ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ГАЗЫ НЕФТЯНЫЕ СЖИЖЕННЫЕ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА ПРИ ПОМОЩИ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

СТ РК АСТМ Д 2163-2011

ASTM D 2163-2007 «Standard Test Method for Determination of Hydrocarbons in Liquefied Petroleum (LP) Gases and Propane/ Propene Mixtures by Gas Chromatography», (IDT)

Издание официальное

Данный национальный стандарт разработан РГП КазИнСт на основане АСТМ D 2163-2007 «Standard Test Method for Determination of Hydrocarbons in Liquefied Petroleum (LP) Gases and Propane/Propene Mixtures by Gas Chromatography», авторское право принадлежит АСТМ Интернешнел, PA 19428, США. Переиздается с разрешения АСТМ Интернешнел

Комитет технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан (Госстандарт)

Астана

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН РГП «Казахстанский институт метрологии», Техническим комитетом по стандартизации № 69 «Инновационные технологии инфраструктуры»

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Председателя Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан от 17 ноября 2011 года № 623-од

3 Настоящий стандарт идентичен Американскому национальному стандарту ASTM D2163-2007 «Standard Test Method for Determination of Hydrocarbons in Liquefied Petroleum (LP) Gases and Propane/Propene Mixtures by Gas Chromatography» («Газы нефтяные сжиженные. Метод определения углеводородного состава при помощи газовой хроматографии»), авторское право принадлежит АСТМ Интернешнел, 100 Барр Харбор Драйв, Вест Конекшен, Штат Пенсильвания, 19428, США. Переиздается с разрешением АСТМ Интернешнел». Официальной версией является текст на государственном и русском языке

Стандарт подготовлен Американским обществом по испытанию материалов

Перевод с английского языка (en)

Степень соответствия – идентичная, IDT

4 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2016 год
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 5 лет

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Нормативные документы по стандартизации», а текст изменений и поправок – в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Государственные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Государственные стандарты

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен без разрешения Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ГАЗЫ НЕФТЯНЫЕ СЖИЖЕННЫЕ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА ПРИ ПОМОЩИ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ[1]

Дата введения 2012-07-01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод количественного определения отдельных углеводородов в сжиженных нефтяных газах (СНГ) и смеси пропана и пропилена, за исключением высокочистого пропилена в диапазоне от C_1 до C_5. Концентрация компонентов определена в диапазоне от 0,01 до 100 объемных процентов.

1.2 Данный метод испытаний не позволяет полностью определять содержание углеводородов тяжелее C_5, а также веществ, не содержащих углеводородов, поэтому для полного определения состава СНГ-проб могут потребоваться дополнительные исследования.

1.3 Значения, выражаемые в единицах системы СИ, считаются стандартными, а значения в скобках приводятся для справки.

1.4 Данный стандарт не охватывает всех мер безопасности, если таковые имеются, связанных с его использованием. Пользователь стандарта является ответственным лицом за принятие соответствующих мер предосторожности, применение безопасных методов работы, а также определение применимости соответствующих нормативных ограничений перед использованием настоящего стандарта.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные нормативные документы. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного документа.

2.1 СТ РК 1.9–2007 Государственная система технического регулирования Республики Казахстан. Порядок применения международных, региональных и национальных стандартов иностранных государств, других нормативных документов по стандартизации в Республике Казахстан.

[1] Эти методы проверки находятся под юрисдикцией ASTM (Комитета Американского общества по проверке материалов) D02 по нефтепродуктам и смазочным материалам и являются прямой ответственностью подкомиссии D02.03 по элементному анализу.

Издание официальное

2.2 Стандарты ASTM[2]

ASTM D 1835* Specification for Liquefied Petroleum (LP) Gases (Стандартные характеристики для сжиженных углеводородных газов).

ASTM D 2421* Practice for Interconversion of Analysis of C5 and Lighter Hydrocarbons to Gas-Volume, Liquid-Volume, or Mass Basis (Стандартная методика. Взаимопересчет анализа C_5 на газобъем, жидкость-объем, или на весовую основу).

ASTM D 2598* Practice for Calculation of Certain Physical Properties of Liquefied Petroleum (LP) Gases from Compositional Analysis (Стандартная методика для расчета определенных физических характеристик сжиженных углеводородных газов по анализу на состав газа).

ASTM D 3700* Practice for Obtaining LPG Samples Using a Floating Piston Cylinder (Стандарт для получения образцов СНГ, используя цилиндр с плавающим поршнем).

ASTM D 6729* Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100 Metre Capillary High Resolution Gas Chromatography (Стандартный метод испытаний для определения отдельных компонентов топлива в двигатель с искровым зажиганием на 100 метр капиллярной газовой хроматографии высокой резолюцией).

ASTM E 355* Practice for Gas Chromatography Terms and Relationships (Стандартный метод газовой хроматографии условия и отношения).

ASTM E 594* Practice for Testing Flame Ionization Detectors Used in Gas or Supercritical Fluid Chromatography (Стандартные методы тестирования детекторов пламени ионизационный, используемые в газовых и сверхкритических хроматографии жидкости).

ASTM E 1510* Practice for Installing Fused Silica Open Tubular Capillary Columns in Gas Chromatographs (Стандартная практика установки кварцевых открытых трубчатых капиллярных колонок в газовые хроматографы).

2.3[3] CAN/CGSB3.0No.14.3* Standard Test Method for the Identification of Hydrocarbon Components in Automotive Gasoline Using Gas Chromatography (Стандартный метод определения углеводородных компонентов в автомобильном бензине с помощью газовой хроматографии).

GPA Std 2145-03* Physical Constants for Hydrocarbons and Other Compounds of Interest to the Natural Gas Industry (Физические константы углеводородов и других соединений, представляющие интерес для газовой промышленности (для гексана).

---

[2] Для рекомендуемых стандартов ASTM , посетите веб-сайт ASTM gost.e-ecolog.ru по обслуживанию клиентов ASTM в gost.e-ecolog.ru одной книги по полной информации о стандартах ASTM обратитесь на страницу сводки документов по стандартам на веб-сайте ASTM.

[3] Доступен с CGSB, канадский общий совет по стандартам, Гатино, Канада, KIA 1G6. Посетите CGSB website www.pwgs.gc.ca/cgsh/

* Применяется в соответствии с СТ РК 1.9

ПРИМЕЧАНИЕ При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по указателю «Нормативные документы по стандартизации», составленному по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться замененным (измененным) стандартом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применяются следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 Определения:

3.1.1 Дополнительную терминологию, связанную с практикой газа хроматографии можно найти в стандарте ASTM E 355.

3.1.2 **Сжиженный нефтяной газ (СНГ)** (liquefied petroleum gas): N-углеводородные газы, которые могут храниться или обрабатываться в жидкой фазе через сжатие или охлаждение, или обоих методов.

3.1.2.1 **Вывод** (Discussion): СНГ в целом состоят из C_3 и C_4 алканов и алкенов или их смесей, содержащие меньше 10 процентов объема более высокого углеродного числа материала. Давление пара обычно не превышает 2000 кПа при 40 °С.

3.2 Термины:

3.2.1 **Пропан/смеси пропилена** (propane/propene mixtures): N-смеси состоят главным образом из пропана и пропилена, где концентрация одного из этих компонентов, как правило, в диапазоне от 30 до 85 % по массе по сравнению с остальными составляющим. Коммерческий пропан в стандарте ASTM D1835, как правило, это смесь продуктов.

3.2.1.1 **Вывод** (Discussion): Другие компоненты могут присутствовать, как правило, меньше 10 % по массе.

4 Сущность метода

Проба СНГ анализируется с помощью жидкости или газа клапанов для отбора проб с помощью газовой хроматографии и по сравнению с соответствующими компонентами отделены при одинаковых операционных условиях из смеси эталонной известной композиции или от использования чистых углеводородов. Хроматограмма пробы интерпретируется путем сравнения пикового времени удержания и областей с данными, полученными из образца смеси или чистых углеводородов.

5 Значение и применение

5.1 Распределение углеводородных компонентов сжиженных нефтяных газов и смесей пропилена часто требуется для использования данного материала. Такие приложения, как химические исходного сырья или топлива требуют точных композиционных данных для обеспечения однородного качества. Незначительное количество некоторых углеводородных примесей в данных материалах может оказать неблагоприятное воздействие на их использование и обработку.

5.2 Компонент распределения данного сжиженного нефтяного газа и пропилена смеси может быть использован для расчета физических свойств, таких как относительная плотность, давление паров, и октанового числа (см. ASTM D 2598). Точность и достоверность композиционных данных чрезвычайно важны, когда эти данные используются для расчета различных свойств этих нефтяных продуктов.

6 Аппаратура

6.1 Газовый хроматограф (ГХ). Любой газовый хроматографический аппарат снабженный линейным программируемым термостатом колонок температуры, контроль температуры должен быть способен получить повторяемость времени удерживания 0,05 минут (3 секунды) в рамках данного анализа.

6.2 Детектор. Пламенно-ионизационный детектор (ПИД), имеющий чувствительность 0,5 промилле (моль) или меньше для соединений, перечисленных в Таблице 1, (см. ASTM E594).

6.2.1 Другие детекторы могут использоваться (отдельно или в серии) при условии, что они имеют точный ответ, линейность и чувствительность, для измерения уровня концентрации компонентов.

6.3 Сбор данных. Любой коммерческий интегратор или компьютеризированная система сбора данных может быть использована для отображения хроматографического детектора сигнала и пика области интеграции. Устройство должно быть откалибровано и готово для того чтобы откорректировать окончательные результаты испытаний.

6.4 Типовое введение - жидкости или пара для отбора проб, сочетание размера клапана впрыска и отношение раскола должны быть отобраны таким образом, чтобы была достигнута чувствительность, а также, что ни одна составляющая не достигала верхнего предела линейности датчика.

6.4.1 Если будут использоваться капиллярные колонки, то ГХ должен включать подогрев инжекторного типа расщепления, которым управляют изотермическим методом. Коэффициент распределения в диапазоне от 5:1 до 200:1, с типичным соотношением 100:1, будет использоваться в зависимости

от пробы, требуется значение объема впрыска и чувствительности. Если будут использоваться насадочные колонки, то расщепление инжекторного типа не требуется, и могут быть использованы подходяще колонки во входные порты.

6.4.2 Жидкие выборки (рекомендуется). ГХ должен быть оборудован клапаном жидкостной выборки для введения определенной пробы к инжектору расщепления. Жидкости клапанов для отбора с внутренним фиксированным объемом пробы от 0,2 до 0,5 мкл или размер обеспечат минимальные пределы обнаружения данных, которые были удовлетворительно использованы в 1.1. Клапан должен быть рассчитан, минимум, на 1380 кПа (200 фунтов на квадратный дюйм) выше давления паров пробы рабочей температуры клапана. Запорный клапан должен быть при условии, что на выходе из порта выборки отходов клапана от 2 до 7 мкм упакован в экран, типа фильтра, должен быть предоставлен на образце входного порта выборки клапана для удаления возможных частиц материала из пробы. Клапан должен предусматривать повторяемость, минимум, 2 % относительно объема пробы введения. Клапан выборки должен быть расположен на ГХ так, что его можно эксплуатировать при температуре окружающей среды, использования плавучего поршневого и цилиндра пробы рекомендуется свести к минимуму или устранить улетучивание легких компонентов в свободном пространстве. Цилиндр хранения СНГ с инертным газом, общим объемом 80 % от общего объема цилиндра, должен быть герметизирован, как гелий для облегчения передачи жидкости и точных жидкостных инъекций. Рекомендуется минимальное давление 200 фунтов на квадратный дюйм выше давление паров пробы. Манометр может использоваться для его определения. Перед герметизацией убедитесь, что типовой цилиндр, линии передачи и клапаны рассчитаны на содержание пробы в герметичности. Это общепринято, чтобы добавить обратный клапан между цилиндром гелия и типовым цилиндром, для предотвращения загрязнения давление типового цилиндра выше, чем давление цилиндра с инертным газом.

6.4.3 Отбор проб пара (опция) – клапан отбора шестипортовых проб газа, или десятипортовая пробующая/колонка, переключающая клапан с фасонными частями трубы 1,6 мм ($^{1}/_{16}$ дюйма) и исправление 200 мкл могут быть обеспечены пробующей петлей. Этот клапан должен содержаться в отапливаемом корпусе и должен работать при температуре выше точки кипения самой высокой точки кипения компонента в образце. Использование от 2 до 7 мкм фритты или упакованного экрана (регулятора) типа фильтра перед образцом рекомендуется введение порта. Клапан должен предусматривать воспроизводимость, минимум 2 %, относительного введения объема пробы.

Таблица 1 - Ожидаемое удержание, порядок и время

Компонент	Расчетное время удерживания (мин) (с использованием типичных Al_2O_3 УЧАСТОК условий эксплуатации)	Расчетное время удерживания (мин) (с использованием типичных 100 м диметилполисилоксан столбец условий эксплуатации)	ФИД	ТСД
C_5 Olefin/C_6 + Композитный (обратной промывки)	NA[A]	…	X	X
Воздух композитный (O_2, Ar, N_2, CO)	NA[A]	…		X
метан	1.9	6.5	X	
этан	2.1	6.7	X	X
пропан	2.7	7.3	X	X
циклопропан	3.4	…	X	X
пропен	3.5	7.2	X	X
2-метил пропан (изобутан)	4.0	8.4	X	X
бутан	4.2	9.5	X	X
пропадиен	4.7	..	X	X
Этил (ацетилен)	5.0	..	X	X
Тран-2-бутене	5.5	9.9	X	X
1-бутан	5.6	9.2	X	X
2-метил пропен (изобутан)	5.7	9.1	X	X
2,2диметилпропен (неопентан)	5.9	10.1	X	X
Сис 2 бутене	6.2	10.6	X	X
циклопентан	6.7	25.8	X	X
2-метил бутан	6.8	14.0	X	X
пентан	7.2	16.9	X	X
1,3-бутадиен	7.5	9.3	X	X
Пропин (метил ацетилен)	7.9	…	X	X
> nC_5 (Sum C_5 олефин и тяжелые металлы)[B]	8.1 до конца	…	X	X

[A] – неприменимо

[B] – >nC_5 компоненты могут быть введены в индивидуальном порядке

6.5 Газовые средства управления

ГХ должен быть оснащен подходящими средствами для доставки и контроля газа-носителя и детектора газов, состоящего из соответствующего

резервуара и регуляторов потока и шланга трубки внизу, а также должно быть обеспечено регулирование всего давления для точного регулирования прохождение операции.

ПРИМЕЧАНИЕ 1 ГХ Большинство поставщиков обеспечит эти устройства или рекомендуют надлежащие поставки.

6.6 Клапан переключения ряда/аннулирование колонки. При желании, многопортовый вышеупомянутый клапан, может использоваться, для обеспечения $C_{5olefin}/C_6$ + определение для этого анализа. Обратно - флеш конфигурация должна быть настроена в соответствии с рекомендацией производителя.

6.7 Колонки. Условие - все используемые колонки перед использованием должны быть в соответствии с предложениями производителей по использованию.

6.7.1 Аналитическая колонка - рекомендованная аналитическая колонка 50 м на 0,53 мм (ID) Na_2SO_4 отключена Al_2O_3 пористого слоя открытой трубчатой (участка) колонки. Относительное удерживание порядка зависит от дезактивации колонки. (**Внимание.** В особенности проверяют колонку, чтобы гарантировать, что колонка не адсорбирует с пропадиеном и бутадиеном. Это условие может существовать в зависимости от степени дезактивации колонки).

6.7.1.1 Обычный ремонт кондиционированной колонки может быть необходим для поддержания производительности колонки.

6.7.1.2 Кроме того могут быть использованы, любые колонки, что обеспечивает АР- соответствующие разделения компонента. Колонки (100 м на 0,25 мм (ID) на 0,5 толщины пленки мкм), были успешно использованы действующих стандартных методах испытаний описанные ASTM D 6729 и CGSB 3,0 № 14,3.

6.7.2 Предварительная колонка (необязательная). Если начальная краска разворота C_5 олефинов или гексан плюс (C_6 +) компоненты, или то и другое с помощью последовательности аннулирования/разворота промывочный клапан желателен, вторая колонка не требуется. Могут использоваться предварительные колонки, обеспечивающие разделение между компонентами и композитными тяжелыми компонентами. Отбор может включать в себя длинные колонки как, например, от 10 м до 30 м 0,53 мм (I.D.) толщиной пленки 1 мкм диметилполисилоксан или полиэтиленгликоль капиллярном разделе или от 9 см до 15 см колонки того же материала, аналитическую колонку или какую-либо предварительную колонку, которая обеспечит желаемое содержание $C_{5olefin}$, гексан, и более тяжелых компонентов. Эта предварительная колонка нужна, для отстранения тяжелых компонентов от аналитической колонки и поддерживать тяжелые компоненты как составные пика детектора для количественной оценки.

Предварительная колонка, которая также имеет способность сохранять воду и окисленные соединения углеводородов рекомендовано удерживать эти компоненты от входа в аналитическую колонку.

7 Реактивы и материалы

7.1 Газы-носители - для носителей газов, рекомендуется установить коммерчески активные кислородные скрубберы и водные сушилки, такие как молекулярные сита, впереди инструмента для защиты хроматографической системы колонок. Следуйте инструкциям поставщика в использовании таких очистителей газов и замените их по мере необходимости.

7.1.1 Водород, 99,995% минимальная чистота, < 0,1 ppm H_2O. (**Внимание** Водород горючий газ под высоким давлением).

7.1.2 Гелий, 99,995% минимальная чистота, < 0,1 ppm H_2O. (**Внимание** Гелий является легковоспламеняющимся и может быть вредным или смертельным, если его проглотить или вдохнуть).

7.2 Газы детектор:

7.2.1 Водород, 99,99% минимальной чистоты. (**Внимание** Водород является легковоспламеняющимся газом под высоким давлением.)

7.2.2 Воздух, менее 10 частей на миллион каждый из общего количества углеводородов и воды. (**Внимание** Компоненты воздуха легко воспломеняются и могут быть вредным или смертельным, если проглотить или вдохнуть).

7.3 Ссылочные стандарты (материалы):

7.3.1 Чистота реагентов химических веществ – реагенты класса должны использоваться во всех тестах. Если не указано иное, считается, что все реагенты должны соответствовать спецификациям комитета по анализу реагентов Американского химического общества, где такие спецификации имеются[4].

Другие виды могут быть использованы, если установлено, что реагенты достаточно высокой чистоты позволяют использовать его без уменьшения точности определения.

7.3.2 Справочник газовой смеси - индивидуальных и смешанных компонентов имеющихся в продаже и могут быть использованы для создания качественной и количественной калибровки, эталоны смеси должны быть подготовлены гравиметрическим методом, снабжены и рассчитаны гравиметрические и объемные концентрации, и сертифицированы.

[4]Реактив химических веществ, американской спецификации химического общества, Американское Химическое Общество, Вашингтон, округ Колумбии. Предложения по тестированию реактивов не перечисленных Американского химического общества, в годовом стандарте для лаборатории Химические вещества, BDH ООО, Пул, Дорсет, Великобритания, и Соединенные Штаты фармакопеи и Национальный формуляр, США фармакопейных Конвенции, Inc (USPC), Роквилл, MD.

В связи с высоким парциальным давлением, оказываемые метаном и этиленом, рекомендуется, чтобы эти компоненты ограничивались не более чем на 0,2 % по объему состава смеси. Настоятельно рекомендуется, калибровочные стандарты должны содержаться в плавающих поршневых цилиндрах под давлением, минимум 1380 кПа (200 фунтов на квадратный дюйм) выше пара давление смеси в любое время (постоянным источником давления предполагается). Общие баллоны для СНГ хранения также могут быть при условии, что они могут быть сохранены на требуемое давление. Жидкие смеси, содержащие уровни каждого из анализируемых веществ, перечисленных в Таблице 1 в балансе типа СНГ, которые в настоящее время анализируется должны быть использованы для калибровки приборов.

ПРИМЕЧАНИЕ Эти материалы являются легковоспламеняющимися и могут быть вредными или смертельными, если их проглотить или вдохнуть.

7.3.3 Калибровка газовой смеси, смеси известного состава аналогичных в концентрации анализируемых проб может быть использована для контроля точности и аккуратности. Для жидкой выборки, настоятельно рекомендована смесь, содержащаяся в плавающем поршне или другие цилиндры под давлением, минимум 1380 кПа (200 фунтов на квадратный дюйм) выше давления пара смеси во все времена (предлагается постоянным источником давления).

8 Подготовка аппаратуры

8.1 Настройка аппаратуры в соответствии с инструкциями производителя или как указано в настоящем стандарте.

8.2 Установка и условия столбца в соответствии с инструкциями производителя. См. ASTM E 1510 для рекомендованных установок и кондиционирования процедур.

8.3 Настроить ГХ на рабочие параметры. Разрешить инструмент для стабилизации, прежде чем приступить к калибровке инъекций пробы. Типичные условия эксплуатации как проба и 100 % столбцов диметилполисилоксан представлены в Таблице 2. Условия, предусмотренные для диметилполисилоксана колонки эквивалентны описанным в испытании приведенных в ASTM D 6729.

8.4 Получают дубликат стандартной хроматограммы или пробы, или обоих. Убедиться, что ни один из, полученных пиков не превысили верхний предел диапазона устройства обработки данных (на полной шкале для обработки данных устройств, все пики по шкале и отображения симметричны, гауссовской формы, в отличие от плоских пик вершины). Пик в областях, как компоненты должны быть предусмотрены в пределах 2 %. Использованный же размер выборки (коэффициент распределения) и

распространяется на весь диапазон. Пример хроматограммы представлен на Рисунках 1 и 2.

8.5 Жидкие выборки клапана (рекомендуется) - установить клапан для включения и выключения, соблюдать инструкции производителя.

8.6 Клапан отбора газа (необязательно) - установить клапан включения и выключения, соблюдать инструкции производителя.

8.7 Клапан переключения (обратной промывки) (необязательно) - клапан опирается в "выключенном" состоянии, что позволяет непрерывному потоку промывки проходить обратно через предварительный столбец. До или после инъекции пробы, клапан должен быть повернут в положение "включено" так, что предварительный столбец помещается в начало пути потока от клапана пробы. На время, в которое должны быть опытным путем определены эмпирически на длине и типе использованный предварительной колонки, клапан должен быть возвращен в положение "выкл.", в результате чего поток обратной промывки через предварительную колонку и напрямую с детектором впереди компонентов элюирующих от аналитической колонки. Для определения времени выключения, могут потребоваться повторные попытки и интерполяции. Однако, как только время будет определено, оно должно оставаться постоянным для всех проб аналогичного состава.

9 Обработка испытаний

9.1 Качественные. Определение времени удерживания компонентов на основе анализа известных справочных смесей в той же форме, что и проба (Раздел 10). Среднее время удержания приведены в Таблице 1.

9.2 Количественные факторы ответа. Использование углеводородов для корректировки ответа детектора углеводородов, определенных этим испытательным методом. Могут быть использованы экспериментальные или теоретические ответы факторов.

9.2.1 Экспериментальные ответы факторов. Определение экспериментальных факторов реакции компонентов на основе анализа известных калибровки смесей при тех же условиях давления и температуры проб (Раздел 10). Для каждого компонента есть эталон, вычислить коэффициент чувствительности по Формуле (1). (Заметим, что некоторые интеграторы или компьютерные данные системы могут использовать другую формулу (обратная формула дана, в некоторых случаях) для расчета факторов ответа).

Таблица 2 - Обычные рабочие условия

Тип столбца	100% диметилполисилоксан	Al_2O_3 УЧАСТОК – Na_2SO_4 деактивировано
Колонка размеров	100 м на 0,25 мм на 0,5 мкм	50 м на 0,53 мм на 15 мкм
Обратная промывка	Нет	Нет
Начальная температура	0 °С	80° С
Начальное время	15 мин	1 мин
Программа скорости	1 °С/мин	10° С/мин
Конечная температура	50 °С	200 °С
Рейтинговая программа	2 °С/мин	
Конечная температура	130 °С	
Рейтинг программы 3	4° С/мин	
Конечная температура	270 °С	
Конечная удерживаемое время	0 мин	12 мин
Температура инжектора	250°С	250 °С
Размер пробы	0,2 до 0,5 мкл	0.2 мкл
Коэффициент распределения	175:1 до 275:1	100:1
Датчик температуры	300 до 350 °С	250 °С
Поток водородного топливного газа	30 до 40 мл/мин	40 мл/мин
Поток воздуха окисляющего газа	300 до 450 мл/мин	400 мл/мин
Структура типа газа	N_2 или Не	Не
Состав потока газа	30 мл/мин	35 мл/мин
Газа носитель	Не @ 2 мл/мин (H_2 выборочный)	Гелиум 6мл/мин
Средняя линейная скорость	25 км/сек	45 км/сек
Ориентировочное время	10 до 20 часов	5 Гц
Ориентировочное время выполнения	140 мин	25 мин

После определения реакции факторов для каждого компонента, анализировать вторичный стандарт в качестве пробы и убедитесь, что концентрации совпадают со значениями для стандартных пределов точности и смещения для этого испытания методом, определяется межлабораторным испытанием.

$$R \cdot F_i = \frac{C_i}{A_i}, \qquad (1)$$

где RF_i - ответный фактор компонента i;

C_i- известная концентрация i;

A_i- интегрированная область пика i.

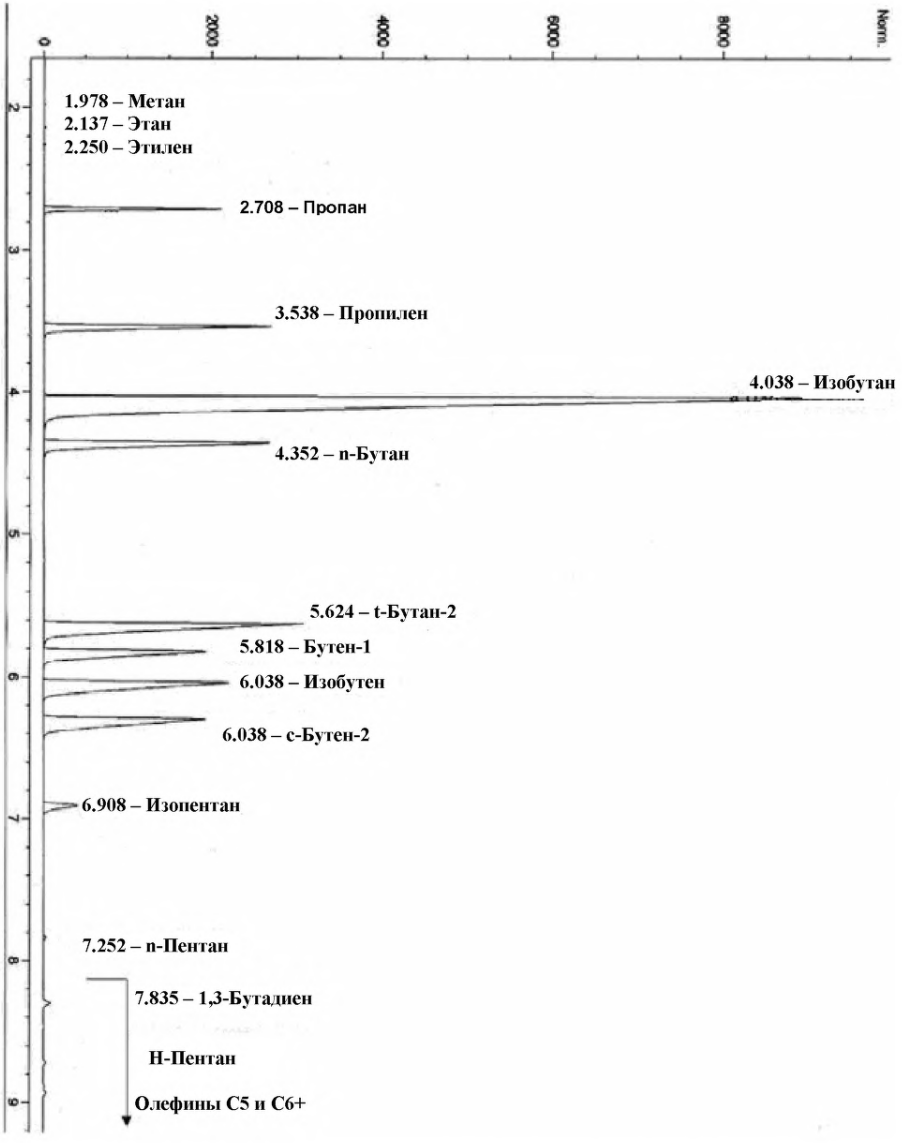

Рисунок 1 - В качестве примера хроматограммы, используется участок колонки (без спины - флеш)

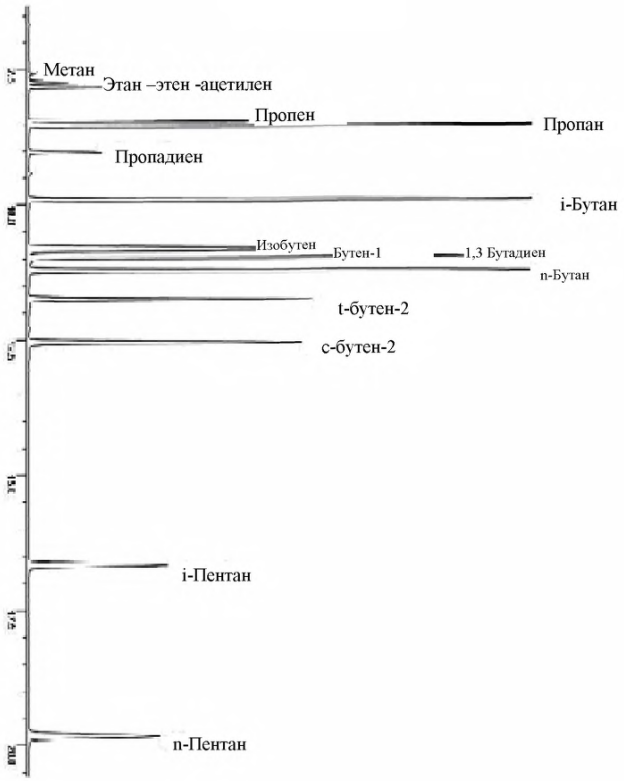

Рисунок 2 - Хроматограмма в качестве примера использует колонку Полидиметилсилоксан

9.2.2 Теоретические факторы ответа. Если пробы, которые были анализированы, содержат только углеводороды и FID используется для определения этих компонентов, то теоретические факторы ответа может быть применены. Затем, результаты должны быть нормированы на 100 %.

9.2.2.1 В Таблице 3 приведены теоретические факторы ответа массы по отношению к метану (RRF). Использование этих факторов будет ответом получения результатов в единицах массы процентов, которые могут быть конвертированы в другие подразделения (жидкий процентов объема или мольных процентов) по пользователям по мере необходимости.

Альтернативы, теоретические факторы ответа могут быть преобразованы в другие единицы до количественного. Индивидуально элюируя C_5 олефинов или гексан - плюс компоненты, или как, могут быть количественно с использованием тех же RRF как $C_5 = / C_6$ + композитных пика.

9.2.2.2 Необходимо до начала калибровки сравнить результаты расчетов для аттестованных значений для известных стандартных значений. Стандарт должен содержать все компоненты обычно наблюдаемые в пробах. Результаты должны совпасть в 5 % от сертифицированных значений. Несовпадение может быть результатом отсутствия инъекции линейности, раскол или использование стандарта, требования которого не были сохранены под давлением.

9.3 Мониторинг качества - первичный или вторичный стандарт должен быть проанализированы, минимум, раз в неделю для проверки системы точности, когда метод испытаний в регулярном использовании. Если тест метод используется лишь изредка, необходимо анализировать первичные или вторичный стандарт перед каждым из множества анализов.

10 Отбор проб

10.1 Отбор - Отбор проб - по образцу источника и по хроматографии должны всегда быть сделаны таким образом, чтобы обеспечить во время анализа репрезентативную выборку. Отсутствие точности и аккуратности в использовании этого метода испытания может быть наиболее часто связано с ненадлежащей процедурой отбора проб(см. ASTM D 3700 и ASTM D 1265).

10.2 Жидкая проба инжектора - Для пропилена концентратов, бутан проб, или других проб СНГ, пробы могут быть введены в жидком виде с помощью жидкого клапана пробы. Рекомендуется использование цилиндра плавающего поршневого типа, проба может быть использована под давлением до 1380 кПа (200 фунтов на квадратный дюйм) выше давление паров пробы до выборки.

10.2.1 В капоте, до подключения цилиндра, инвертировать цилиндр и чистку малых аликвотов, пробы через клапан на цилиндр удалялась влага или твердые частицы, которые могут присутствовать в пробе.

10.2.2 Подключить стандарт жидкости под давлением "пробы в" порт жидкости клапан отбора проб и близких отходов вентиляционных запорных клапана. Подключить стандартную жидкость под давлением "пробы в" порт жидкости клапан отбора проб и близких отходов вентиляционных запорных клапана. Открыть выпускной клапан на стандартном цилиндре и открыть отход запорного клапана на 10 до 15 секунд, чтобы позволить образцу потока пройти через клапан отбора проб. Промывка клапана несколько раз до инъекции обеспечивает некоторые местные охлаждения, и это обеспечивает более повторяемые жидкости инъекций. Когда жидкость течет через клапан,

быстро закрыть отход запорного клапана, а затем повернуть клапан жидкости отбора проб для инъекционной пробы.

10.2.3 Если используется вариант обратной промывки, перейти обратно в заранее определенное время, в сливной клапан для элюирования $C_5 = / C_6$ композитных к детектору.

10.3 Пробы газа инжектора (опция) - испарять жидкую пробу в соответствии с процедурой, приведенной в 10.3.1 через 10.3.5, или с помощью онлайн нагреватель испаритель, что является тепло-восходящей к отбору клапана газа, как описано в 10.3.6. Флеш петля пробы газа с 5 до 10 мл пробы, ближе к вентиляции и баллону, и позволяют пробы уравновешивать давление до атмосферного давления (остановлен поток) перед введением пробы в поток газа-носителя.

Таблица 3 - Теоретическая масса относительно коэффициента факторных ответов[A]

Компонент	RRF_i	Компонент	РРФ1
метан	1.0	1-бутен	0.874
этан	0.937	2 метилпропен (изобутен)	0.874
Этилен (этилен)	0.874	Сис-2 бутен	0.874
пропан	0.916	2.2 диметил пропен (неопентан)	0.895
Пропен (пропилен)	0.874	2 метил бутан (изопентан)	0.899
циклопропан	0.874	Пропин (метил ацетилен)	0.834
2 метил пропан (изобутан)	0.906	циклопентан	0.849
Этилен (ацетилен)	0.813	Н-пентане	0.899
пропадиен	0.834	1.3 бутадиен	0.843
бутане	0.906	$C_5 = / C_6$ + композитный (только обратной промывки)	0.885
Транс-2 -бутен	0.874	> nC_5 (C_5 = и тяжелее)	0.885

[A] РФ величины, полученных из испытаний стандарта ASTM D 6729.

Все ответные факторы относительны к метану, в соответствии с Формулой:

$$RRF_i = \frac{MW_i}{NC_i} \times \frac{1}{MW_{methane}},$$

где RRF_i - относительный коэффициент реакции каждого компонента по отношению к метану;

MW_i- молекулярная масса компонента;

NC_i - число атомов углерода в молекуле компонента;

$MW_{methane}$ - молекулярная масса метана.

10.3.1 В капоте, до подключения цилиндра, инвертировать цилиндр и чистку малых аликвотов пробы через клапана на цилиндр пробы для

удаления влаги или твердых частиц, которые могут присутствовать.

10.3.2 Прикрепить сосуд выборки, состоящей из двух объединенных шаровых кранов и с внутренним объемом приблизительно в 1 мл в жидкий выход на типовом сосуде.

10.3.3 Эвакуировать сосуд примерно 0,13 кПа (1 мм рт. ст.), в том числе подключение к жидкости выхода из пробы сосуда. Закрыть все клапаны.

10.3.4 Медленно открыть типовой клапан выхода типового цилиндра для заполнения сосуда жидкостью. Открыть входной шаровой клапан вторичного сосуда и заполнить сосуд жидкостью. Держа типовой сосуд для жидкости вертикально с вторичным сосудом на основании, откройте шаровой клапан выхода и позвольте части жидкости производить чистку через вторичный сосуд. Закройте шаровой клапан выхода, сопровождаемый входным шаровым клапаном и типовым цилиндрическим клапаном выхода, в таком порядке. Разъедините вторичный сосуд.

10.3.5 Соедините вторичный сосуд с контейнером с приблизительным объемом 100 мл, который соединяется с клапанами иглы или клапанами отключения. Открыть контейнерные клапаны и эвакуировать контейнер и соединяющий трубопровод. Закройте контейнерный клапан выхода и медленно откройте вторичный клапан выхода сосуда, чтобы позволить жидкому образцу испарятся в эвакуированное судно. Закройте все клапаны. Контейнер на 100 мл будет содержать пар, который является представительным для жидкого пробы, и получаете избыточное давление 69 - 138 кПа (10 - 20 фунтов на квадратный дюйм). Этот газ может использоваться, чтобы произвести чистку типовой петли клапана осуществления выборки газа, как описано в 11.1.

10.3.6 Кроме того может использоваться нагретое испаряющееся устройство онлайн (действующее устройство), которое прослежено высокой температурой к клапану осуществления выборки газа.

Устройство должно состоять из объема трубы около 10 мл, что заключена в отапливаемом блоке (блок должен быть большой массой, который нагревается примерно до 60 °С). Выход из трубки должен быть тепло-прослежен и подключен к клапану отбору проб газа. Подключить подогрев труб перед входом пробы жидкости в цилиндр. Использовать цилиндр выходного клапана для пробы, пустить через трубы последовательно несколько небольших аликвотов жидкой пробы. Разрешить петли клапана выборку образца газа, чтобы уравновесить давление окружающей среды, а затем вращаться клапану с отбором газа, чтобы проба начала испаряться.

Таблица 4 - Повторяемость стандартного отклонения

Компонент	Повторяемость стандартного отклонения, объем в %
Метан	0.0014
Этан	0.0009
Этилен	0.0018
Пропан	0.0731
Пропилен	0.0854
Изобутан	0.0043
Н-бутан	0.0071
Пропадиен	0.0004
Ацетилен	0.0004
Т2-бутен	0.0036
1-бутан	0.0057
Изобутан	0.0025
C_2-бутан	0.0195
Циклопентан	0.0132
Н-пентан	0.0048
1,3 бутадиен	0.0006
Метил ацетилен	0.0001
3м 1-бутан	0.0014
Т2 -пентан	0.0018
2м 2 бутан	0.0008
1 пентан	0.0013
2м 1- бутен	0.0010
C_2- пентан	0.0007

11 Расчет

11.1 Внешнее стандартное вычисление калибровки (рекомендуется). Вычислить концентрацию каждого компонента согласно Формуле (2). Определить общую сумму углеводородов путем суммирования составляющих концентрацию. Если проба, как известно, будет содержать только углеводороды, то результаты должны быть нормализованы к 100,00 %. Иногда, нормированные результаты не будут равняться точно 100,00 % из-за округления. В этом случае, небольшие различия, как правило, добавляют к самому большому компоненту. Как указано в 1.2, этот метод испытания не полностью определяет материал, не содержащий углеводороды, и нормализация может вызывать искажение данных.

$$SC_i = RF_i \times SA_i, \quad (2)$$

где SC_i - концентрация компонента i в образце;
RF_i - компонент факторного ответа i, и
SA_i - интегрированная область пика i.

11.2 Расчет теоретический относительного результата калибровки. Если FID используются для определения тех компонентов, то теоретические факторы ответа, как перечислено в Таблице 3, могут быть применены вместо RF_i. Результаты должны быть нормализованы к 100 %. Использование этих факторов ответа приведет к результатам в массовых единицах процента, которые могут быть преобразованы в другие единицы (жидкий процент объема или процент моль) пользователями по мере необходимости. Альтернативы, теоретические факторы ответа могут быть преобразованы в другие единицы до количественных. Количественное использование теоретических факторов ответа не учитывает наличие компонентов не содержащие углеводороды. Конверсионные вычисления единицы в качестве примера приведены в ASTM D2421. Если компоненты не содержащие углеводород присутствуют, то результаты используя этот метод расчета не будет представительным или действительными.

12 Отчет

Отчет концентрации каждого компонента как жидкий процент объема (процент по объему) с точностью до 0,01 %. 12,2 индивидуально элюировал C_5 olefin и гексан - плюс COM компоненты могут быть сообщены отдельно, или суммированны вместе в группы.

13 Точность и отклонение метода

13.1Точность этого метода испытания (Таблица 4) определяется статистической экспертизой ограниченной межлабораторными результатами. Точные данные являются предварительными и дополнительными данными, которые будут разработаны в межлабораторной совместной программе испытаний, через пять лет до повторного допущения, требуемого обществом.

13.2 Так как в настоящее время доступны не упомянутые материалы и отсутствие информации, что может повлиять на отклонение данного тестового метода.

Приложение А
(информационное)

А1. Факторы теоретических ответов

А1.1 Преобразование от массы до основания объема – преобразование в качестве примера теоретических массовых факторов ответа к факторам ответа объема представлены в Таблице А1.1. Так как метан трудно поддерживать надежно в стандарте СНГ, эти факторы ответа представлены относительно N-бутана.

А1.2 Сравнение экспериментальной и теоретической факторов ответа - использование экспериментальных и теоретических факторов ответа для количественной, первоначальной оценки экспериментальных факторов ответа, рекомендуется. Экспериментальные значения следует сравнивать с теоретическим в пределах 5 %. Отказ соответствовать этому критерию, как правило, связано со стандартом, который не имеет достаточного давления, чтобы держать более легкие компоненты в жидкой фазе. Если это так, то калибрование со стандартом может привести к неточным типовым исследованиям. Если стандарт подтвержден, что хорошо, результаты могут отличаться в зависимости от проблем аппаратных средств. В этом случае проблемы с аппаратных средств должны быть исправлены прежде, чем продолжить калибровку.

А1.2.1 Если в стандартах СНГ представлены в проценте жидкого объема, следующее преобразование может быть полезно для определения теоретических факторов ответа относительно массовых факторов ответа. См. Таблицу А1.2.

Таблица А1.1 - Преобразование теоретической СБР Массовая к теоретической СБР по отношению к N-бутан

Компонент	Теоретическая масса Регистрации/пошлина за продление доклада	Относительная плотность 15.6/15.6 °C (60/60 °F)[A]	Теоретические объемы КСОР (Массовые СБР/плотность)	Теоретические объемы. RRF_i (по отношению к бутан)
метан	1.000	0.3000	3.3333	2.149
этан	0.937	0.3564	2.6291	1.695
Этилена (этилен)	0.874	0.3700[B]	2.3622	1.523
пропан	0.916	0.5074	1.8053	1.164
Пропен (пропилен)	0.874	0.5226	1.6724	1.078
2-метил пропан (изобутан)	0.906	0.5629	1.6095	1.038
Этилен (ацетилен)	0.811	0.4180	1.9402	1.251
Пропадиена	0.831	0.6000	1.3850	0.893

Таблицы А 1.1 *(Продолжение)*

Компонент	Теоретическая масса Регистрации/пошлина за продление доклада	Относительная плотность 15.6/15.6 °C (60/60 °F)	Теоретические объемы КСОР (Массовые СБР /плотность)	Теоретические объемы. RRFi (по отношению к бутан)
n-Бутан	0.906	0.5841	1.5511	1.000
Транс-2-бутена	0.874	0.6112	1.4300	0.922
1-Бутан	0.874	0.6004	1.4557	0.938
2-метил пропен (изобутан)	0.874	0.6015	1.4530	0.937
Сис-2-бутена	0.874	0.6286	1.3904	0.896
2.2 диметил пропан (неопентане)	0.899	0.5967	1.5066	0.971
2-метил бутан (изопентане)	0.899	0.6246	1.4393	0.928
Пропин (метил ацетилен)	0.843	0.6210	1.3575	0.875
n-пентане	0.899	0.6311	1.4245	0.918
1.3-бутадиен	0.843	0.6272	1.3441	0.867
C_5=C_6+состав	0.885	0.6641[C]	1.3326	0.859

[A] См. ASTM DS4B, физические константы углеводородов не углеводородных соединений, ASTM Международный, 1991.

[B] См. Практика ASTM D2421-95.

[C] См. ГПД стандарт 2145-03 для гексана. Отметим, что значение было округлено до четырех знаков после запятой с пятью десятичными значение в стандартной ГПД.

Таблица А1.2.1 - Теоретический массовый отклик фактора оценки для сжиженного нефтяного газа

№	Компонент	Сертифицированный объем	x	Относительная плотность 15.6/15.6 °C (60/60 F)[A]	=	Сертифицированный объем	x	Фактор нормализации	=	Масса %
1	этан	1.800		0.3564		0.64				1.13
2	пропан	13.000		0.5074		6.60		100/целый		11.62
3	пропилен	10.300		0.5226		5.38		1.762		9.49
4	изобутан	25.800		0.5226		14.512				25.59
5	Н-бутан	10.600		0.5841		6.19				10.91
6	Транс-2-бутан	7.000		0.6112		4.28				7.54
7	Бутене-1	9.9300		0.6004		5.96				10.50
8	изобутан	14.500		0.6015		8.72				15.37
9	Сис-2-бутене	2.880		0.6286		1.81				3.19

Таблица А1.2.1 *(Продолжение)*

№	Компонент	Сертифицированный объем		Относительная плотность 15.6 / 15.6 °C (60/60 F)[A]		Сертифицированный объем		Фактор нормализации		Масса %
			x		=		x		=	
10	изопентан	2.470		0.6246		1.54				2.72
11	Н-пентан	0.024		0.6311		0.02				0.03
12	1.3 бутадиен	1.150		0.6272		0.72				1.27
13	гексаген	0.550		0.6641		0.37				0.64
	В целом	100.00				56.75				100.00

Таблица А.1.2.2 - Сравнение экспериментальных массовых откликов факторов (по отношению к n - бутан)

№	Компонент	Масса %	/	Пик область	=	масса РФ (MRF)	/	RF n-бутана	=	Экспериментальная масса РФ по отношению к n-бутана
1	этан	1.13		2102		5.38E-04				1.074
2	пропан	11.62		22007		5.28E-04				1.055
3	пропилен	9.49		19931		4.76e-04				0.950
4	изобутан	25.59		50050		5.11E-04				1.021
5	n-бутан	10.91		21787		5.01E-04		5.01E-04		1.000
6	Транс-2-бута	7.54		15056		5.01E-04				1.000
7	Бутене-1	10.50		21042		4.99E-04				0.997
8	изобутан	15.37		31409		4.89E-04				0.997
9	Сис-2-бутене	3.19		6458		4.94E-04				0.986
10	изопентан	2.72		5434		5.00E-04				0.999
11	Н-пентан	0.03		55		4.91E-04				0.981
12	1.3бутадиен	1.27		2686		4.73E-04				0.945
13	гексаген	0.64		1306		4.93E-04e				0.984

Таблица А.1.2.3 - Сравнение экспериментальных и теоретических массовых откликов

№	Компонент	Экспериментальная масса RF по отношению к n- бутан	-	Теоретическая масса RF по отношению к n-бутана	=	дельта	;	Подтверждение
1	этан	1.074		1.034		0.040		Да
2	пропан	1.055		1.011		0.44		Да
3	пропилен	0.950		0.965		-0.014		Да
4	изобутан	1.021		1.000		0.021		Да
5	n-бутан	1.000		1.000		0.000		Да
6	Транс-2-бутан	1.000		0.965		0.035		Да
7	Бутене-1	0.997		0.965		0.032		Да
8	изобутан	0.977		0.965		0.013		Да
9	Сис-2-бутене	0.986		0.965		0.022		Да
10	изопентан	0.999		0.992		0.007		Да
11	n-пентан	0.981		0.992		-0.011		Да
12	1.3 бутадиен	0.945		0.930		0.015		Да
13	гексаген	0984		0.977		0.007		Да

[A] См. ASTM DS4B, физические константы углеводородов не углеводородных соединений, ASTM Международный, 1991.

УДК 665.761.3.035 **МКС 75.040**

Ключевые слова: плавающий поршень, газовая хроматография, отбор проб газа, клапан выборки жидкости, сжиженные нефтяные газы, LP газы, пропан, пропилен

Басуға _____ ж. қол қойылды Пішімі 60х84 1/16
Қағазы офсеттік. Қаріп түрі «KZ Times New Roman»,
«Times New Roman»
Шартты баспа табағы 1,86. Таралымы ____ дана. Тапсырыс ____

«Қазақстан стандарттау және сертификаттау институты»
республикалық мемлекеттік кәсіпорны
010000, Астана қаласы, Орынбор көшесі, 11 үй,
«Эталон орталығы» ғимараты
Тел.: 8 (7172) 79 33 24

gost.e-ecolog.ru