2008.
** Значения плотности углеводородов приведены при стандартных условиях по данным ГОСТ 28656—2019.
*** Значение плотности вычислено интерполяцией по данным ГОСТ 28656—2019.

## Библиография


| | | |
|---|---|---|
| [1] | Технический регламент Евразийского экономического союза ТР ЕАЭС 036/2016 | Требования к сжиженным углеводородным газам для использования их в качестве топлива |
| [2] | РМГ 76—2014 | Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа |
| [3] | РМГ 91—2009 | Государственная система обеспечения единства измерений. Совместное использование понятий «погрешность измерения» и «неопределенность измерения». Общие принципы |
| [4] | РМГ 61—2010 | Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки |

УДК 665.725:543.631:543.544.33:006.354 МКС 75.040

Ключевые слова: сжиженные углеводородные газы, метод определения углеводородного состава

**БЗ 7—2018/91**

Редактор *Л.С. Зимилова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.В. Бучная*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 05.04.2019. Подписано в печать 15.05.2019. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 4,18. Уч.-изд. л. 3,78.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» 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