ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 57975.1— 2017

ГАЗ НЕФТЯНОЙ ПОПУТНЫЙ

Определение состава методом газовой хроматографии

Часть 1

Определение содержания углеводородов C_1 — C_{8+} и неорганических газов с использованием пламенно-ионизационного детектора и детектора по теплопроводности

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2018

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Публичным акционерным обществом «Газпром» и Обществом с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий» — Газпром ВНИИГАЗ» (ООО «Газпром ВНИИГАЗ»)

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

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 26 декабря 2017 г. № 2088-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

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

© Стандартинформ, 2018

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 2
3 Термины и определения 3
4 Обозначения и сокращения 4
5 Требования безопасности 5
6 Требования охраны окружающей среды 5
7 Требования к квалификации персонала 6
8 Метод измерений 6
9 Условия выполнения измерений 7
10 Требования к средствам измерений, вспомогательному оборудованию, материалам и реактивам 7
11 Отбор проб 10
12 Подготовка к выполнению измерений 10
13 Выполнение измерений 14
14 Метрологические характеристики (показатели точности) измерений 15
15 Обработка и оформление результатов измерений 17
16 Контроль точности результатов измерений 21
Приложение А (справочное) Примеры конфигурации основных узлов хроматографа и параметры его работы 23
Приложение Б (обязательное) Требования к метрологическим характеристикам градуировочных смесей 26
Приложение В (справочное) Химические формулы, значения молярной массы и температуры кипения компонентов попутного нефтяного газа 27
Приложение Г (справочное) Примеры вычисления значений температуры кипения, молярной массы и градуировочных коэффициентов углеводородных фракций попутного нефтяного газа 29
Приложение Д (справочное) Пример зависимости температуры кипения алканов от времени их выхода на хроматограмме 32
Приложение Е (справочное) Типовая хроматограмма углеводородов C_1 — C_5, азота, диоксида углерода, метанола и сероводорода в попутном нефтяном газе 33
Приложение Ж (справочное) Типовые хроматограммы углеводородов C_4 — C_9 и C_3 — C_{10} в попутном нефтяном газе 34
Приложение И (справочное) Типовые хроматограммы гелия, водорода, кислорода и азота в попутном нефтяном газе 36
Приложение К (справочное) Пример представления компонентно-фракционного состава попутного нефтяного газа 39
Приложение Л (справочное) Примеры расчета физико-химических свойств попутного нефтяного газа на основе компонентно-фракционного состава 44
Библиография 45

Введение

При добыче, подготовке и переработке нефти в результате изменения термобарических условий в системе образуется попутный нефтяной газ. При этом выброс попутного нефтяного газа в атмосферу или его факельное сжигание нежелательны по экологическим и экономическим соображениям.

Попутный нефтяной газ является ценным сырьем для дальнейшей переработки, например для производства сжиженных углеводородных газов (СУГ). Попутный нефтяной газ предприятия используют для собственных нужд в качестве топливного газа или подготавливают к транспортированию по магистральным газопроводам для поставки потребителям. При этом требуется учет его количества и определение качественных характеристик (например, числа Воббе, плотности и объемной теплоты сгорания), для чего необходимо определение его компонентно-фракционного состава. Компонентно-фракционный состав попутного нефтяного газа необходим при моделировании и проектировании процессов его переработки, для планирования и прогнозирования балансов материальных потоков переработки и качества получаемых продуктов.

Комплекс национальных стандартов «Газ нефтяной попутный. Определение состава методом газовой хроматографии» устанавливает газохроматографический метод определения компонентно-фракционного состава попутного нефтяного газа и состоит из двух частей:

- Часть 1. Определение содержания углеводородов C_1—C_{8+} и неорганических газов с использованием пламенно-ионизационного детектора и детектора по теплопроводности;
- Часть 2. Определение содержания серосодержащих соединений с использованием пламенно-фотометрического детектора.

Часть 1 комплекса национальных стандартов устанавливает газохроматографический метод определения молярной доли неорганических газов (водорода, кислорода, гелия, азота, диоксида углерода, сероводорода), индивидуальных углеводородов C_1—C_5 совместно с фракциями углеводородов C_6—C_{10}.

Часть 2 комплекса национальных стандартов устанавливает газохроматографический метод определения молярной и/или массовой доли индивидуальных легко- и среднелетучих серосодержащих соединений (сероводорода, карбонилсульфида, сероуглерода, меркаптанов C_1—C_4, алкилсульфидов, алкилдисульфидов, тетрагидротиофена, бензотиофена, тиофена и его производных) в попутном нефтяном газе.

Разработка настоящего комплекса национальных стандартов обусловлена необходимостью установления единого общепринятого на национальном уровне метода определения компонентно-фракционного состава попутного нефтяного газа для решения задач технологического моделирования процессов его переработки и расчета его физико-химических показателей. Компонентно-фракционный состав попутного нефтяного газа является важной характеристикой, позволяющей принимать обоснованные технологические решения при утилизации попутного нефтяного газа, повышая тем самым энергетическую и экологическую эффективность процессов его добычи, подготовки, хранения и переработки.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГАЗ НЕФТЯНОЙ ПОПУТНЫЙ

Определение состава методом газовой хроматографии

Часть 1

Определение содержания углеводородов C_1—C_{8+} и неорганических газов с использованием пламенно-ионизационного детектора и детектора по теплопроводности

Associated oil gas. Determination of composition by gas chromatography method. Part 1. Determination of hydrocarbons C_1—C_{8+} and inorganic gases content by flame ionization detector and thermal conductivity detector

Дата введения — 2019—01—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт распространяется на попутный нефтяной газ, образующийся в процессе добычи, подготовки и переработки нефти, а также на другие виды газов, которые по перечню компонентов и фракций и по диапазонам молярной доли этих компонентов и фракций соответствуют таблице 1.

1.2 Настоящий стандарт устанавливает метод определения молярной доли индивидуальных углеводородов C_1—C_5 совместно с фракциями углеводородов C_6—C_{10} или различными суммарными компонентами C_{6+}, C_{7+}, C_{8+}, метанола и неорганических газов (водорода, кислорода, гелия, азота, диоксида углерода, сероводорода) в попутном нефтяном газе в диапазонах, приведенных в таблице 1.

1.3 Настоящий стандарт применяют в химико-аналитических (испытательных) лабораториях, а также при использовании промышленных аналитических систем на узлах учета количества газа нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих организаций, контролирующих физико-химические свойства попутного нефтяного газа.

Таблица 1 — Диапазоны измерений молярной доли компонентов и фракций попутного нефтяного газа

Наименование компонента, фракции*	Диапазон измерений молярной доли компонента или фракции, %
Метан	От 5 до 99,7 включ.
Этан	От 0,1 до 30 включ.
Пропан	От 0,1 до 30 включ.
Изобутан	От 0,01 до 10 включ.
н-Бутан	От 0,01 до 10 включ.
Неопентан	От 0,001 до 0,1 включ.
Изопентан	От 0,001 до 5 включ.
н-Пентан	От 0,001 до 5 включ.
Циклопентан	От 0,001 до 0,1 включ.
Углеводороды C_6	От 0,001 до 1 включ.
Углеводороды C_7	От 0,001 до 0,5 включ.
Углеводороды C_8	От 0,001 до 0,1 включ.

Издание официальное

Окончание таблицы 1

Наименование компонента, фракции*	Диапазон измерений молярной доли компонента или фракции, %
Углеводороды C_9	От 0,001 до 0,05 включ.
Углеводороды C_{10}	От 0,001 до 0,01 включ.
Углеводороды C_{6+}	От 0,001 до 2 включ.
Углеводороды C_{7+}	От 0,001 до 1 включ.
Углеводороды C_{8+}	От 0,001 до 0,2 включ.
Диоксид углерода	От 0,005 до 15 включ.
Гелий	От 0,001 до 1 включ.
Водород	От 0,001 до 1 включ.
Кислород+аргон**	От 0,005 до 0,1 включ.
Азот	От 0,005 до 40 включ.
Сероводород	От 0,1 до 10 включ.
Метанол	От 0,002 до 0,1 включ.

*Под углеводородами C_n (n = 6—10) понимают органические соединения (включая алканы, нафтены и арены) с числом атомов углерода n в молекуле углеводорода и соответствующие им по диапазонам температур кипения фракции.

**В состав большинства хроматографов входят насадочные колонки с молекулярными ситами, на которых кислород и аргон, как правило, не разделяются и регистрируются на детекторе суммарным пиком. Указанный совместный пик в настоящем стандарте условно именуется «кислород». При необходимости селективного определения кислорода следует использовать методы измерений, основанные на иных принципах, например электрохимический метод по ГОСТ Р 56834.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие документы:

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

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

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

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

ГОСТ 12.1.044 (ИСО 4589—84) Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения

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

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

ГОСТ 17.2.3.02 Правила установления допустимых выбросов загрязняющих веществ промышленными предприятиями

ГОСТ 3022 Водород технический. Технические условия

ГОСТ 4328 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 5632 Легированные нержавеющие стали и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки

ГОСТ 6709 Вода дистиллированная. Технические условия

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

ГОСТ ИСО/МЭК 17025 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

ГОСТ 17433 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности

ГОСТ 17567 Хроматография газовая. Термины и определения

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

ГОСТ 30852.0 (МЭК 60079-0:1998) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 0. Общие требования

ГОСТ 30852.1 (МЭК 60079-1:1998) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 1. Взрывозащита вида «взрывонепроницаемая оболочка»

ГОСТ 30852.5 (МЭК 60079-4:1975) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 4. Метод определения температуры самовоспламенения

ГОСТ 30852.10 (МЭК 60079-11:1999) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 11. Искробезопасная электрическая цепь i

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

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

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

ГОСТ Р 12.1.019 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

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

ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р ИСО 7870-2 Статистические методы. Контрольные карты. Часть 2. Контрольные карты Шухарта

ГОСТ Р 51673 Водород газообразный чистый. Технические условия

ГОСТ Р 55598 Попутный нефтяной газ. Критерии классификации

ГОСТ Р 56834 Газ горючий природный. Определение содержания кислорода

ГОСТ Р 57975.2 Газ нефтяной попутный. Определение состава методом газовой хроматографии. Часть 2. Определение содержания серосодержащих соединений с использованием пламенно-фотометрического детектора

СП 5.13130.2009 Системы противопожарной защиты. Установки пожарной сигнализации и пожаротушения автоматические. Нормы и правила проектирования

СП 30.13330.2012 Внутренний водопровод и канализация зданий (актуализированная редакция СНиП 2.04.01—85)

СП 31.13330.2012 Водоснабжение. Наружные сети и сооружения (актуализированная редакция СНиП 2.04.02—84)

СП 60.13330.2012 Отопление, вентиляция и кондиционирование воздуха (актуализированная редакция СНиП 41-01—2003)

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и сводов правил в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный документ, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого документа с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого документа с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

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

3.1

попутный нефтяной газ; ПНГ: Газообразная смесь углеводородных и неуглеводородных компонентов, добываемая совместно с нефтью через нефтяные скважины и выделяющаяся из нефти в процессе ее промысловой подготовки.

[ГОСТ Р 54973, статья 1]

3.2

состав (попутного нефтяного газа): Характеристика попутного нефтяного газа как многокомпонентной смеси, содержащей в себе различные углеводороды в газообразном состоянии, нежелательные компоненты, твердые механические и жидкие примеси.

Примечания

1 Компонентный состав попутного нефтяного газа зависит от состава пластовой смеси, а также условий добычи и подготовки нефти, в связи с чем может существенно меняться.

2 К нежелательным компонентам относятся серосодержащие вещества (сероводород и меркаптаны) и примеси, снижающие потребительские свойства газа (диоксид углерода, пары ртути и т. д.).

[ГОСТ Р 54973, статья 2]

3.3

стандартные условия: Температура 293,15 К (20 °С); давление 101325 Па (760 мм рт. ст.).

[ГОСТ Р 56333, статья 4.1]

4 Обозначения и сокращения

4.1 В настоящем стандарте используют следующие обозначения:

4.1.1 Основные символы

U — расширенная неопределенность, %;

u — стандартная неопределенность, %;

x — молярная доля, %;

w — массовая доля, %;

M — молярная масса, г/моль;

K — градуировочный коэффициент;

S — площадь пика (сигнал детектора);

R_K — относительный размах градуировочных коэффициентов, %;

r — расхождение, %;

C — массовая концентрация, г/м^3;

τ — время удерживания пиков компонентов ПНГ на хроматограмме, с;

λ — ширина пика компонента ПНГ на хроматограмме, с.

4.1.2 Нижние индексы

n — число атомов углерода в молекуле углеводорода;

i — обозначение компонента пробы ПНГ или градуировочной смеси;

min — минимальное значение;

max — максимальное значение;

о — относительное значение;

ср — среднеарифметическое значение.

4.1.3 Верхние индексы

пр — обозначение компонента анализируемой пробы ПНГ;

град — обозначение компонента градуировочной смеси;

* — ненормализованное или допускаемое значение.

Примечание — Остальные обозначения приведены в тексте стандарта.

4.2 В настоящем стандарте используют следующие сокращения:

ГСО — государственный стандартный образец;

ДТП — детектор по теплопроводности;

ПДК — предельно допустимая концентрация;

ПИД — пламенно-ионизационный детектор;

ПНГ — попутный нефтяной газ;

ПФД — пламенно-фотометрический детектор;

СИ — средство измерений.

5 Требования безопасности

5.1 Попутный нефтяной газ является малотоксичным пожаровзрывоопасным продуктом. По токсикологической характеристике углеводородные компоненты ПНГ относятся к веществам 4-го класса опасности, серосодержащие компоненты — ко 2-му и 3-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

5.2 При работе с ПНГ учитывают ПДК вредных веществ ПНГ в воздухе рабочей зоны, установленные в ГОСТ 12.1.005 и в гигиенических нормативах [2].

5.3 Концентрацию вредных веществ в воздухе рабочей зоны при работе с ПНГ определяют газоанализаторами по ГОСТ 12.1.005.

5.4 Попутный нефтяной газ образует с воздухом взрывоопасные смеси. Концентрационные пределы воспламенения ПНГ в смеси с воздухом, выраженные в процентах объемной доли метана, составляют: нижний — 4,4, верхний — 17,0 по ГОСТ 30852.19. Для ПНГ конкретного состава концентрационные пределы воспламенения определяют по ГОСТ 12.1.044. Категория взрывоопасности и группа взрывоопасных смесей для смеси ПНГ с воздухом — IIA и Т1 по ГОСТ 30852.5 соответственно.

5.5 При работе с ПНГ соблюдают требования безопасности по ГОСТ 12.1.004, федеральным нормам и правилам [3] и техническому регламенту [4].

5.6 При отборе проб ПНГ и проведении испытаний соблюдают требования ГОСТ Р 12.1.019.

5.7 Работающие с ПНГ должны быть обучены правилам безопасности труда в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

5.8 Все работы с ПНГ проводят в зданиях и помещениях, обеспеченных вентиляцией, отвечающей требованиям ГОСТ 12.4.021 и СП 60.13330.2012, соответствующих требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и имеющих средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5.9 Искусственное освещение и электрооборудование зданий и помещений должны соответствовать требованиям взрывобезопасности по ГОСТ 30852.0. В зданиях и помещениях также должен быть предусмотрен комплекс противопожарных мероприятий в соответствии с СП 30.13330.2012, СП 31.13330.2012 и СП 5.13130.2009.

5.10 При выполнении измерений содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны, а также уровни электромагнитных излучений и прочие вредные производственные факторы не должны превышать установленные санитарные нормы.

5.11 Электронные блоки СИ, находящиеся во взрывоопасной зоне, должны быть выполнены во взрывозащищенном исполнении по ГОСТ 30852.1, ГОСТ 30852.10. Уровень и вид взрывозащиты СИ, вспомогательных и дополнительных устройств должны соответствовать классу взрывоопасных зон, категории и группе взрывоопасных смесей.

5.12 В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов техники безопасности, связанных с его применением. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за установление соответствующих правил охраны труда и охраны здоровья персонала, а также определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием.

6 Требования охраны окружающей среды

6.1 Правила установления допустимых выбросов ПНГ в атмосферу — по ГОСТ 17.2.3.02.

6.2 При проведении работ с ПНГ соблюдают гигиенические требования к охране атмосферного воздуха населенных мест, регламентированные санитарными правилами и нормами [5].

7 Требования к квалификации персонала

7.1 Отбор проб проводят лица, имеющие квалификацию не ниже оператора 3-го разряда в соответствии со справочником [6].

7.2 Подготовку к измерениям, их выполнение и обработку результатов измерений в соответствии с настоящим стандартом проводят лица, имеющие квалификацию не ниже лаборанта химического анализа 4-го разряда в соответствии со справочником [7], изучившие руководства по эксплуатации используемых СИ, а также требования настоящего стандарта.

7.3 Лица, указанные в 7.2, должны пройти обучение методам анализа и обработки результатов измерений, изложенным в настоящем стандарте, а также должны пройти обязательный инструктаж по охране труда и, при необходимости, промышленной безопасности, иметь допуск к работе с пожаровзрывоопасными веществами, газовыми баллонами и иными сосудами, находящимися под давлением.

8 Метод измерений

8.1 Сущность метода

8.1.1 Определение компонентно-фракционного состава ПНГ проводят методом газовой хроматографии, который основан на газоадсорбционном или газоадсорбционном и газожидкостном разделении компонентов, с последующей идентификацией и количественным определением их на соответствующем детекторе.

8.1.2 Для определения компонентно-фракционного состава ПНГ можно использовать лабораторные и промышленные хроматографы.

8.1.3 Рекомендации по комплектации хроматографических систем для обеспечения измерений молярной доли компонентов и фракций ПНГ приведены в приложении А. Оптимальные условия хроматографического разделения устанавливают при внедрении методики измерений для конкретных хроматографических систем и составов ПНГ.

8.1.4 При определении компонентно-фракционного состава ПНГ измеряют молярную долю:

- неорганических газов (азота, кислорода, гелия, водорода, диоксида углерода, сероводорода);
- индивидуальных углеводородов C_1 — C_5, фракций углеводородов C_6 — C_{10} или суммы компонентов C_{6+}, C_{7+}, C_{8+} (далее — C_{n+});
- метанола.

8.1.4.1 Молярную долю углеводородных компонентов и фракций ПНГ измеряют от метана до декана. Состав ПНГ представляют в компонентно-фракционном виде:

- указывают содержание индивидуальных неуглеводородных компонентов, углеводородов C_1 — C_5, сероводорода и метанола;
- содержание углеводородов C_6 — C_{10} приводят в виде фракций, ранжированных по числу атомов углерода или температур кипения по 8.2.

8.1.4.2 В зависимости от цели анализа и возможностей хроматографического оборудования допускается на лабораторных и промышленных приборах после выхода углеводородных компонентов (фракций) C_5, C_6 или C_7 определять оставшиеся фракции ПНГ в виде какого-либо из суммарных компонентов C_{n+} с использованием обратной продувки колонки потоком газа-носителя.

8.1.4.3 Молярную долю метана измеряют прямым методом (далее — метан по анализу) или определяют по разности между 100 % и суммой измеренных значений молярной доли всех компонентов и фракций ПНГ (далее — метан по разности).

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

8.1.5 На промышленных хроматографах определяют содержание индивидуальных углеводородов от C_1 до C_5, для более тяжелых компонентов определяют общее содержание C_{6+} с использованием обратной продувки колонки потоком газа-носителя.

8.1.6 Градуировку хроматографа проводят методом абсолютной градуировки с использованием градуировочной газовой смеси по 10.4.5.

Примечание — Для обработки хроматографической информации и вычисления компонентно-фракционного состава ПНГ рекомендуется использовать специальное программное обеспечение, входящее в состав аппаратно-программных комплексов хроматографов.

8.2 Определение содержания углеводородов C_1 — C_{8+} (C_1 — C_{10}), азота, диоксида углерода, сероводорода и метанола

Молярную долю азота (совместно с кислородом), диоксида углерода, сероводорода, метанола и углеводородов от C_1 до C_5 определяют для каждого компонента индивидуально, а молярную долю более тяжелых углеводородов определяют в виде фракций C_6 — C_{10}, ранжированных по числу атомов углерода, или какого-либо из суммарных компонентов C_{n+}, а также в виде фракций, ранжированных по температурам кипения в диапазоне от 45 °С до 180 °С. Азот (совместно с кислородом), диоксид углерода, метанол, сероводород (при концентрации выше 0,1 % мол.) и углеводороды C_1 — C_{10} (C_1 — C_{8+}) в ПНГ определяют методом газоадсорбционной хроматографии на колонке с полимерным сорбентом HayeSep R или его аналогом с использованием гелия в качестве газа-носителя. Компоненты определяют ДТП и последовательно установленный за ним ПИД.

Примечания

1 При содержании сероводорода в пробе ПНГ или в градуировочной газовой смеси не более 0,1 % мол. для определения компонентно-фракционного состава ПНГ допускается применять кварцевые капиллярные и микронасадочные колонки.

2 При содержании сероводорода в пробе ПНГ или в градуировочной газовой смеси более 0,1 % мол. рекомендуется применять кварцевые капиллярные и микронасадочные колонки с предварительной отсечкой сероводорода переключающим устройством, например краном-переключателем Дина.

8.3 Определение содержания гелия, водорода, кислорода и азота

Молярную долю гелия, водорода, кислорода и азота определяют индивидуально для каждого компонента методом газоадсорбционной хроматографии на колонке с молекулярными ситами NaX или CaA с использованием аргона в качестве газа-носителя. Определение содержания указанных компонентов выполняют с использованием ДТП.

Примечания

1 Допускается определять содержание кислорода и азота в ПНГ методом газоадсорбционной хроматографии на колонке с молекулярными ситами NaX или CaA с использованием гелия в качестве газа-носителя.

2 Допускается в случае невозможности определения гелия и водорода на промышленных хроматографах принимать в расчет результаты измерений молярной доли данных компонентов, полученные на лабораторном хроматографе.

3 Допускается определять компонентно-фракционный состав ПНГ на других хроматографических системах при условии, что они не ухудшают метрологические характеристики, приведенные в разделе 14.

4 Если используемая конфигурация хроматографа не позволяет определить содержание отдельных компонентов ПНГ (см. таблицу 1), молярная доля которых превышает значение нижнего предела диапазона измерений для данного компонента, данные об их молярной доле получают другими методами с установленными метрологическими характеристиками при учете и вычислении компонентно-фракционного состава пробы ПНГ.

9 Условия выполнения измерений

9.1 При выполнении измерений методом газовой хроматографии соблюдают условия и требования, приведенные в руководстве по эксплуатации основного и вспомогательного хроматографического оборудования.

9.2 Основные и вспомогательные средства измерений применяют в соответствии с требованиями руководства по эксплуатации к условиям их применения.

10 Требования к средствам измерений, вспомогательному оборудованию, материалам и реактивам

10.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы и реактивы должны соответствовать установленным требованиям Федерального закона [8].

10.2 Диапазоны измерений применяемых СИ (основных и вспомогательных) должны перекрывать диапазоны возможных значений измеряемых величин.

10.3 Основные и вспомогательные СИ должны быть укомплектованы эксплуатационной документацией, необходимой для их правильной и безопасной эксплуатации.

10.4 При измерении молярной доли компонентов ПНГ используют следующее оборудование, материалы и реактивы:

10.4.1 Промышленный или лабораторный газовый хроматограф, соответствующий требованиям 10.1 — 10.3, включающий:

а) детекторы по теплопроводности и пламенно-ионизационный детектор, обеспечивающие соотношение регистрируемого сигнала (высоты пика) индивидуального компонента на нижней границе диапазона его молярной доли (см. таблицу 1) и сигнала шума нулевой линии на участке хроматограммы, соответствующем времени выхода компонента, не менее 10, с пределом обнаружения молярной доли компонентов:

- по кислороду, азоту, диоксиду углерода и сероводороду — не более 0,001 % для ДТП;
- по углеводородам и метанолу: не более 0,0001 % — для ПИД и не более 0,0005 % — для ДТП;
- по гелию и водороду — не более 0,0005 % для ДТП;

б) термостат колонок, обеспечивающий поддержание заданной температуры и/или программируемое регулирование скорости подъема температуры с погрешностью ± 0,1 °С в рабочем диапазоне значений температуры.

Примечание — Газовый хроматограф может иметь несколько термостатов колонок;

в) насадочные, микронасадочные или капиллярные колонки, обеспечивающие степень разделения в соответствии с требованиями 12.2;

г) обогреваемое дозирующее устройство (кран-дозатор), обеспечивающее ввод проб ПНГ в хроматографические колонки.

Примечания

1 В состав газового хроматографа может входить несколько дозирующих устройств.

2 Для промышленных газовых хроматографов обязательно использование автоматического дозирующего устройства.

3 Объем дозируемой пробы выбирают в соответствии с комплектацией хроматографической системы (набор детекторов, тип применяемых хроматографических колонок, схемы переключения потоков и т. п.) и значением молярной доли определяемых компонентов в пробе ПНГ;

д) блок электронного управления газовым хроматографом, обработки и хранения хроматографической информации с соответствующим программным обеспечением.

Примечание — В состав газового хроматографа может входить одно или несколько обогреваемых устройств переключения потока (кран обратной продувки) для обеспечения измерений молярной доли тяжелых углеводородов в виде суммарного компонента C_{n+}.

Пример — Газовый хроматограф «Хромос ГХ-1000».

10.4.2 СИ температуры диапазоном измерений от 0 °С до 50 °С и с пределом допускаемой погрешности не более 0,5 °С.

Пример — Термометр ртутный стеклянный I класс по ГОСТ 28498.

10.4.3 СИ давления, обеспечивающее измерение атмосферного давления в диапазоне от 80 до 105 кПа с пределом допускаемой погрешности не более 0,7 кПа.

Пример — Барометр-анероид БАММ-1 по [9].

10.4.4 СИ относительной влажности, обеспечивающее измерение относительной влажности воздуха в диапазоне от 30 % до 90 % с пределом абсолютной погрешности не более 6 % в интервале значений температуры по «сухому» термометру от 10 °С до 30 °С.

Пример — Психрометр аспирационный МВ-4-2М по [10].

10.4.5 Градуировочные газовые смеси — стандартные образцы утвержденного типа [государственные стандартные образцы (ГСО)] или аттестованные газовые смеси, удовлетворяющие следующим требованиям:

- значения расширенной абсолютной неопределенности молярной доли компонентов в градуировочной смеси не должны превышать значений, определяемых по формулам, приведенным в таблице Б.1 приложения Б.

Примечание — При использовании дополнительных методов измерений для опредления отдельных компонентов (фракций) ПНГ допускается применять специальные стандартные образцы или аттестованные газовые смеси с метрологическими характеристиками, отличающимися от приведенных в приложении Б;

- значения молярной доли анализируемых компонентов в градуировочной смеси не должны выходить за пределы диапазона допускаемых значений, вычисляемых по таблице 2, в зависимости от значений молярной доли соответствующих компонентов в анализируемой пробе ПНГ.

Пример — ГСО 10540—2014 (УВ-М-1) по **[11].**

Таблица 2 — Диапазон допускаемых значений молярной доли компонента в градуировочной смеси и допускаемое отклонение от его значения в анализируемой пробе ПНГ

Диапазон значений молярной доли компонента в пробе ПНГ x_i, %	Значение верхней границы допускаемого относительного отклонения молярной доли компонента в градуировочной смеси и в пробе ПНГ $\delta(x_i)$	Диапазон допускаемых значений молярной доли компонента в градуировочной смеси в зависимости от его значения в пробе ПНГ, %
От 0,001 до 0,005 включ.	$-250 \cdot x_i + 3,25$	От $x_i/[1+\delta(x_i)]$ до $x_i[1+\delta(x_i)]$
Св. 0,005 до 0,01 включ.	$-100 \cdot x_i + 2,5$	
Св. 0,01 до 0,1 включ.	$-5,6 \cdot x_i + 1,56$	
Св. 0,1 до 1 включ.	$0,56 \cdot x_i + 1,056$	
Св. 1 до 10 включ.	$-0,044 \cdot x_i + 0,544$	
Св. 10 до 20 включ.	$-0,0025 \cdot x_i + 0,125$	
Св. 20 до 50 включ.	$-0,000833 \cdot x_i + 0,0917$	
Св. 50 до 97 включ.	$-0,000425 \cdot x_i + 0,0713$	
Св. 97 до 99,7 включ.	0,03	От $x_i/[1+\delta(x_i)]$ до 100

10.4.6 Переносные баллоны-пробоотборники или стационарные системы отбора проб по ГОСТ 31370.

Пример — Баллоны алюминиевые малолитражные на рабочее давление 9,8 МПа вместимостью от 2 до 10 дм^3 по [12].

10.4.7 Вентиль тонкой регулировки расхода газа.

Пример — Натекатель Н-12 по [13].

10.4.8 Баллон из углеродистой стали марки 150у вместимостью 40 дм^3, соответствующий требованиям технического регламента [4].

10.4.9 Редуктор баллонный.

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

10.4.10 Фильтр тонкой очистки от механических примесей и капельной жидкости.

Пример — Фильтр 5.884.070 по [14].

10.4.11 Гелий газообразный высокой чистоты с объемной долей основного компонента не менее 99,995 %.

Пример — Гелий марки А по [15].

10.4.12 Аргон газообразный высокой чистоты с объемной долей основного компонента не менее 99,995 %.

Пример — Аргон газообразный высокой чистоты по [16].

10.4.13 Водород технический марки А по ГОСТ 3022 или водород газообразный чистый по ГОСТ Р 51673 первого или высшего сорта.

Примечание — Допускается использование генераторов водорода, обеспечивающих получение водорода по ГОСТ Р 51673.

Пример — Генератор водорода «Цвет-Хром 6АВ» по [17].

10.4.14 Воздух сжатый класса «0» по ГОСТ 17433.

10.4.15 Натрия гидроокись по ГОСТ 4328.

10.4.16 Допускается использовать другие вспомогательные СИ, оборудование, материалы и реактивы, не уступающие по своим метрологическим, техническим и квалификационным характеристикам вспомогательным СИ, оборудованию, материалам и реактивам, перечисленным в 10.4.1 — 10.4.15.

11 Отбор проб

11.1 Отбор проб ПНГ проводят таким образом, чтобы состав ПНГ в пробе соответствовал его составу в точке отбора. Методы и средства, используемые для отбора и хранения проб ПНГ, должны соответствовать требованиям настоящего стандарта и ГОСТ 31370.

11.2 Отбор проб ПНГ для анализа на лабораторных хроматографах проводят в пробоотборники.

11.3 Для отбора проб ПНГ в пробоотборники из газопроводов, емкостей или аппаратов оборудуют точку отбора по ГОСТ 31370, оснащенную пробоотборным устройством, исключающим отбор проб, содержащих жидкую фазу.

11.4 Отбор проб ПНГ для анализа на промышленном хроматографе проводят с использованием стационарной пробоотборной системы, включающей обогреваемую пробоотборную линию, с учетом требований ГОСТ 31370 и руководства по эксплуатации хроматографа. Для обогрева пробоотборных линий допускается использовать нагревательные элементы в соответствующем взрывозащищенном исполнении по ГОСТ 30852.1 и ГОСТ 30852.10.

Пример — Элементы нагревательные гибкие ленточные взрывозащищенные типа ЭНГЛ-1Ех или элементы нагревательные гибкие кабельные взрывозащищенные типа ЭНГК -1Ех по [18].

Примечания

1 Перед подачей в дозирующее устройство промышленного хроматографа пробу ПНГ для очистки от твердых частиц и капель пропускают через фильтр.

2 Перед подачей пробы ПНГ в лабораторный хроматограф для удаления водяных паров используют осушительные трубки, например с безводным хлорнокислым магнием по [19].

11.5 Элементы пробоотборной системы, непосредственно контактирующие с ПНГ, должны быть из нержавеющей стали по ГОСТ 5632 или других материалов, аналогичных по свойствам.

11.6 Температура ПНГ на входе в промышленный хроматограф и в пробоотборнике должна быть не ниже его температуры в точке отбора. Если температура пробоотборной линии и пробоотборника (принимаемая равной температуре окружающей среды) ниже температуры ПНГ в точке отбора, их оснащают подогревающим устройством в соответствующем взрывозащищенном исполнении по ГОСТ 30852.1 и ГОСТ 30852.10.

Пример — См. пример к 11.4.

11.7 Подачу пробы ПНГ в промышленный хроматограф (или пробоотборник) осуществляют только после нагрева пробоотборной системы (или пробоотборной системы и пробоотборника) до температуры, превышающей температуру ПНГ в точке отбора не менее чем на 10 °С.

11.8 Отбор проб ПНГ для анализа на лабораторном хроматографе проводят с использованием баллонных пробоотборников (постоянного объема) или поршневых пробоотборников (постоянного давления) с учетом требований ГОСТ 31370 и настоящего стандарта.

11.9 При использовании поршневых пробоотборников (постоянного давления) отбор проб ПНГ выполняют с учетом требований эксплуатационной документации пробоотборника.

11.10 При проведении анализа с использованием лабораторного хроматографа температуру пробоотборника поддерживают выше температуры ПНГ в точке отбора пробы не менее чем на 10 °С. Для этого пробоотборник выдерживают в отапливаемом помещении или нагревают, используя нагревающие устройства по 11.6.

11.11 Если анализируемая проба ПНГ содержит сероводород и иные серосодержащие компоненты, анализ пробы проводят не позднее чем через 24 ч с момента отбора пробы ПНГ. При использовании пробоотборников со специальным сульфинертным покрытием допускается проводить анализ пробы не позднее чем через 72 ч с момента отбора пробы ПНГ.

12 Подготовка к выполнению измерений

12.1 Настройка хроматографа

12.1.1 Подключение хроматографа к электрической сети, проверку герметичности газовых коммуникаций и вывод на рабочий режим проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

12.1.2 Настройка хроматографа включает в себя также выбор оптимальных условий хроматографического разделения компонентов анализируемой пробы ПНГ в заданных диапазонах значений молярной доли.

Примечание — Монтаж линий электропитания, газовых линий и линий подачи ГСО и пробы, а также предварительные (заводские) настройка и градуировка хроматографического оборудования не входят в подготовку к выполнению измерений.

12.2 Установка и кондиционирование хроматографических колонок

12.2.1 Установку или замену хроматографических колонок в хроматографе проводит пользователь или сервисный инженер в соответствии с руководством по эксплуатации хроматографа. Хроматографические колонки могут устанавливаться в хроматограф изготовителем.

12.2.2 Кондиционирование хроматографической колонки проводят в хроматографе в соответствии с рекомендациями изготовителя и паспортами на колонки. Кондиционирование колонки в процессе эксплуатации проводят:

- при превышении в процессе измерений более чем в три раза значения уровня шумов нулевой линии, указанного в методике поверки на хроматограф;
- при ухудшении характеристик разделения хроматографической колонки, при котором степень разделения двух соседних пиков становится менее установленного норматива приемлемого разрешения $ПР_{1,2}$, вычисляемого по формуле

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

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

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

12.2.3 Контролируют степень разделения двух соседних пиков для пар компонентов гелий — водород, азот — метан, метан — диоксид углерода, диоксид углерода — этан, изобутан — *н*-бутан, *н*-бутан — неопентан.

12.2.4 После кондиционирования колонок определяют отношение высоты пика определяемого компонента к уровню флуктуационных шумов сигнала нулевой линии на участке хроматограммы вблизи данного компонента, значение которого должно быть не менее 10.

12.3 Градуировка хроматографа

12.3.1 Градуировку хроматографа проводят методом абсолютной градуировки по одной точке с использованием градуировочных газовых смесей, удовлетворяющих требованиям 10.4.5.

12.3.2 При проведении измерений на лабораторных хроматографах чаще одного раза в десять дней градуировку газового хроматографа проводят периодически, но не реже одного раза в десять дней, при проведении измерений реже одного раза в десять дней — перед проведением каждого анализа или непрерывной последовательности анализов. Градуировку газового хроматографа также проводят при внедрении методики измерений, при изменении условий хроматографического разделения компонентов и фракций ПНГ, после ремонта или изменения конфигурации хроматографа, после замены одной из основных частей хроматографической системы (например, крана-дозатора, колонки или детектора).

12.3.3 Градуировку хроматографа проводят при выбранных условиях хроматографического разделения компонентов пробы ПНГ, идентичных условиям выполнения измерений, устанавливая значения градуировочных коэффициентов для неорганических газов, метанола и углеводородов.

12.3.4 Градуировочную смесь вводят в лабораторный хроматограф вручную или с использованием автоматического дозирующего устройства. Ввод градуировочной смеси в промышленный хроматограф проводят только автоматическим дозирующим устройством.

12.3.5 Баллон с ГСО подсоединяют к крану-дозатору хроматографа, используя по возможности короткие подводящие линии. В качестве соединительных линий используют трубки (диаметром 2 — 3 мм) из нержавеющей стали по ГОСТ 5632 или материалов, инертных к серосодержащим компонентам (Sulfinert, UltiMetal) или аналогичных им по свойствам. На линии баллон с ГСО — дозатор хроматографа для удаления механических примесей устанавливают фильтр с размерами пор

от 1 до 10 мкм. Материал фильтра не должен изменять состав подаваемой на хроматограф газовой смеси или пробы ПНГ.

Примечание — Во избежание конденсации тяжелых углеводородных компонентов рекомендуется поддерживать температуру баллона с ГСО не ниже 20 °С.

Пример — Устройство для подогрева баллонов «Хромос УПБ-1».

12.3.6 Продувают градуировочной смесью подводящую линию и кран-дозатор лабораторного хроматографа со скоростью от 45 до 55 $см^3$/мин. Необходимый объем продувочной градуировочной смеси — не менее 20-кратного суммарного объема соединительных линий и дозирующих петель хроматографа. После завершения продувки перекрывают поток градуировочной смеси, выжидают 1 — 2 с для выравнивания давления пробы с давлением окружающей среды и переключают дозирующее устройство для ввода пробы в хроматограф.

12.3.7 Продувку промышленного хроматографа при установке или замене баллона с градуировочной смесью проводят в ручном режиме не менее 5 мин с расходом градуировочной смеси примерно 100 $см^3$/мин.

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

12.3.8 Если градуировочная смесь, применяемая при градуировке лабораторного хроматографа, содержит более 0,1 % мол. сероводорода, перед сбросом в атмосферу ее очищают, пропуская через поглотительную склянку, содержащую приблизительно 100 $см^3$ 10 %-ного по массе водного раствора гидроокиси натрия. При молярной доле сероводорода в градуировочной смеси более 1 % для поглощения используют 20 %-ный по массе водный раствор гидроокиси натрия.

Примечание — 10 %-ный (20 %-ный) раствор гидроокиси натрия готовят растворением 10 (20) г гидроокиси натрия по ГОСТ 4328 в 90 (80) $см^3$ дистиллированной воды по ГОСТ 6709.

12.3.9 При градуировке регистрируют не менее трех хроматограмм градуировочной газовой смеси.

12.3.10 Для определения градуировочного коэффициента используют программное обеспечение хроматографического комплекса. Градуировочные коэффициенты $K_i^{град}$ для каждого i-го компонента вычисляют по формуле

$$K_i^{град} = \frac{x_i^{град}}{S_i^{град}}, \quad (2)$$

где $x_i^{град}$ — молярная доля определяемого i-го компонента, %;

$S_i^{град}$ — площадь пика i-го компонента, единицы счета.

12.3.11 Относительный размах градуировочных коэффициентов R_{K_i}, %, вычисляют по формуле

$$R_{K_i} = \frac{(K_{i\max}^{град} - K_{i\min}^{град})}{K_{i\,ср}^{град}}\ 100, \quad (3)$$

где $K_{i\max}^{град}$ и $K_{i\min}^{град}$ — максимальное и минимальное значения градуировочных коэффициентов для i-го компонента;

$K_{i\,ср}^{град}$ — среднеарифметическое значение градуировочных коэффициентов, вычисляемое по формуле

$$K_{i\,ср}^{град} = \frac{\sum_{i=1}^{m} K_i^{град}}{m}, \quad (4)$$

где m — число измерений.

12.3.12 Результат градуировки хроматографа считают удовлетворительным, если значения относительного размаха R_{K_i} полученных значений $K_i^{град}$ не превышают пределов допускаемых значений $R_{K_i}^*$, которые для каждого i-го компонента вычисляют по формуле

$$R_{K_i}^* = 0{,}75U_o\ (x_i), \quad (5)$$

где $U_o(x_i)$ — приписанная относительная расширенная неопределенность измерений значения молярной доли i-го компонента, равного значению его молярной доли в ГСО, %.

12.3.13 Значение относительной расширенной неопределенности для *i*-го компонента $U_o(x_i)$, %, вычисляют по формуле

$$U_o(x_i) = \frac{U(x_i)}{x_i} 100, \quad (6)$$

где $U(x_i)$ — значение расширенной абсолютной неопределенности измерений молярной доли *i*-го компонента, приведенное в таблице 3, %.

12.3.14 Проверку приемлемости градуировки лабораторного хроматографа проводит оператор, для промышленного хроматографа она выполняется автоматически программой, управляющей хроматографом.

12.3.15 Если в серии из трех измерений получен результат, не удовлетворяющий требованиям норматива размаха по 12.3.12, проводят дополнительные измерения (не более двух) и вычисляют размах значений градуировочного коэффициента по результатам трех последовательно полученных значений.

12.3.16 Если в серии из пяти измерений значение градуировочного коэффициента не удовлетворяет требованиям норматива, измерения прекращают, выясняют причины нестабильности показаний хроматографа, принимают меры по их устранению, затем проводят повторную градуировку.

12.3.17 За результат определения градуировочного коэффициента принимают среднеарифметическое значение трех последовательно полученных значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости, $\overline{K}_i^{\text{град}}$.

12.3.18 Для установления зависимости градуировочных коэффициентов *н*-алканов (начиная с *н*-пентана и выше) от их температуры кипения используют значения $K_i^{\text{град}}$, полученные по 12.3.10, сравнивая их с соответствующими значениями температуры кипения *н*-алканов, приведенными в таблице В.1 приложения В.

12.3.19 Для суммы компонентов C_{n+} градуировочные коэффициенты принимают равными градуировочным коэффициентам *н*-алканов с соответствующим числом атомов углерода. Если проводят периодические измерения полного индивидуального или компонентно-фракционного состава ПНГ до углеводородов C_{10}, допускается определять условно-постоянные значения градуировочных коэффициентов суммы компонентов C_{n+} (см. Г.4, приложение Г).

12.3.20 Для углеводородных фракций значение градуировочного коэффициента устанавливают методом интерполяции по зависимости градуировочных коэффициентов *н*-алканов от их температуры кипения, используя известное значение температуры кипения фракции (см. Г.3, приложение Г).

Примечания

1 Допускается градуировочные коэффициенты для углеводородных фракций принимать равными градуировочным коэффициентам *н*-алканов с тем же числом атомов углерода при невозможности или нецелесообразности определения средней температуры кипения фракции.

2 Допускается принимать градуировочные коэффициенты неопентана и циклопентана равными градуировочным коэффициентам изопентана и *н*-пентана соответственно при невозможности или нецелесообразности определения их иным способом.

12.3.21 Температуру кипения углеводородных фракций устанавливают одним из способов, приведенных в приложении Г.

12.3.22 Зависимости времени выхода и градуировочных коэффициентов *н*-алканов от их температуры кипения устанавливают одновременно с определением градуировочных коэффициентов по 12.3.

Примечание — Зависимости времени выхода и градуировочных коэффициентов *н*-алканов от их температуры кипения можно представить в виде номограмм, таблиц или корреляций.

12.3.23 Для установления зависимости времени выхода *н*-алканов от их температуры кипения используют хроматограмму градуировочной смеси по 10.4.5, полученную при установленных условиях измерений в соответствии с 8.2 и 8.3. По хроматограмме определяют время выхода для каждого *н*-алкана градуировочной смеси и строят график зависимости времени выхода от температуры кипения компонента.

Пример графической зависимости времени выхода *н*-алканов от температуры кипения для градуировочной смеси приведен на рисунке Д.1 (приложение Д), а также в табличной форме — в таблице Д.1 (приложение Д).

13 Выполнение измерений

13.1 Определение компонентно-фракционного состава ПНГ проводят с учетом требований настоящего стандарта и руководства по эксплуатации хроматографа.

13.2 К выполнению измерений молярной доли компонентов и фракций в анализируемой пробе ПНГ приступают при положительных результатах градуировки хроматографа.

13.3 Молярную долю компонентов (фракций) ПНГ определяют в соответствии с выбранным методом измерений по разделу 8. Типовые хроматограммы пробы ПНГ приведены в приложениях Е, Ж, И.

13.4 Примеры состава основных узлов хроматографа для разделения компонентов и фракций ПНГ и рабочие параметры измерительной системы приведены в приложении А (таблицы А.1 — А.5).

13.5 Присоединение баллона-пробоотборника к лабораторному хроматографу, продувку петли крана-дозатора и подводящих линий проводят по 12.3.5 — 12.3.8.

13.6 Подачу пробы ПНГ по соединительным трубкам в кран-дозатор хроматографа проводят в автоматическом (для промышленного хроматографа) или ручном (для лабораторного хроматографа) режиме.

13.7 Идентификацию компонентов и фракций ПНГ проводят путем сравнения с хроматограммой градуировочной смеси, полученной при установленных условиях измерений.

13.8 После завершения регистрации хроматограммы встроенным или внешним блоком обработки данных значения молярной доли компонентов и фракций в пробе ПНГ автоматически вычисляются по формуле (12).

13.9 При анализе пробы ПНГ на промышленном хроматографе измерения молярной доли компонентов и фракций проводят через заданные в управляющей программе интервалы времени. За результат измерения молярной доли компонентов (фракций) ПНГ принимают единичное значение или среднеарифметическое значение (ненормализованное) x_i^* единичных значений молярной доли компонентов (фракций) ПНГ, полученных за определенный промежуток времени. Проверку приемлемости полученных результатов измерений в этом случае не проводят.

13.10 При анализе пробы ПНГ на лабораторном хроматографе проводят два измерения молярной доли компонентов (фракций). После получения результатов измерений проводят проверку приемлемости полученных результатов измерений молярной доли i-го компонента (фракции) по значению расхождения r_i для двух последовательных измерений, которое вычисляют по формуле

$$r_i = |x_{i1} - x_{i2}|, \tag{7}$$

где x_{i1} и x_{i2} — полученные значения молярной доли i-го компонента (фракции) ПНГ, %.

13.11 Результаты измерений молярной доли i-го компонента (фракции) ПНГ считают приемлемыми, если значение расхождения r_i не превышает допускаемых значений r_i^*, которые вычисляют по формуле

$$r_i^* = U(x_i), \tag{8}$$

где $U(x_i)$ — приписанная расширенная абсолютная неопределенность измерений по настоящему методу для значения молярной доли i-го компонента, равного значению его молярной доли в градуировочной смеси, % (см.таблицу 3).

За результат измерений принимают среднеарифметическое значение двух последовательных единичных измерений, удовлетворяющих условию по 13.11.

13.12 При несоответствии полученных результатов измерений молярной доли компонентов (фракций) ПНГ требованиям приемлемости проводят дополнительные измерения (не более трех). Проверяют приемлемость результатов двух последовательных измерений, удовлетворяющих условиям по (7) и (8).

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

13.14 Для представления углеводородного состава ПНГ в компонентно-фракционном виде проводят разметку хроматограммы по одному из вариантов, приведенных ниже.

13.14.1 Представление углеводородного состава ПНГ в компонентно-фракционном виде с фракциями, ранжированными по числу атомов углерода

13.14.1.1 Углеводородный состав ПНГ представляют в компонентно-фракционном виде с выделением углеводородов C_1—C_5 (до циклопентана) в виде индивидуальных компонентов, углеводородов от C_6 и выше — в виде фракций, ранжированных по числу атомов углерода в молекулах, входящих в эти фракции *н*-алканов.

13.14.1.2 Определяют площадь пиков индивидуальных углеводородов C_1—C_5. Общую площадь пиков, соответствующую компонентам от C_6 до C_{10}, размечают на фракции по числу атомов углерода в молекулах, входящих в эти фракции *н*-алканов. За границу каждой фракции принимают минимальное значение сигнала детектора после выхода соответствующего *н*-алкана, например последним пиком во фракции C_6 является *н*-C_6, во фракции C_7 — *н*-C_7 и т.д.

Примечание — Поскольку зависимость времени выхода пиков и числа атомов углерода для отдельных углеводородов на разных хроматографических колонках при заданных условиях анализа может не совпадать с используемой для разметки хроматограммы зависимостью времени выхода от числа атомов углерода для *н*-алканов, в состав фракции, ранжированной по числу атомов углерода, могут входить индивидуальные компоненты, находящиеся по времени удерживания в данной фракции, но не соответствующие ей по числу атомов углерода.

13.14.2 Представление углеводородного состава ПНГ в компонентно-фракционном виде с фракциями, ранжированными по температуре кипения

13.14.2.1 Углеводородный состав ПНГ представляют в компонентно-фракционном виде с выделением углеводородов C_1 — *н*-C_5 в виде индивидуальных компонентов, углеводородов от C_6 и выше — в виде фракций, ранжированных по температуре кипения.

Примечание — Диапазоны значений температуры кипения для фракций выбирают в зависимости от дальнейшего использования компонентно-фракционного состава пробы ПНГ и степени его детализации. Как правило, для первой температурной фракции 45 °С — 60 °С применяют шаг температурного диапазона 15 °С, а для последующих фракций 60 °С — 180 °С — 10 °С.

13.14.2.2 Определяют площадь пиков индивидуальных углеводородов C_1 — *н*-C_5. Общую площадь пиков, соответствующую компонентам от C_6 до C_{10}, размечают на фракции, соответствующие диапазонам температуры кипения. Для разметки хроматограммы используют установленную по 12.3.23 зависимость времени выхода углеводорода от его температуры кипения. Границы температурной фракции по времени выхода определяют методом линейной интерполяции по времени выхода и температурам кипения ближайших *н*-алканов.

Примечание — Поскольку соотношение времени выхода пиков и температуры кипения отдельных углеводородов на разных хроматографических колонках при заданных условиях анализа может не совпадать с используемой для разметки хроматограммы зависимостью времени выхода от температуры кипения для нормальных алканов, в состав фракции, ранжированной по температуре кипения, могут входить индивидуальные компоненты, находящиеся по времени удерживания в данной фракции, но не соответствующие ей по температуре кипения.

13.15 Обработку и оформление полученных результатов измерений проводят по разделу 15.

13.16 Контроль точности измерений проводят по разделу 16.

14 Метрологические характеристики (показатели точности) измерений

14.1 В настоящем стандарте в качестве показателя точности измерений принята расширенная абсолютная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата k=2).

14.2 Расширенная абсолютная неопределенность измерений молярной доли компонентов и фракций в анализируемой пробе ПНГ $U(x)$ в процентах (при коэффициенте охвата k=2) не должна превышать значений, вычисляемых по формулам, приведенным в таблице 3.

14.3 Метрологические требования к градуировочным смесям для градуировки хроматографов, предназначенных для анализа попутного нефтяного газа, приведены в приложении Б (таблица Б.1).

Таблица 3 — Значения расширенной абсолютной неопределенности измерений молярной доли компонентов и фракций ПНГ.

Наименование компонента, фракции		Измеренное значение молярной доли x_i, %	Расширенная абсолютная неопределенность $U(x_i)$, % (при k=2)
Метан	По анализу	От 5 до 10 включ.	$0{,}039 \cdot x_i + 0{,}06$
		Св. 10 до 20 включ.	$0{,}027 \cdot x_i + 0{,}18$
		Св. 20 до 50 включ.	$0{,}016 \cdot x_i + 0{,}4$
		Св. 50,0 до 99,7 включ.	$0{,}006 \cdot x_i + 0{,}9$
	По разности	От 50,0 до 99,7 включ.	См. формулу (11)
Этан, пропан, изобутан, *н*-Бутан, неопентан, изопентан, *н*-Пентан		От 0,001 до 0,005 включ.	$0{,}29 \cdot x_i + 0{,}00006$
		Св. 0,005 до 0,01 включ.	$0{,}1 \cdot x_i + 0{,}001$
		Св. 0,01 до 0,10 включ.	$0{,}14 \cdot x_i + 0{,}0006$
		Св. 0,10 до 1,00 включ.	$0{,}094 \cdot x_i + 0{,}0056$
		Св. 1 до 10 включ.	$0{,}039 \cdot x_i + 0{,}06$
		Св. 10 до 20 включ.	$0{,}027 \cdot x_i + 0{,}18$
		Св. 20 до 30 включ.	$0{,}016 \cdot x_i + 0{,}4$
Циклопентан, углеводороды C_6—C_{10}, углеводороды C_{6+}, углеводороды C_{7+}, углеводороды C_{8+}		От 0,001 до 0,005 включ.	$0{,}34 \cdot x_i + 0{,}00006$
		Св. 0,005 до 0,010 включ.	$0{,}15 \cdot x_i + 0{,}001$
		Св. 0,01 до 0,10 включ.	$0{,}194 \cdot x_i + 0{,}0006$
		Св. 0,1 до 1,0 включ.	$0{,}14 \cdot x_i + 0{,}006$
		Св. 1 до 2 включ.	$0{,}05 \cdot x_i + 0{,}1$
Азот, диоксид углерода, кислород		От 0,005 до 0,010 включ.	$0{,}15 \cdot x_i + 0{,}001$
		Св. 0,01 до 0,10 включ.	$0{,}194 \cdot x_i + 0{,}0006$
		Св. 0,1 до 1,0 включ.	$0{,}117 \cdot x_i + 0{,}008$
		Св. 1 до 10 включ.	$0{,}047 \cdot x_i + 0{,}08$
		Св. 10 до 20 включ.	$0{,}035 \cdot x_i + 0{,}2$
		Св. 20 до 40 включ.	$0{,}005 \cdot x_i + 0{,}8$
Гелий, водород		От 0,001 до 0,005 включ.	$0{,}29 \cdot x_i + 0{,}00006$
		Св. 0,005 до 0,010 включ.	$0{,}1 \cdot x_i + 0{,}001$
		Св. 0,01 до 0,10 включ.	$0{,}14 \cdot x_i + 0{,}0006$
		Св. 0,1 до 1,0 включ.	$0{,}094 \cdot x_i + 0{,}0056$
Сероводород		От 0,1 до 1,0 включ.	$0{,}14 \cdot x_i + 0{,}006$
		Св. 1 до 10 включ.	$0{,}05 \cdot x_i + 0{,}1$
Метанол		От 0,002 до 0,005 включ.	$0{,}34 \cdot x_i + 0{,}00006$
		Св. 0,005 до 0,010 включ.	$0{,}15 \cdot x_i + 0{,}001$
		Св. 0,01 до 0,10 включ.	$0{,}194 \cdot x_i + 0{,}0006$

Примечания

1 Значения расширенной абсолютной неопределенности (при коэффициенте охвата k=2) соответствуют значениям границ абсолютной погрешности измерений молярной доли компонента или фракции ПНГ при доверительной вероятности P = 0,95.

2 Приведенные значения молярной доли компонента или фракции ПНГ с соответствующей расширенной абсолютной неопределенностью ограничены соответствующими диапазонами молярной доли компонента или фракции ПНГ в таблице 1.

15 Обработка и оформление результатов измерений

15.1 Вычисляют значение молярной доли компонента или фракции x_i, %, в пробе ПНГ по формуле

$$x_i^{\text{пр}} = \overline{K}_i^{\text{град}} S_i^{\text{пр}}, \quad (9)$$

где $x_i^{\text{пр}}$ — молярная доля i-го компонента или фракции в пробе ПНГ, %;

$\overline{K}_i^{\text{град}}$ — значение градуировочного коэффициента для i-го компонента или фракции ПНГ;

$S_i^{\text{пр}}$ — площадь пика i-го компонента или фракции ПНГ в анализируемой пробе, единицы счета.

Примечания

1 При измерении молярной доли компонентов (фракций) в анализируемой пробе ПНГ анализы могут выполняться на одном или нескольких хроматографах с последующим объединением результатов измерений.

2 При определении содержания индивидуальных углеводородов и углеводородных фракций, молярная доля которых более 1,0 %, рекомендуется использовать данные, полученные с использованием ДТП, если молярная доля индивидуальных углеводородов и углеводородных фракций менее 1,0 %, используют ПИД.

3 Для определения содержания сероводорода в анализируемой пробе ПНГ рекомендуется использовать данные, полученные на хроматографе с ДТП при значениях молярной доли сероводорода более 0,1 % и на хроматографе с ПФД при молярной доле сероводорода менее 0,1 % по ГОСТ Р 57975.2.

15.2 Для представления углеводородного состава ПНГ в виде компонентов и фракций размечают хроматограмму одним из способов по 13.14.

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

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

$$x_{CH_4} = 100 - \sum_{i=1}^{n} x_i - \sum_{j=1}^{l} x_j^{\text{сс}} - \sum_{k=1}^{m} x_k^{\text{пр}}, \quad (10)$$

где x_i — значение молярной доли i-го компонента [водорода, кислорода, гелия, азота, диоксида углерода, индивидуальных углеводородов (C_2—C_5), фракций углеводородов (C_6—C_{10}) или компонентов (C_{n+}), сероводорода (если его молярная доля более 0,1 %) и метанола], %;

n — общее количество компонентов и фракций ПНГ, определяемых по настоящему стандарту;

$\sum_{j=1}^{l} x_j^{\text{сс}}$ — сумма значений молярной доли серосодержащих соединений (за исключением сероводорода, если его содержание определяли по настоящему стандарту), определяемых по ГОСТ Р 57975.2, %;

l — общее число серосодержащих соединений ПНГ, определяемых по ГОСТ Р 57975.2;

$\sum_{k=1}^{m} x_k^{\text{пр}}$ — сумма значений молярной доли прочих компонентов ПНГ, определяемых с использованием других методов измерений, которая не должна превышать 5,0, %;

m — общее число прочих компонентов ПНГ, определяемых с использованием других методик (методов) измерений.

Значение абсолютной расширенной неопределенности измерений содержания метана по разности вычисляют по формуле

$$U(x_{CH_4}) = \sqrt{\sum_{i=1}^{n}\left[U(x_i)^2\right] + \sum_{j=1}^{l}\left[U(x_j^{\text{сс}})^2\right] + \sum_{k=1}^{m}\left[U(x_k^{\text{пр}})^2\right]}, \quad (11)$$

где $U(x_i)$ — значения расширенных абсолютных неопределенностей измерений молярной доли компонентов (фракций) ПНГ, вычисляемые в зависимости от значений их молярной доли по формулам таблицы 3, при коэффициенте охвата k=2, %;

$U(x_j^{\text{сс}})$ — значения расширенных абсолютных неопределенностей измерений молярной доли серосодержащих соединений ПНГ при коэффициенте охвата k=2, %, рассчитываемые из данных о погрешности измерений по ГОСТ Р 57975.2 по формуле (24).

$U(x_k^{пр})$ — значения расширенных абсолютных неопределенностей измерений молярной доли прочих компонентов ПНГ по соответствующим методам измерений при коэффициенте охвата k=2, %.

15.4 При определении содержания метана по анализу полученные значения молярной доли компонентов и фракций ПНГ (%) рассматривают как ненормализованные и обозначают x_i^*. Затем проводят нормализацию полученных при измерениях значений молярной доли компонентов (фракций) ПНГ. Нормализация результатов измерений допускается, если значение суммы ненормализованных молярных долей анализируемых компонентов (фракций) ПНГ находится в диапазоне $\left[\left(100-\sum_{j=1}^{l}x_j^{сс}-\sum_{k=1}^{m}x_k^{пр}\right)\pm 5\right]$, %. Нормализованные значения молярной доли i-го компонента (фракции) в пробе ПНГ, x_i, вычисляют по формуле

$$x_i=\frac{x_i^*}{\sum_{i=1}^{n}x_i^*}\left(100-\sum_{j=1}^{l}x_j^{сс}-\sum_{k=1}^{m}x_k^{пр}\right), \quad (12)$$

где $\sum_{i=1}^{n}x_i^*$ — сумма ненормализованных значений молярной доли определяемых компонентов (фракций) ПНГ, %.

Примечание — При нормализации учитывают сумму значений молярной доли серосодержащих соединений, если она превышает 0,1 %.

15.5 Если сумма $\sum_{i=1}^{n}x_i^*$ выходит за границы указанного диапазона, заново проводят процедуру градуировки хроматографа и пересчитывают ранее полученные результаты измерений. Затем, если полученное значение $\sum_{i=1}^{n}x_i^*$ находится в диапазоне $\left[\left(100-\sum_{j=1}^{l}x_j^{сс}-\sum_{k=1}^{m}x_k^{пр}\right)\pm 5\right]$ %, вычисляют значения молярной доли i-го компонента (фракции) в пробе ПНГ x_i по формуле (12).

15.6 За результат измерения молярной доли компонента (фракции) ПНГ принимают нормализованное значение его молярной доли.

15.7 Результат измерения молярной доли i-го компонента или фракции в анализируемой пробе ПНГ x_i записывают в виде

$$\left[x_i\pm U(x_i)\right]\ \%, \quad (13)$$

где $U(x_i)$ — значение расширенной абсолютной неопределенности результата измерения молярной доли компонента (фракции) ПНГ при коэффициенте охвата k, равном 2, вычисляемое в зависимости от его молярной доли по формулам таблицы 3, %.

15.8 Результат измерения молярной доли компонента (фракции) ПНГ округляют до значащей цифры следующим образом:

- сначала проводят округление вычисленного значения расширенной абсолютной неопределенности $U(x_i)$ до значащей цифры, при этом сохраняют:

а) две цифры, если первая значащая цифра равна 1 или 2;

б) одну цифру, если первая значащая цифра равна 3 и более;

- затем проводят округление результата до того же десятичного знака, которым заканчивается округленное значение расширенной абсолютной неопределенности $U(x_i)$.

15.9 При необходимости представления компонентно-фракционного состава ПНГ в единицах массовой доли w_i, %, их значения вычисляют по измеренной молярной доле компонентов (фракций) и молярной массе по формуле

$$w_i=\frac{x_iM_i}{\sum_{i=1}^{n}(x_iM_i)}100, \quad (14)$$

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

M_i — молярная масса i-го компонента или фракции ПНГ, г/моль.

15.10 Значения молярной массы индивидуальных компонентов ПНГ приведены в таблице В.1 (приложение В). Значения молярной массы углеводородных фракций определяют согласно приложению Г. Значения молярной массы фракций углеводородов C_{n+} (n = 6 – 8) принимают равными значениям молярной массе *н*-алканов с числом атомов углерода в молекуле, равным n. Если для ПНГ проводят периодические измерения полного индивидуального или компонентно-фракционного состава до углеводородов C_{10}, допускается определять условно-постоянные значения молярной массы углеводородов C_{n+} (см. Г.4, приложение Г).

15.11 Результат вычисления массовой доли i-го компонента или фракции в анализируемой пробе ПНГ w_i, %, записывают в виде

$$[w_i \pm U(w_i)], \tag{15}$$

где $U(w_i)$ — значение расширенной абсолютной неопределенности вычисления массовой доли i-го компонента или фракции ПНГ при коэффициенте охвата k=2, %, которое вычисляют по формуле

$$U(w_i) = \frac{U_o(x_i) \cdot w_i}{100}, \tag{16}$$

где $U_o(x_i)$ — значение расширенной относительной неопределенности определения молярной доли i-го компонента или фракции ПНГ при коэффициенте охвата k=2, %, которое вычисляют по формуле

$$U_o(x_i) = \frac{U(x_i)}{x_i} 100. \tag{17}$$

15.12 Если полученное значение молярной (массовой) доли какого-либо компонента (фракции) ПНГ выше верхней границы диапазона измерений для данного компонента (фракции), приведенного в таблице 1, значение абсолютной расширенной неопределенности $U_o(x_i)$, %, вычисляют по формуле

$$U(x_i) = 2u_i, \tag{18}$$

где u_i — значение абсолютной суммарной стандартной неопределенности результата измерения молярной доли i-го компонента (фракции) ПНГ, %, которое вычисляют по формуле

$$u_i = \sqrt{(u_{Ak_i})^2 + \frac{(u_{Bk_i})^2}{3}}, \tag{19}$$

где u_{Ak_i} — значение абсолютной стандартной неопределенности по типу А измерений молярной доли i-го компонента (фракции) ПНГ, %, которое вычисляют по формуле

$$u_{Ak_i} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{m} (x_{ij} - x_i)^2}{m-1}}, \tag{20}$$

где x_{ij} — молярная доля i-го компонента (фракции) ПНГ при j-м измерении, %;

x_i — результат измерения молярной доли i-го компонента (фракции) ПНГ, %, вычисленный по формуле

$$x_i = \frac{\sum_{j=1}^{m} x_{ij}}{m}, \tag{21}$$

где m — число измерений (не менее 5);

u_{Bk_i} — значение абсолютной стандартной неопределенности по типу В измерений молярной доли i-го компонента (фракции) ПНГ, %, вычисляемое по формуле

$$u_{Bk_i} = \frac{x_i}{100} \sqrt{\sum_{k=1}^{n} u_{oBk}^2}, \tag{22}$$

где n — число учитываемых составляющих относительной стандартной неопределенности по типу В;

u_{oBk} — составляющие относительной стандартной неопределенности по типу В измерений молярной доли i-го компонента (фракции) ПНГ, %.

Примечания

1 Формула (22) применима при допущении о равновероятном распределении неопределенностей и условии, что число учитываемых составляющих относительной неопределенности не превышает четырех.

2 При необходимости применения дополнительных средств измерений, а также дополнительных специальных стандартных образцов или аттестованных газовых смесей для определения индивидуальных углеводородов и фракций ПНГ суммарную неопределенность вычисляют по формулам (18) — (22) с учетом действительных метрологических характеристик применяемых средств измерений.

3 При оценке относительной суммарной стандартной неопределенности составляющую неопределенности, обусловленную применением дополнительных средств измерений или ГСО $u(y)$, вычисляют по следующим формулам:

- если в документе, устанавливающем метрологические характеристики применяемого дополнительного средства измерений или ГСО, указана расширенная неопределенность измерения исходной величины (при коэффициенте охвата k=2):

$$u(y) = 0{,}5U(y); \tag{23}$$

- если в документе указана граница суммарной погрешности $\theta_{0,95}(y)$ измерения исходной величины (при доверительной вероятности P=0,95), вычисляемая по правилу сложения границ неисключенной систематической погрешности (с применением коэффициента 1,1):

$$u(y) = \frac{\theta_{0,95}(y)}{1{,}1\sqrt{3}}; \tag{24}$$

- если в документе указан предел погрешности $\Delta_1(y)$ измерения исходной величины (доверительная вероятность P=1):

$$u(y) = \frac{\Delta_1(y)}{\sqrt{3}}; \tag{25}$$

- если в документе указана оценка предела воспроизводимости $R_B(y)$ и показателя правильности $\Delta_П(y)$ измеряемой величины:

$$u(y) = \sqrt{\frac{R_B(y)^2}{8} + \frac{\Delta_П(y)^2}{3}}. \tag{26}$$

Формулы (23) — (26) применяют при отсутствии в документе, используемом для оценки стандартной неопределенности применяемого дополнительного средства измерений или ГСО, других (более подробных) сведений о характеристиках исходной неопределенности или погрешности (например, таких, как число степеней свободы, тип составляющих исходной неопределенности или погрешности измерений).

Формулы (23) — (26) справедливы как для оценки абсолютной стандартной неопределенности, так и для относительной стандартной неопределенности измерений $u_o(y)$, если в качестве исходных значений для ее расчета выбраны только когерентные (соответствующие — абсолютные или относительные) характеристики неопределенности или погрешности измерений.

Пересчет относительных значений неопределенности или погрешности в абсолютные значения или наоборот (абсолютных значений в относительные) выполняют соответственно по формулам:

$$x(y) = 0{,}01x^{o}(y)y; \tag{27}$$

$$x^{o}(y) = 100x(y)/y, \tag{28}$$

где $x(y)$ — характеристика абсолютной неопределенности или погрешности измерений величины y, выраженная в единицах величины y;

$x^{o}(y)$ — характеристика относительной неопределенности или погрешности измерений величины y, выраженная в % относительно величины y.

15.13 Если полученное значение молярной (массовой) доли какого-либо компонента (фракции) ПНГ находится ниже нижнего предела диапазона измерений для данного компонента (фракции) согласно таблице 1, то результат измерений записывают в виде «менее» или знака «<» и указывают нижнюю границу диапазона измерений для данного компонента.

Пример — Менее 0,001 % или <0,001 %.

15.14 Если полученное значение молярной (массовой) доли x_i (w_i) в процентах какого-либо компонента (фракции) ПНГ находится ниже нижнего предела диапазона измерений для данного компонента (фракции), приведенного в таблице 1, его допускается учитывать для технологических, исследовательских или других нужд (вне сферы государственного регулирования обеспечения единства измерений), при этом значение расширенной абсолютной неопределенности $U(x_i(w_i))$ принимают равным половине значения молярной (массовой) доли данного компонента (фракции) ПНГ.

15.15 Результаты измерений молярной (массовой) доли компонентов (фракций) ПНГ оформляют протоколом, форма которого принята в организации (в лаборатории). Примеры оформления результатов определения компонентно-фракционного состава ПНГ приведены в таблицах К.2 и К.3 (приложение К).

Примечание — При совместном определении компонентно-фракционного состава ПНГ по настоящему стандарту и молярной доли серосодержащих соединений в ПНГ по ГОСТ Р 57975.2 оформляют единый протокол по результатам измерений с включением всех измеренных компонентов (фракций).

15.16 При использовании полученных результатов измерений молярной (массовой) доли компонентов (фракций) ПНГ в учетных, аналитических, плановых и проектных расчетах используют неокругленные значения молярной (массовой) доли компонентов и фракций ПНГ.

15.17 При оформлении протокола измерений в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО/МЭК 17025 в протоколе должен быть отражен способ измерения содержания азота — отдельно или совместно с кислородом.

Примечания

1 При определении молярной доли кислорода в ПНГ методом по ГОСТ Р 56834 в протоколе следует указать метод измерений.

2 При включении содержания паров воды в компонентно-фракционный состав ПНГ в протоколе следует указать метод измерений.

3 При включении в компонентно-фракционный состав ПНГ отдельных компонентов, молярную долю которых определяют другими методами, в протоколе указывают метод определения и метрологические характеристики (показатели точности) измерений.

16 Контроль точности результатов измерений

16.1 Контроль точности результатов измерений включает в себя:

- проверку стабильности градуировочных коэффициентов по 16.2;
- проверку приемлемости значений градуировочных коэффициентов по 12.3.9 — 12.3.17;
- проверку приемлемости результатов измерений молярной доли компонентов (фракций) в анализируемой пробе ПНГ по 13.10 — 13.13;
- контроль точности результатов измерений с применением стандартного образца.

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

При проведении измерений на лабораторных хроматографах чаще одного раза в десять дней периодически проводят проверку градуировочных коэффициентов, но не реже одного раза в десять дней, при проведении измерений реже одного раза в десять дней — перед проведением каждого анализа (серии анализов).

При подтверждении стабильности градуировочных коэффициентов периодичность проверок градуировочных коэффициентов может быть изменена в соответствии с планом внутрилабораторного контроля, но должна проводиться не реже одного раза в месяц.

16.3 Контроль точности результатов измерений в лаборатории осуществляют по 16.3.2 или ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя контроль стабильности относительного среднеквадратического отклонения промежуточной прецизионности по ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 (пункт 6.2.3) и показателя правильности по ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002, пункт 6.2.4.

16.3.1 Проверку стабильности проводят с применением контрольных карт Шухарта по ГОСТ Р ИСО 7870-2.

При неудовлетворительных результатах контроля, например превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют и устраняют причины этих отклонений.

16.3.2 Контроль точности результатов измерений выполняют для каждого измеряемого компонена (фракции), приведенного в таблице 1 (далее — контролируемые компоненты).

16.3.2.1 Для контроля точности результатов измерений в качестве контрольной пробы используют ГСО, расширенные абсолютные неопределенности молярной доли контролируемых компонентов в которых не превышают значений, определяемых по формулам приложения Б (таблица Б.1).

16.3.2.2 Вычисляют расхождение между двумя последовательными измерениями молярной доли контролируемого компонента в ГСО и убеждаются, что полученное значение не превышает допускаемого значения r_i^* по формуле (8) для среднеарифметического значения результатов измерений.

16.3.2.3 Результаты контроля считают удовлетворительными при выполнении условия

$$\left| x_i - x_i^{\text{гсо}} \right| \le U(x_i), \tag{29}$$

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

$x_i^{\text{гсо}}$ — значение молярной доли i-го компонента контрольной пробы, указанное в паспорте на ГСО, %;

$U(x_i)$ — значение расширенной абсолютной неопределенности измерений молярной доли компонента (фракции) ПНГ при коэффициенте охвата k=2, вычисляемое по формулам таблицы 3.

16.3.2.4 При неудовлетворительных результатах контроля точности результатов измерений выясняют причины этих отклонений и устраняют.

Примечание — Причинами неудовлетворительных результатов контроля точности результатов измерений могут быть нарушение герметичности внутренних газовых линий хроматографа или внешних газовых коммуникаций, неисправность механических или электронных элементов хроматографа, внешние воздействия на измерительную систему, наличие загрязнений в газах-носителях и т. п.

Приложение А
(справочное)

Примеры конфигурации основных узлов хроматографа и параметры его работы

А.1 Примеры конфигурации основных узлов газового хроматографа приведены в таблицах А.1 — А.3.

Таблица А.1 — Конфигурация основных узлов хроматографа (вариант 1)

Конфигурация хроматографа	Измеряемые компоненты
Аналитический блок 1 включает: - восьмипортовый кран-дозатор; - аналитическую насадочную колонку Hayesep R (материал трубки — Sulfinert, UltiMetal или аналогичный) длиной 2 м, внутренним диаметром 2 мм, фракцией 80/100 меш; - последовательно установленные ДТП и ПИД; - газ-носитель — гелий	Углеводороды C_1—C_{8+}, азот + кислород, диоксид углерода, метанол и сероводород
Аналитический блок 2 включает: - десятипортовый кран-дозатор; - насадочную предколонку Hayesep D длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм, фракцией 80/100 меш; - аналитическую колонку NaX длиной 3 м, внутренним диаметром 3 мм, фракцией 60/80 меш; -ДТП; - газ-носитель — аргон	Гелий, водород, кислород и азот

Таблица А.2 — Конфигурация основных узлов хроматографа (вариант 2)

Конфигурация хроматографа	Измеряемые компоненты
Аналитический блок 1 включает: - восьмипортовый кран-дозатор; - аналитическую насадочную колонку Hayesep R (материал трубки — Sulfinert, UltiMetal или аналогичный) длиной 2 м, внутренним диаметром 2 мм, фракцией 80/100 меш; - последовательно установленные ДТП и ПИД; - газ-носитель — гелий	Углеводороды C_1—C_{8+}, азот + кислород, диоксид углерода, метанол и сероводород
Аналитический блок 2 включает: - восьмипортовый кран-дозатор; - насадочную колонку CaA длиной 4 м, внутренним диаметром 2 мм, фракцией 60/80 меш; - ДТП; - газ-носитель — аргон	Гелий и водород
Аналитический блок 3 включает: - восьмипортовый кран-дозатор; - насадочную колонку NaX длиной 2 м внутренним диаметром 2 мм, фракцией 60/80 меш; - ДТП; - газ-носитель — гелий	Кислород и азот

Таблица А.3 — Конфигурация основных узлов хроматографа (вариант 3)

Конфигурация хроматографа	Измеряемые компоненты
Аналитический блок 1 включает: - восьмипортовый кран-дозатор; - аналитическую насадочную колонку Hayesep R (материал трубки — Sulfinert, UltiMetal или аналогичный) длиной 2 м, внутренним диаметром 2 мм, фракцией 80/100 меш; - ДТП; - газ-носитель — гелий	Углеводороды C_1—C_5, азот + кислород, диоксид углерода, метанол и сероводород
Аналитический блок 2 включает: - восьмипортовый кран-дозатор; - насадочную колонку CaA длиной 4 м, внутренним диаметром 2 мм, фракцией 60/80 меш; - ДТП; - газ-носитель — аргон	Гелий и водород
Аналитический блок 3 включает: - восьмипортовый кран-дозатор; - насадочную колонку NaX длиной 2 м, внутренним диаметром 2 мм, фракцией 60/80 меш; - ДТП; - газ-носитель — гелий	Кислород и азот
Аналитический блок 4 включает: - шестипортовый кран-дозатор; - делитель потока (может быть совмещен с инжектором); - капиллярную колонку DB-1 длиной 100 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщиной слоя неподвижной фазы 0,5 мкм; - ПИД; - газ-носитель — гелий	Углеводороды C_3—C_{10}

А.2 Примеры параметров работы хроматографа приведены в таблицах А.4 и А.5.

Таблица А.4 — Параметры работы хроматографа при проведении градуировки и анализа (варианты 1 и 2 конфигурации основных модулей хроматографа)

Параметр	Значение
Начальная температура термостата колонок, °С	40
Время выдерживания термостата при начальной температуре, мин	3
Скорость подъема температуры, °С/мин	15
Конечная температура термостата колонок, °С	230
Время выдерживания термостата при конечной температуре, мин	36
Температура кранов-дозаторов, °С	140
Расход газа-носителя аргона/гелия через колонки, $см^3$/мин	15/30
Расход водорода на ПИД, $см^3$/мин	25
Расход воздуха на ПИД, $см^3$/мин	250
Температура ДТП/ПИД, °С	250/250
Объем вводимой пробы, $см^3$	1,0

Т а б л и ц а А.5 — Параметры работы хроматографа при проведении градуировки и анализа (вариант 3 конфигурации основных модулей хроматографа)

Параметр	Значение
Начальная температура термостата колонок, °С	40
Время выдерживания термостата при начальной температуре, мин	7
Скорость подъема температуры, °С/мин	10
Конечная температура термостата колонок, °С	200
Время выдерживания термостата при конечной температуре, мин	4
Температура крана-дозатора, °С	180
Расход газа-носителя аргона/гелия через насадочные колонки, $см^3$/мин	10/20
Давление гелия на входе в капиллярную колонку, МПа	0,4
Отношение расхода газа-носителя через колонку/на атмосферу	1/5
Расход водорода на ПИД, $см^3$/мин	25
Расход воздуха на ПИД, $см^3$/мин	250
Температура ДТП/ПИД, °С	180/240
Объем вводимой пробы для насадочных/капиллярной колонок, $см^3$	1,0/0,1

Приложение Б
(обязательное)

Требования к метрологическим характеристикам градуировочных смесей

Б.1 Метрологические характеристики градуировочных смесей для хроматографов, предназначенных для анализа попутного нефтяного газа, приведены в таблице Б.1.

Таблица Б.1 — Метрологические характеристики градуировочных смесей

Наименование компонента	Диапазон значений молярной доли компонента x_i, %	Расширенная абсолютная неопределенность $U(x_i)$, % (при k=2), не более
Метан	От 5 до 10 включ.	$0{,}014 \cdot x_i + 0{,}0056$
	Св. 10 до 20 включ.	$0{,}009 \cdot x_i + 0{,}06$
	Св. 20 до 50 включ.	$0{,}0053 \cdot x_i + 0{,}13$
	Св. 50,0 до 99,7 включ.	$0{,}002 \cdot x_i + 0{,}3$
Этан, пропан, изобутан, *н*-бутан, неопентан, изопентан, *н*-пентан, углеводороды C_6—C_{10}	От 0,001 до 0,005 включ.	$0{,}025 \cdot x_i + 0{,}000075$
	Св. 0,005 до 0,01 включ.	$0{,}02 \cdot x_i + 0{,}0001$
	Св. 0,01 до 0,10 включ.	$0{,}024 \cdot x_i + 0{,}000056$
	Св. 0,1 до 1,0 включ.	$0{,}0194 \cdot x_i + 0{,}000556$
	Св. 1 до 10 включ.	$0{,}014 \cdot x_i + 0{,}0056$
	Св. 10 до 20 включ.	$0{,}009 \cdot x_i + 0{,}06$
	Св. 20 до 30 включ.	$0{,}0053 \cdot x_i + 0{,}13$
Циклопентан	От 0,001 до 0,005 включ.	$0{,}1375 \cdot x_i + 0{,}0000625$
	Св. 0,005 до 0,010 включ.	$0{,}05 \cdot x_i + 0{,}0005$
	Св. 0,01 до 0,10 включ.	$0{,}067 \cdot x_i + 0{,}00033$
Азот, диоксид углерода, кислород	От 0,005 до 0,010 включ.	$0{,}02 \cdot x_i + 0{,}0004$
	Св. 0,01 до 0,10 включ.	$0{,}0211 \cdot x_i + 0{,}000389$
	Св. 0,1 до 1,0 включ.	$0{,}0194 \cdot x_i + 0{,}000556$
	Св. 1 до 10 включ.	$0{,}0144 \cdot x_i + 0{,}00556$
	Св. 10 до 20 включ.	$0{,}009 \cdot x_i + 0{,}06$
	Св. 20 до 40 включ.	$0{,}00533 \cdot x_i + 0{,}133$
Сероводород	От 0,1 до 1,0 включ.	$0{,}0478 \cdot x_i + 0{,}00222$
	Св. 1 до 10 включ.	$0{,}0222 \cdot x_i + 0{,}0278$
Гелий, водород	От 0,001 до 0,005 включ.	$0{,}025 \cdot x_i + 0{,}000075$
	Св. 0,005 до 0,010 включ.	$0{,}02 \cdot x_i + 0{,}0001$
	Св. 0,01 до 0,10 включ.	$0{,}024 \cdot x_i + 0{,}000056$
	Св. 0,1 до 1,0 включ.	$0{,}0194 \cdot x_i + 0{,}000556$
Метанол	От 0,002 до 0,005 включ.	$0{,}1375 \cdot x_i + 0{,}0000625$
	Св. 0,005 до 0,010 включ.	$0{,}05 \cdot x_i + 0{,}0005$
	Св. 0,01 до 0,10 включ.	$0{,}067 \cdot x_i + 0{,}00033$

Примечания

1 Значения расширенной абсолютной неопределенности (при коэффициенте охвата k=2) соответствуют границам абсолютной погрешности при доверительной вероятности P = 0,95.

2 В качестве основной градуировочной смеси применяют ГСО 10540—2014 (УВ-М-1).

3 Допускается в качестве градуировочной смеси применять ГСО 9298—2009, ГСО 9299—2009, ГСО 9300—2009, ГСО 9301—2009, ГСО 10512—2014, ГСО 10362—2013 и др., при условии, что их метрологические характеристики для перечисленных компонентов в приведенных диапазонах не уступают метрологическим характеристикам ГСО 10540—2014 (УВ-М-1).

4 ГСО должен содержать компоненты, молярная доля которых в ПНГ превышает значение нижнего предела диапазона измерений для данного компонента, приведенное в таблице 1 настоящего стандарта, при условии, что конфигурация используемого хроматографа позволяет определять данные компоненты.

5 Углеводороды C_6—C_{10}, если они входят в состав ГСО, должны быть представлены одним *н*-алканом для каждой фракции, которые ранжированы по числу атомов углерода. Введение в ГСО дополнительных углеводородных компонентов, не приведенных в настоящей таблице, при необходимости проводится пользователем стандарта.

6 Значения молярной доли компонентов ГСО и значение расширенной абсолютной неопределенности должны соответствовать диапазонам молярной доли компонентов, приведенных в таблице 1 настоящего стандарта.

Приложение В
(справочное)

Химические формулы, значения молярной массы и температуры кипения компонентов попутного нефтяного газа

В.1 В таблицах В.1 и В.2 приведены химические формулы, значения молярной массы и температуры кипения всех компонентов попутного нефтяного газа, которые определяют по настоящему стандарту и ГОСТ Р 57975.2 (за исключением определения воды, см. приложение К) и используют для определения физико-химических свойств ПНГ.

Таблица В.1 — Химические формулы, значения молярной массы и температуры кипения компонентов попутного нефтяного газа*

Компонент**	Химическая формула	Молярная масса M, г/моль	Температура кипения $t_к$, °С
Метан	CH_4	16,04246	–161,49
Этан	C_2H_6	30,06904	–88,53
Пропан	C_3H_8	44,09562	–42,08
Изобутан	C_4H_{10}	58,12220	–11,73
н-Бутан	C_4H_{10}	58,12220	–0,49
Неопентан	C_5H_{12}	72,14878	9,51
Изопентан	C_5H_{12}	72,14878	27,92
н-Пентан	C_5H_{12}	72,14878	36,09
Циклопентан	C_5H_{10}	70,13290	49,32
н-Гексан	C_6H_{14}	86,17536	68,75
н-Гептан	C_7H_{16}	100,20194	98,41
н-Октан	C_8H_{18}	114,22852	125,66
н-Нонан	C_9H_{20}	128,25510	150,76
н-Декан	$C_{10}H_{22}$	142,28168	174,12
Диоксид углерода	CO_2	44,00950	–78,40
Гелий	He	4,002602	–268,92
Водород	H_2	2,01588	–252,78
Кислород	O_2	31,9988	–182,96
Азот	N_2	28,0134	–195,79
Сероводород	H_2S	34,08088	–60,30
Метанол	CH_3OH	32,04186	64,48
Вода***	H_2O	18,01528	100,00

* Приведены значения по данным Комитета по данным для науки и техники (CODATA) и Национального института стандартов и технологий США (NIST).

** Для углеводородных фракций C_n значения молярной массы определяют по Г.2 приложения Г.

*** По настоящему стандарту не определяют, приведено для информации.

Таблица В.2 — Химические формулы, значения молярной массы и температуры кипения серосодержащих компонентов попутного нефтяного газа, определяемых по ГОСТ Р 57975.2—2017 *

Компонент	Химическая формула	Молярная масса M, г/моль	Температура кипения $t_к$, °С
Сероводород	H_2S	34,08088	–60,30
Сероокись углерода	COS	60,07510	–50,24
Метилмеркаптан	CH_3SH	48,10746	5,95
Этилмеркаптан	C_2H_5SH	62,13404	35,05
Диметилсульфид	$(CH_3)_2S$	62,13404	37,38
Сероуглерод	CS_2	76,14070	46,22
Изопропилмеркатан	C_3H_7SH	76,16062	52,55
трет-Бутилмеркаптан	$(CH_3)_3CSH$	90,18720	64,25
Метилэтилсульфид	$CH_3SC_2H_5$	76,16062	66,65
н-Пропилмеркаптан	C_3H_7SH	76,16062	67,65
Тиофен	C_4H_4S	84,13956	84,18
втор-Бутилмеркаптан	C_4H_9SH	90,18720	84,95
Изобутилмеркаптан	C_4H_9SH	90,18720	88,60
Диэтилсульфид	$(C_2H_5)_2S$	90,18720	92,06
н-Бутилмеркаптан	C_4H_9SH	90,18720	98,40
Диметилдисульфид	$(CH_3)_2S_2$	94,19904	109,78
2-Метилтиофен	$C_4H_3SCH_3$	98,16614	112,51
3-Метилтиофен	$C_4H_3SCH_3$	98,16614	115,45
Тетрагидротиофен	C_4H_8S	88,17132	119,92
Метилэтилдисульфид	$CH_3S_2C_2H_5$	108,22562	131,62
2-Этилтиофен	$C_4H_3SC_2H_5$	112,19272	133,63
2,5-Диметилтиофен	$(CH_3)_2C_4H_2S$	112,19272	136,55
Метилизопропилдисульфид	$C_4H_{10}S_2$	122,25220	—
Диэтилдисульфид	$(C_2H_5)_2S_2$	122,25220	154,05
Метил-*н*-пропилдисульфид	$C_4H_{10}S_2$	122,25220	—
Бензотиофен	C_8H_6S	134,19824	221,13

* Приведены значения по данным Комитета по данным для науки и техники (CODATA) и Национального института стандартов и технологий США (NIST).

Приложение Г
(справочное)

Примеры вычисления значений температуры кипения, молярной массы и градуировочных коэффициентов углеводородных фракций попутного нефтяного газа

Г.1 Вычисление температуры кипения фракций ПНГ

Г.1.1 Если известен индивидуальный компонентный состав фракции ПНГ, значение ее средневзвешенной температуры кипения вычисляют по формуле

$$t_{фр} = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i \cdot t_i)}{\sum_{i=1}^{n} x_i}, \quad (Г.1)$$

где $t_{фр}$ — значение средневзвешенной температуры кипения углеводородной фракции ПНГ, °С;
x_i — молярная доля i-го компонента фракции ПНГ, %;
t_i — температура кипения i-го компонента фракции ПНГ, °С.

Пример — По известному индивидуальному компонентному составу фракции 45 °С —60 °С требуется вычислить ее средневзвешенную температуру кипения. Необходимые для вычисления данные и промежуточные результаты вычислений приведены в таблице Г.1.

Таблица Г.1 — Исходные данные и промежуточные результаты для вычисления средневзвешенной температуры кипения фракции 45 °С —60 °С

Компонент	*Температура кипения t_i, °С*	*Молярная доля x_i, %*	*$x_i t_i$*
Сероуглерод	*46,22*	*0,0029*	*0,134*
Циклопентан	*49,32*	*0,0717*	*3,531*
2,2-Диметилбутан	*49,72*	*0,0330*	*1,638*
Изопропилмеркаптан	*52,55*	*0,0037*	*0,194*
2,3-Диметилбутан	*58,05*	*0,0658*	*3,820*
	Сумма:	*0,1771*	*9,317*

Для определения средневзвешенной температуры кипения фракции 45 °С —60 °С в соответствии с формулой (Г.1) необходимо сумму значений графы «$x_i \cdot t_i$» таблицы Г.1 разделить на сумму значений графы «Молярная доля x_i, %» таблицы Г.1:

$$t_{45\text{-}60} = 9{,}317/0{,}1771 = 52{,}61\ °С. \quad (Г.2)$$

Г.1.2 Если индивидуальный компонентный состав фракции ПНГ не известен, температуру кипения фракции можно определять интерполяцией по зависимости времени выхода *н*-алканов от их температуры кипения по средневзвешенному значению времени выхода фракции. Средневзвешенное значение времени выхода фракции устанавливают по хроматограмме, предварительно размеченной на фракции, и оно представляет собой точку на оси времени выхода, в которой суммарная площадь пиков компонентов, входящих во фракцию, делится пополам.

Г.1.3 Если невозможно или нецелесообразно определять диапазоны температур кипения фракций ПНГ одним из приведенных выше способов, допускается определять средние температуры кипения следующим образом.

Г. 1.3.1 За значение температуры кипения фракции, ранжированной по числу атомов углерода, принимают среднеарифметическое значение температур кипения *н*-алкана данной фракции и *н*-алкана предыдущей фракции.

Пример — Для фракции C_8 за температуру кипения принимают среднеарифметическое значение температуры кипения входящего в данную фракцию н-октана (125,62 °С) и температуры кипения входящего в предыдущую фракцию н-гептана (98,38 °С). Среднеарифметическое значение температуры кипения фракции C_8 составляет 112,00 °С.

Г.1.3.2 За значение температуры кипения фракции, ранжированной по температурам кипения, принимают среднеарифметическое значение температур начала и конца кипения компонентов фракции.

Пример — Для температурной фракции 100 °С —110 °С за значение температуры кипения фракции принимают среднеарифметическое значение температур начала и конца кипения: 105 °С.

Г.2 Вычисления молярной массы фракций ПНГ

Г.2.1 Если известен индивидуальный компонентный состав фракции ПНГ, средневзвешенное значение молярной массы данной фракции $M_{фр}$, г/моль, вычисляют по формуле

$$M_{фр} = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i \cdot M_i)}{\sum_{i=1}^{n} x_i}, \quad (Г.3)$$

где x_i — молярная доля соответствующего компонента данной фракции ПНГ, %;

M_i — молярная масса компонента данной фракции ПНГ, г/моль.

Пример — По известному индивидуальному компонентному составу фракции 45 °С —60 °С требуется рассчитать ее молярную массу. Необходимые для расчета данные и промежуточные результаты расчета приведены в таблице Г.2.

Т а б л и ц а Г.2 — Исходные данные и промежуточные результаты расчета молярной массы фракции 45 °С —60 °С

Компонент	Молярная масса M_i	Молярная доля x_i, %	$x_i \cdot M_i$
Сероуглерод	76,14070	0,0029	0,22081
Циклопентан	70,13290	0,0717	5,02853
2,2-Диметилбутан	86,17540	0,0330	2,83948
Изопропилмеркаптан	76,16062	0,0037	0,28179
2,3-Диметилбутан	86,17540	0,0658	5,67034
	Сумма:	0,1771	14,04095

Для определения молярной массы фракции 45 °С —60 °С в соответствии с формулой (Г.3) необходимо сумму значений графы «$x_i \cdot M_i$» таблицы Г.2 разделить на сумму значений графы «Молярная доля x_i, %» таблицы Г.2:

$$M_{45\text{-}60} = 14,04095/0,1771 = 79,30501 \text{ г/моль}. \quad (Г.4)$$

Г.2.2 Если индивидуальный компонентный состав фракции ПНГ не известен, допускается определять молярную массу углеводородной фракции ПНГ по зависимости молярной массы от температуры кипения, построенной по данным для *н*-алканов. Температуру кипения углеводородных фракций ПНГ определяют по Г.1. Зависимость молярной массы нормальных алканов от их температуры кипения можно выразить следующей приближенной формулой

$$M = 58,73266 + 0,3450299 \cdot t_b + 0,0007725375 \cdot t_b^2. \quad (Г.5)$$

Пример — По средней температуре кипения фракции 45 °С —60 °С (52,5 °С) требуется рассчитать ее молярную массу. Для определения приближенной молярной массы фракции 45 °С —60 °С необходимо в формуле (Г.3) привести среднюю температуру кипения фракции 52,5 °С:

$$M45\text{-}60 = 58,73266 + 0,3450299 \cdot 52,5 + 0,0007725375 \cdot (52,5)^2 = 78,97604 \text{ г/моль}. \quad (Г.6)$$

Г.2.3 Допускается также определять молярную массу углеводородных фракций ПНГ на основе имеющихся стандартизированных методик, справочной литературы, результатов экспериментальных исследований, расчетных методов (корреляций), аналитических и эмпирических зависимостей, диаграмм и т. п.

Г.3 Пример определения градуировочных коэффициентов фракций ПНГ

Значения градуировочных коэффициентов углеводородных фракций ПНГ устанавливают методом интерполяции по зависимости градуировочных коэффициентов *н*-алканов от их температуры кипения для значения

средней температуры кипения фракции, полученной по Г.1. Пример зависимости градуировочных коэффициентов *н*-алканов от их температуры кипения, для используемой конфигурации хроматографической измерительной системы, приведен на рисунке Г.1.

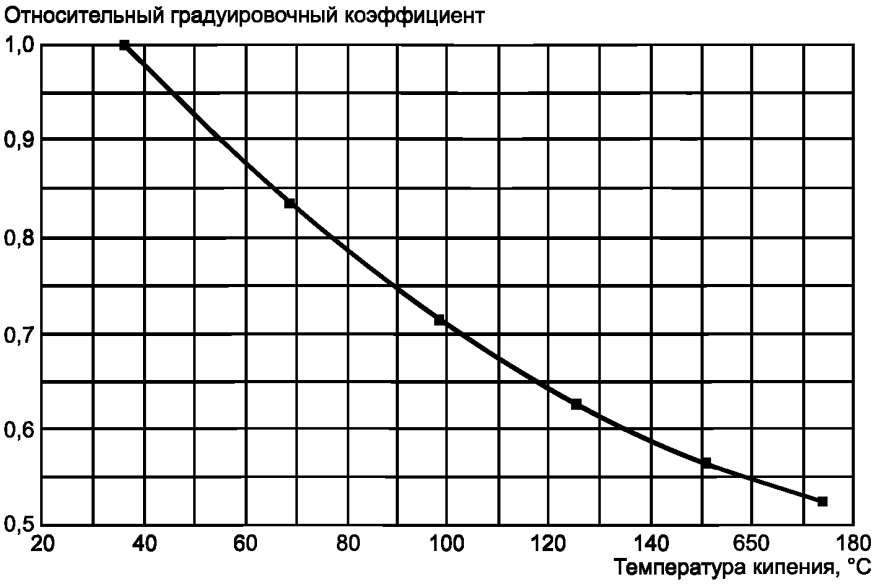


Рисунок Г.1 — График зависимости относительных (по пентану) градуировочных коэффициентов для *н*-алканов C_5—C_{10} градуировочной смеси от их температуры кипения

Г.4 Пример определения условно-постоянных значений градуировочных коэффициентов и значений молярной массы суммарных компонентов

Если для одного и того же потока ПНГ проводятся как регулярные измерения с применением обратной продувки и определением доли суммарного компонента C_{n+}, так и периодические измерения полного индивидуального или компонентно-фракционного состава до углеводородов C_{10}, допускается рассчитывать градуировочный коэффициент и молярную массу суммарного компонента C_{n+} по результатам измерений полного индивидуального или компонентно-фракционного состава и использовать их в качестве условно-постоянных значений при обработке результатов регулярных измерений с применением обратной продувки.

Г.4.1 Значения градуировочного коэффициента суммарного компонента C_{n+} находят методом интерполяции по зависимости градуировочных коэффициентов *н*-алканов от их температуры кипения (аналогичной приведенной на рисунке Г.1, но построенной для применяемой фактически конфигурации хроматографической измерительной системы) для значения средней температуры кипения суммарного компонента C_{n+}.

Среднюю температуру кипения суммарного компонента C_{n+} находят по Г.1.

Если по результатам периодических измерений получен полный индивидуальный состав ПНГ до углеводородов C_{10}, для расчета средней температуры кипения суммарного компонента C_{n+} используют формулу (Г.1), в которую подставляют молярные доли и температуры кипения индивидуальных углеводородов, входящих в состав данного суммарного компонента C_{n+}.

Если по результатам периодических измерений получен полный компонентно-фракционный состав ПНГ до углеводородов C_{10}, для расчета средней температуры кипения суммарного компонента C_{n+} также используют формулу (Г.1), в которую подставляют измеренные молярные доли фракций ПНГ и ранее найденные по Г.1 температуры кипения фракций ПНГ, входящих в состав данного суммарного компонента.

Г.4.2 Значения молярной массы суммарного компонента C_{n+} находят по Г.2.

Если по результатам периодических измерений получен полный индивидуальный состав ПНГ до углеводородов C_{10}, для расчета молярной массы суммарного компонента C_{n+} используют формулу (Г.3), в которую подставляют значения молярной доли и молярной массы индивидуальных углеводородов, входящих в состав данного суммарного компонента.

Если по результатам периодических измерений получен полный компонентно-фракционный состав ПНГ до углеводородов C_{10}, для расчета молярной массы суммарного компонента C_{n+} также используют формулу (Г.3), в которую подставляют значения молярной доли и ранее найденные по Г.2 значения молярной массы фракций ПНГ, входящих в состав данного суммарного компонента.

Приложение Д
(справочное)

Пример зависимости температуры кипения алканов от времени их выхода на хроматограмме

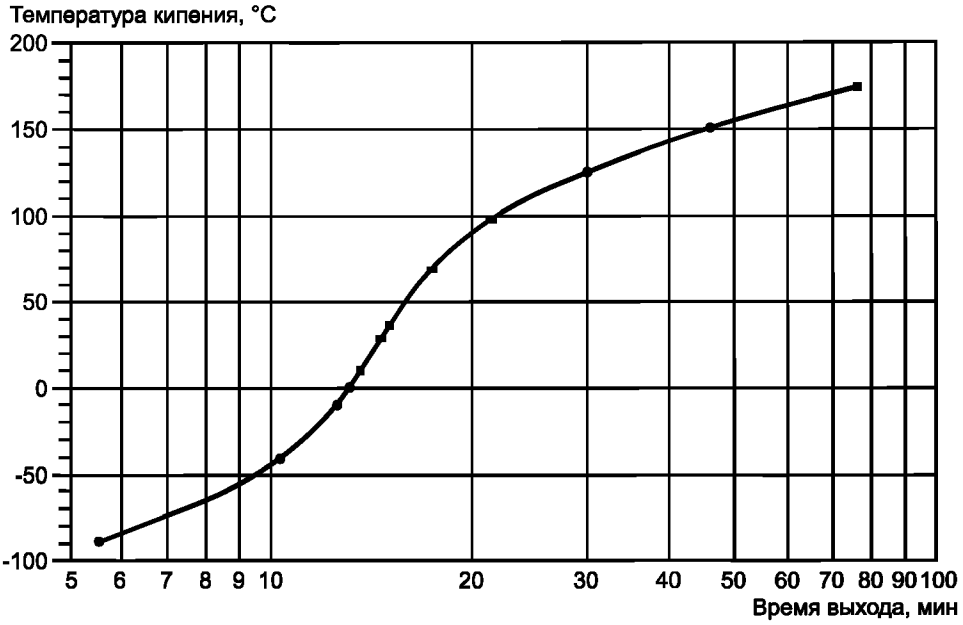


Рисунок Д.1 — График зависимости температуры кипения углеводородов C_2—C_{10} градуировочной смеси от времени их выхода на хроматограмме

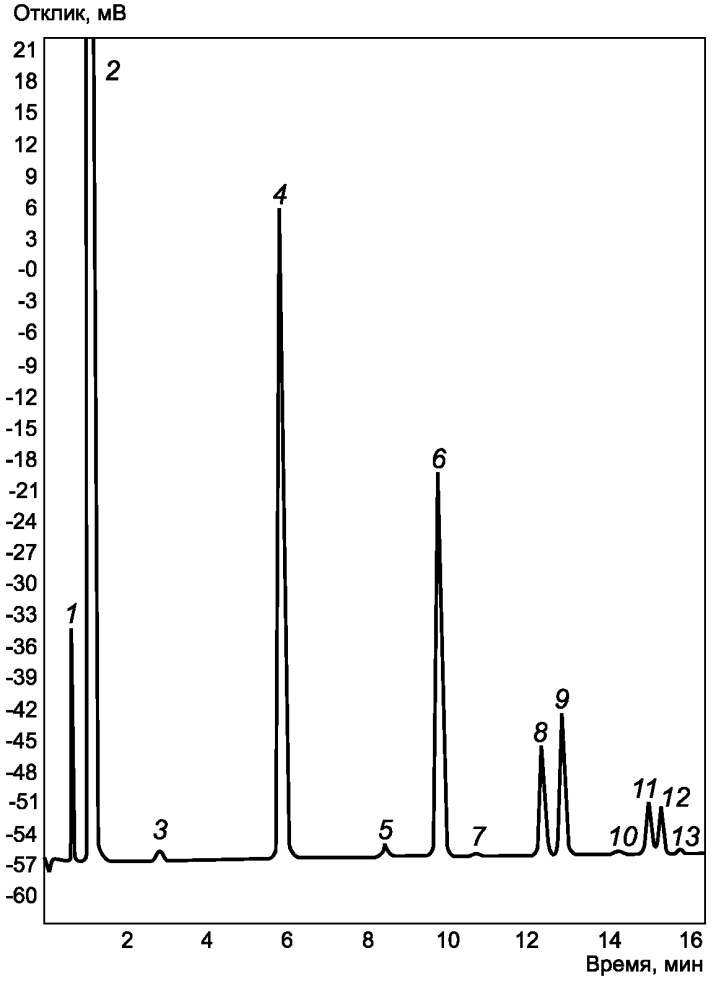
Таблица Д.1 — Значения времени выхода, температуры кипения и молярной массы углеводородов C_2—C_{10} градуировочной смеси

Компонент	Время выхода компонента, мин	Температура кипения компонента, °С	Молярная масса компонента, г/моль
Этан	5,54	-88,53	30,06904
Пропан	10,30	-42,08	44,09562
Изобутан	12,57	-11,73	58,12220
н-Бутан	13,09	-0,49	58,12220
Неопентан	13,61	9,51	72,14878
Изопентан	14,60	27,92	72,14878
н-Пентан	15,05	36,09	72,14878
н-Гексан	17,44	68,75	86,17536
н-Гептан	21,94	98,41	100,20194
н-Октан	30,31	125,66	114,22852
н-Нонан	46,15	150,76	128,25510
н-Декан	76,63	174,12	142,28168

Приложение Е
(справочное)

Типовая хроматограмма углеводородов C_1 — C_5, азота, диоксида углерода, метанола и сероводорода в попутном нефтяном газе

Е.1 Пример типовой хроматограммы углеводородов C_1—C_5, азота, диоксида углерода, метанола и сероводорода, полученной на насадочной колонке Hayesep R с использованием ДТП при анализе попутного нефтяного газа, приведен на рисунке Е.1.



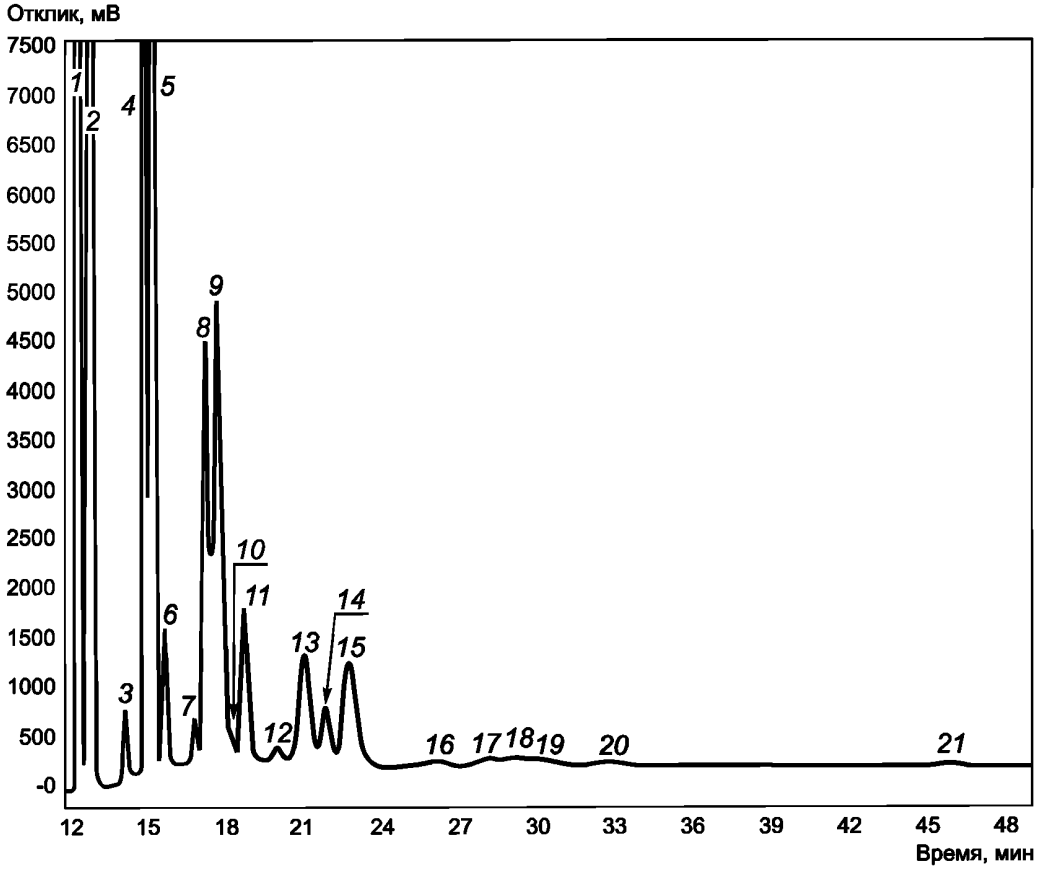
1 — азот + кислород; *2* — метан; *3* — диоксид углерода; *4* — этан; *5* — сероводород; *6* — пропан; *7* — метанол; *8* — изобутан; *9* — *н*-бутан; *10* — неопентан; *11* — изопентан; *12* — *н*-пентан; *13* — циклопентан

Рисунок Е.1 — Типовая хроматограмма углеводородов C_1 — C_5, азота, диоксида углерода, метанола и сероводорода в попутном нефтяном газе

Приложение Ж
(справочное)

Типовые хроматограммы углеводородов C_4 — C_9 и C_3 — C_{10} в попутном нефтяном газе

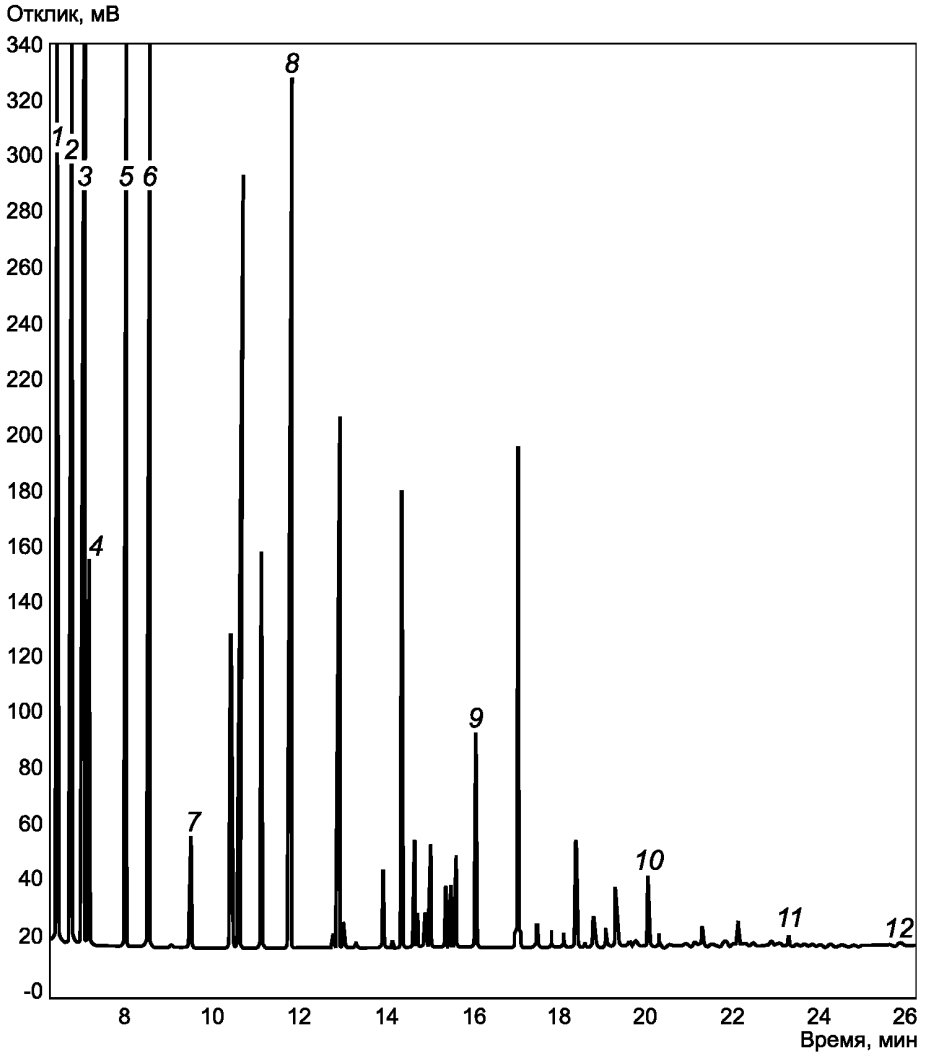
Ж.1 Пример типовой хроматограммы углеводородов C_4—C_9, полученной на насадочной колонке Hayesep R с использованием ПИД при анализе попутного нефтяного газа, приведен на рисунке Ж.1.



1 — изобутан; *2* — *н*-бутан; *3* — неопентан; *4* — изопентан; *5* — *н*-пентан; *6* — циклопентан; *7,8* — углеводороды C_6; *9* — *н*-гексан; *10*—*13* — углеводороды C_7; *14* — *н*-гептан; *15* — *18* углеводороды C_8; *19* — *н*-октан; *20* — углеводороды C_9; *21* — *н*-нонан

Рисунок Ж.1 — Типовая хроматограмма углеводородов C_4 — C_9 в попутном нефтяном газе

Ж.2 Пример типовой хроматограммы углеводородов C_3 — C_{10}, полученной на капиллярной колонке DB-1 с использованием ПИД при анализе попутного нефтяного газа, приведен на рисунке Ж.2.



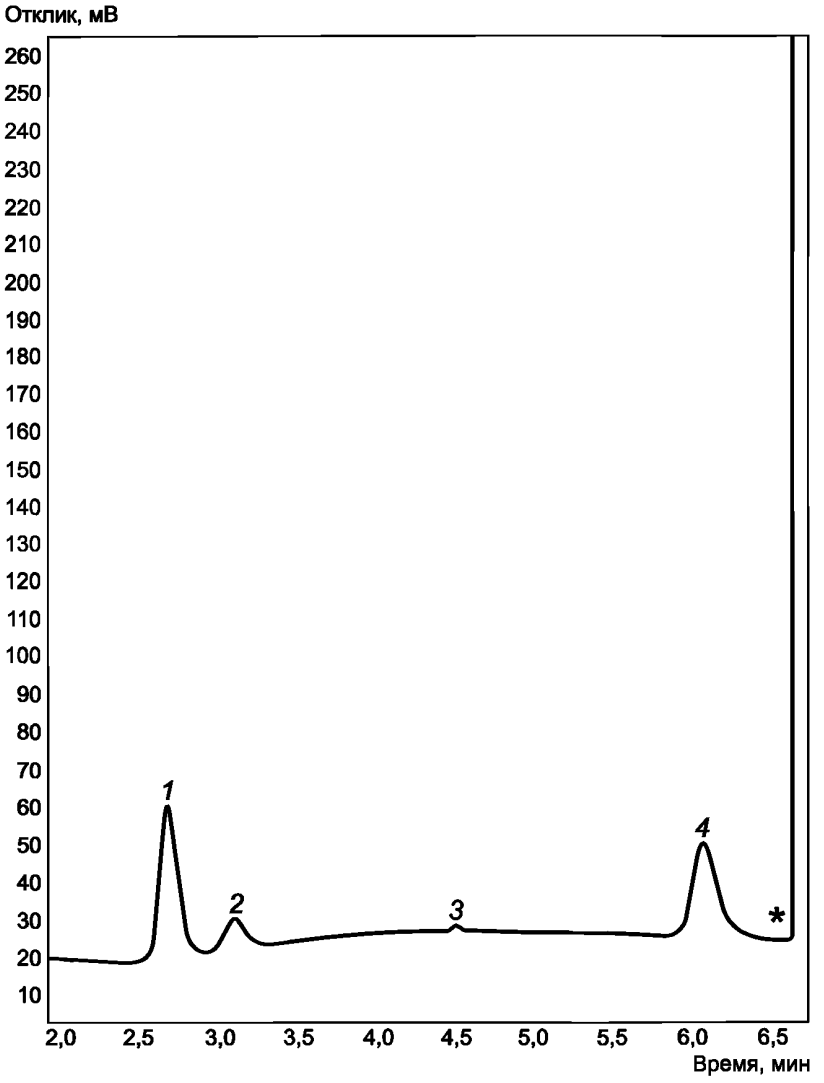
1 — пропан; *2* — изобутан; *3* — *н*-бутан; *4* — неопентан; *5* — изопентан; *6* — *н*-пентан; *7* — циклопентан; *8* — *н*-гексан; *9* — *н*-гептан; *10* — *н*-октан; *11* — *н*-нонан; *12* — *н*-декан

Рисунок Ж.2 — Типовая хроматограмма углеводородов C_3 — C_{10} в попутном нефтяном газе

Приложение И
(справочное)

Типовые хроматограммы гелия, водорода, кислорода и азота в попутном нефтяном газе

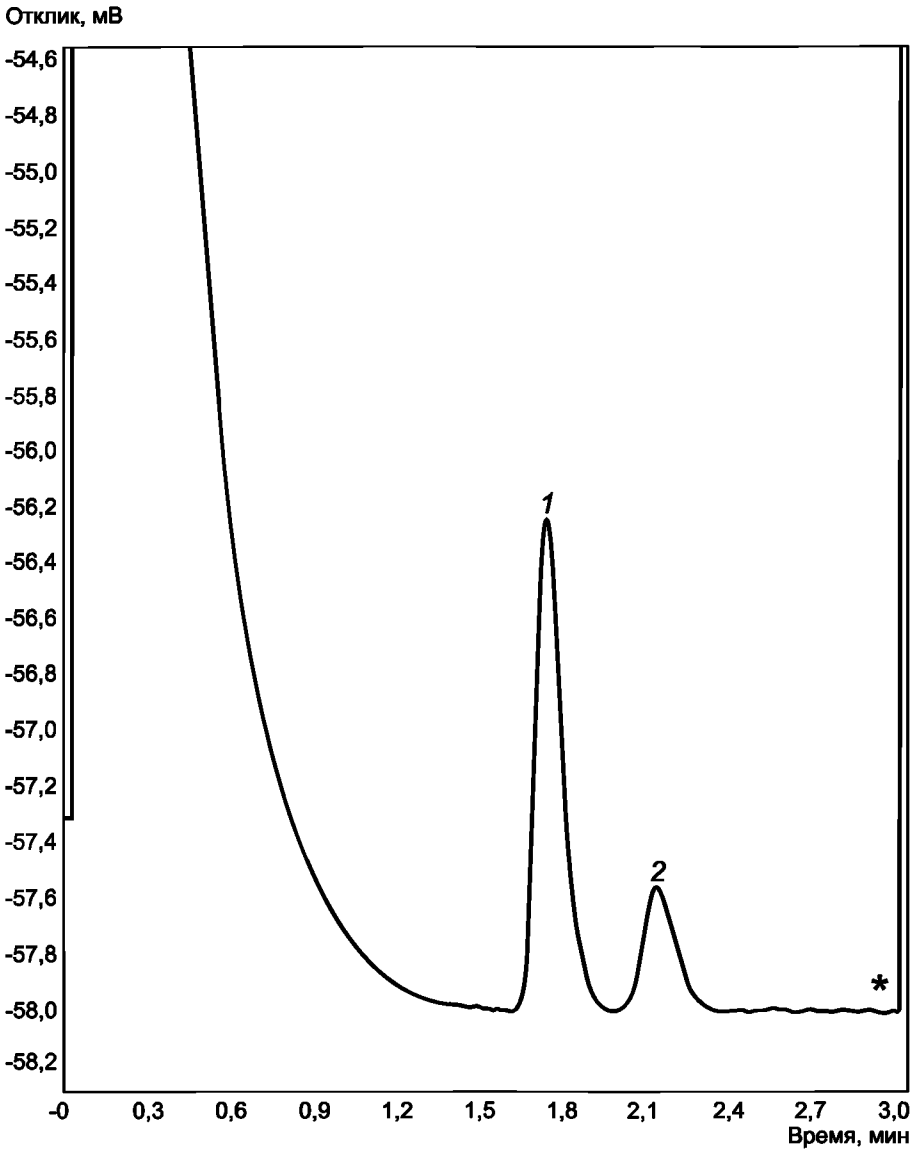
И.1 Пример типовой хроматограммы гелия, водорода, кислорода и азота, полученной на насадочной колонке NaX с использованием ДТП (газ-носитель аргон) при анализе попутного нефтяного газа, приведен на рисунке И.1.



1— гелий; *2* — водород; *3* — кислород; *4* — азот;
* — переключение предколонки на обратную продувку

Рисунок И.1 — Типовая хроматограмма гелия, водорода, кислорода и азота в попутном нефтяном газе

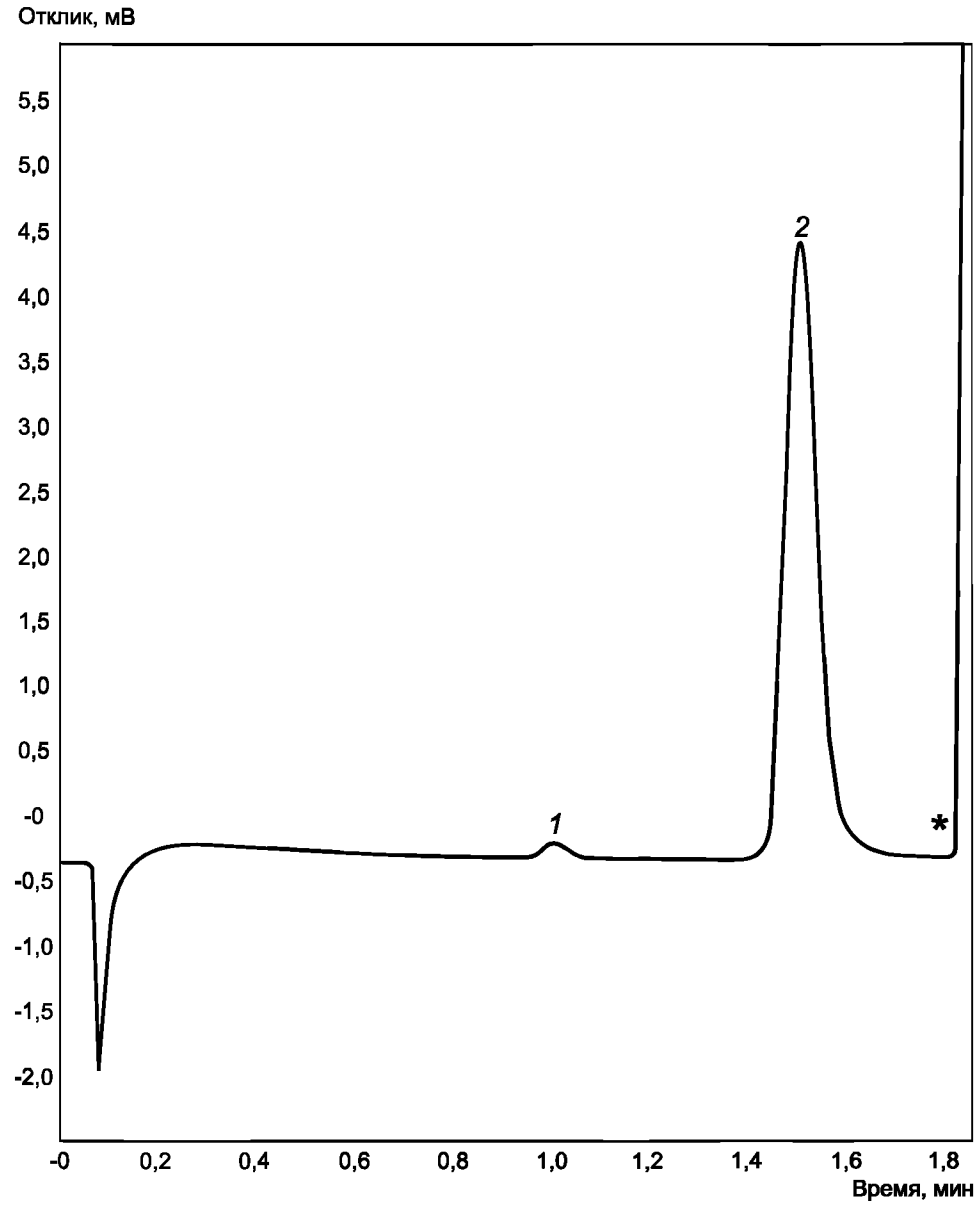
И.2 Пример типовой хроматограммы гелия и водорода, полученной на насадочной колонке CaA с использованием ДТП (газ-носитель аргон) при анализе попутного нефтяного газа, приведен на рисунке И.2.



1— гелий; *2* — водород;
* — переключение колонки на обратную продувку

Рисунок И.2 — Типовая хроматограмма гелия и водорода в попутном нефтяном газе

И.3 Пример типовой хроматограммы кислорода и азота, полученной на насадочной колонке NaX с использованием ДТП (газ-носитель гелий) при анализе попутного нефтяного газа, приведен на рисунке И.3.



1— кислород; *2* — азот;
* — переключение колонки на обратную продувку

Рисунок И.3 — Типовая хроматограмма кислорода и азота в попутном нефтяном газе

Приложение К
(справочное)

Пример представления компонентно-фракционного состава попутного нефтяного газа

К.1 Для представления полного компонентно-фракционного состава ПНГ, выраженного в различных единицах содержания, необходимо получение следующих исходных данных:

- компонентно-фракционный состав ПНГ, выраженный в единицах молярной доли в соответствии с настоящим стандартом;
- значения молярной доли серосодержащих соединений в ПНГ в соответствии с ГОСТ Р 57975.2;
- значения молярной массы компонентов ПНГ согласно таблицам В.1 и В.2 приложения В и углеводородных фракций по приложению Г.

Примечание — При расчете физико-химических свойств ПНГ допускается включать в компонентно-фракционный состав ПНГ пары воды, молярную долю которых в ПНГ определяют в соответствии с методиками (методами) измерений с установленной неопределенностью, прошедшими метрологическую аттестацию. При включении паров воды в компонентно-фракционный состав ПНГ необходимо провести повторную нормализацию значений молярной доли компонентов и фракций ПНГ с учетом молярной доли паров воды x_{H_2O}, используя следующую формулу

$$x_i^{норм} = \frac{100 x_i^*}{\left(x_{H_2O} + \sum_{i=1}^{n} x_i^* \right)}, \quad (К.1)$$

где $x_i^{норм}$ — повторно нормализованная с учетом паров воды молярная доля i-го компонента или фракции ПНГ, %;
x_i^* — молярная доля i-го компонента или фракции ПНГ, %, без учета паров воды;
x_{H_2O} — молярная доля паров воды в ПНГ, %.

К.2 На основании данных о значениях молярной доли и молярной массы компонентов и фракций ПНГ по формуле (14) настоящего стандарта рассчитывают значения массовой доли соответствующих компонентов (фракций) ПНГ.

К.3 При необходимости вычисления значений массовой концентрации компонентов и фракций в ПНГ C_i, г/м^3, используют следующую формулу

$$C_i = \frac{x_i M_i}{100 z V_m}, \quad (К.2)$$

где x_i — молярная доля i-го компонента или фракции ПНГ, %;
M_i — молярная масса i-го компонента или фракции ПНГ, г/моль;
z — коэффициент сжимаемости ПНГ известного состава при стандартных условиях, который рассчитывают по К.4 или К.5;
V_m — молярный объем идеального газа при стандартных условиях (температуре 293,15 К и давлении 101,325 кПа), равный 0,0240551 м^3/моль.

К.4 Коэффициент сжимаемости ПНГ известного состава при стандартных условиях рассчитывают по следующей формуле

$$z = 1 - \left[\sum_{j=1}^{n} \frac{x_j s_j}{100} \right]^2, \quad (К.3)$$

где x_j — молярная доля j-го компонента или фракции ПНГ, %;
s_j — коэффициент суммирования при стандартных условиях для j-го компонента ПНГ, значения коэффициентов суммирования для компонентов ПНГ приведены в таблице К.1.

Таблица К.1 — Значения коэффициентов суммирования для компонентов ПНГ

Компонент	Коэффициент суммирования s_j	Компонент	Коэффициент суммирования s_j
Метан	0,04317	*н*-Октан	0,4198
Этан	0,0895	*н*-Нонан	0,4856

Окончание таблицы К.1

Компонент	Коэффициент суммирования s_j	Компонент	Коэффициент суммирования s_j
Пропан	0,1308	*н*-Декан	0,5778
Изобутан	0,1673	Диоксид углерода	0,0730
н-Бутан	0,1785	Гелий	-0,0100
Неопентан	0,1979	Водород	-0,0100
Изопентан	0,2189	Кислород	0,0265
н-Пентан	0,2295	Азот	0,0156
Циклопентан	0,2164	Сероводород	0,0898
н-Гексан*	0,2907	Метанол	0,4117
н-Гептан	0,3547	Вода	0,2419

* Для соответствующих фракций C_n или углеводородных компонентов, не приведенных в настоящей таблице, значения коэффициента суммирования рассчитывают по следующей формуле

$$s_j = 0{,}1052 - 0{,}00093473\ T_{b_j} + 4{,}32188 \cdot 10^{-6} T_{b_j}^2,$$

где T_{b_j} — нормальная (при давлении 101,325 кПа) температура кипения углеводородного компонента или фракции ПНГ, К.

Примечания

1 Значение коэффициента сжимаемости ПНГ известного состава допускается рассчитывать по ГОСТ 31369, при условии соответствия компонентно-фракционного состава ПНГ требованию ГОСТ 31369—2008, раздел 1.

2 Значение коэффициента сжимаемости ПНГ известного состава также допускается рассчитывать с использованием специализированного программного обеспечения, в котором реализованы методики (методы) расчета с установленной неопределенностью, прошедшие метрологическую аттестацию.

3 При расчете коэффициента сжимаемости допускается не учитывать компоненты и фракции ПНГ, молярная доля которых в ПНГ незначительна, при этом сумма значений молярной доли всех не учитываемых при расчете компонентов не должна превышать 0,1 %, при этом повторную нормализацию компонентно-фракционного состава не проводят.

К.5 В таблице К.2 приведен пример представления компонентно-фракционного состава ПНГ, при котором углеводородные фракции ранжированы по числу атомов углерода, в различных единицах выражения содержания компонентов (фракций), перечисленных в первой графе.

Таблица К.2 — Пример представления компонентно-фракционного состава ПНГ, при котором углеводородные фракции представлены по числу атомов углерода

Наименование компонента, фракции	Молярная масса компонента, фракции, г/моль	Молярная доля компонентов, фракций x_i, %	Массовая доля компонентов, фракций w, %	Массовая концентрация компонентов C_i, г/м^3
Метан	16,04246	29,9549	13,4909	201,9108
Этан	30,06904	20,4035	17,2237	257,7774
Пропан	44,09562	24,9607	30,8997	462,4588
Изобутан	58,12220	3,9256	6,4055	95,8669
н-Бутан	58,12220	7,5485	12,3170	184,3416
Неопентан	72,14878	0,0134	0,0271	0,4062
Изопентан	72,14878	2,2334	4,5237	67,7043
н-Пентан	72,14878	1,6746	3,3919	50,7646
Циклопентан	70,13290	0,0717	0,1412	2,1128
Углеводороды C_6	86,17540	1,3168	3,1857	47,6786

Окончание таблицы К.2

Наименование компонента, фракции	Молярная масса компонента, фракции, г/моль	Молярная доля компонентов, фракций x_j, %	Массовая доля компонентов, фракций w, %	Массовая концентрация компонентов C_j, г/м^3
Углеводороды C_7	98,68705	0,4042	1,1198	16,7601
Углеводороды C_8	108,92873	0,1139	0,3483	5,2130
Углеводороды C_9	124,81801	0,0228	0,0799	1,1957
Углеводороды C_{10}	139,45337	0,0049	0,0192	0,2871
Диоксид углерода	44,00950	0,7726	0,9546	14,2864
Гелий	4,00260	0,0067	0,0008	0,0113
Водород	2,01588	0,0009	0,0001	0,0008
Кислород	31,99880	0,0667	0,0599	0,8968
Азот	28,01340	2,8223	2,2196	33,2192
Сероводород	34,08088	3,5976	3,4421	51,5163
Метанол	32,04187	0,0148	0,0133	0,1986
Серооксид углерода	60,07510	0,0013	0,0022	0,0328
Метилмеркаптан	48,10746	0,0141	0,0190	0,2850
Этилмеркаптан	62,13404	0,0029	0,0051	0,0757
Диметилсульфид	62,13404	0,0227	0,0396	0,5926
Сероуглерод	76,14070	0,0029	0,0062	0,0928
и-Пропилмеркаптан	76,16062	0,0037	0,0079	0,1184
трет-Бутилмеркаптан	90,18720	0,0079	0,0200	0,2994
Метилэтилсульфид	76,16062	0,0003	0,0006	0,0096
н-Пропилмеркаптан	76,16062	0,0026	0,0056	0,0832
Тиофен	84,13956	0,0005	0,0012	0,0177
втор-Бутилмеркаптан	90,18720	0,0002	0,0005	0,0076
и-Бутилмеркаптан	90,18720	0,0015	0,0038	0,0568
Диэтилсульфид	90,18720	0,0024	0,0061	0,0909
н-Бутилмеркаптан	90,18720	0,0002	0,0005	0,0076
Диметилдисульфид	94,19904	0,0014	0,0037	0,0554
2-Метилтиофен	98,16614	0,0007	0,0019	0,0289
3-Метилтиофен	98,16614	0,0006	0,0017	0,0247
Тетрагидротиофен	88,17132	0,0014	0,0035	0,0519
Метилэтилдисульфид	108,22562	0,0009	0,0027	0,0409
2-Этилтиофен	112,19272	0,0004	0,0013	0,0189
2,5-Диметилтиофен	112,19272	0,0003	0,0009	0,0141
Метилизопропилдисульфид	122,25220	0,0002	0,0007	0,0103
Диэтилдисульфид	122,25220	0,0002	0,0007	0,0103
Метил-*н*-пропилдисульфид	122,25220	0,0002	0,0007	0,0103
Бензотиофен	134,19824	0,0000	0,0000	0,0000
	Сумма:	**100,0000**	**100,0000**	**1496,6429**

К.6 Полученные значения компонентно-фракционные составов ПНГ, выраженные в различных единицах измерения, могут быть использованы для расчета различных физико-химических свойств ПНГ, например для его классификации по ГОСТ Р 55598 (см. приложение Л).

К.7 Расчет значения плотности ПНГ при стандартных условиях проводят путем суммирования значений массовой концентрации всех компонентов и фракций ПНГ, рассчитанных при стандартных условиях или по ГОСТ 31369.

К.8 Расчет молярной массы ПНГ, г/моль, проводят по следующей формуле

$$M = \sum_{i=1}^{n} \frac{x_i M_i}{100}, \qquad (К.4)$$

где x_i — молярная доля соответствующего компонента данной фракции ПНГ, %;

M_i — молярная масса компонента данной фракции ПНГ, г/моль.

К.9 Для компонентно-фракционного состава ПНГ, приведенного в таблице К.2, коэффициент сжимаемости, рассчитанный при стандартных условиях с использованием формулы К.3, равен 0,9894.

К.10 Для компонентно-фракционного состава ПНГ, приведенного в таблице К.2, молярная масса, рассчитанная по формуле К.4, равна 35,62030 г/моль.

К.11 В таблице К.3 приведен пример представления компонентно-фракционного состава ПНГ, при котором углеводородные фракции ранжированы по диапазонам температуры кипения, в различных единицах выражения содержания компонентов (фракций) ПНГ, перечисленных в первой графе.

Таблица К.3 — Пример представления компонентно-фракционного состава ПНГ, при котором углеводородные фракции расположены по диапазонам температуры кипения

Наименование компонента, фракции	Молярная масса компонента, фракции, г/моль	Молярная доля компонентов, фракций, %	Массовая доля компонентов, фракций, %	Массовая концентрация компонентов, C, г/м^3
Метан	16,04246	29,9549	13,4909	201,9108
Этан	30,06904	20,4035	17,2237	257,7774
Пропан	44,09562	24,9607	30,8997	462,4588
Изобутан	58,12220	3,9256	6,4055	95,8669
н-Бутан	58,12220	7,5485	12,3170	184,3416
Неопентан	72,14878	0,0134	0,0271	0,4062
Изопентан	72,14878	2,2334	4,5237	67,7043
н-Пентан	72,14878	1,6746	3,3919	50,7646
Фракция 45-60	79,30501	0,1771	0,3943	5,9012
Фракция 60-70	85,53332	1,2437	2,9864	44,6963
Фракция 70-80	90,57646	0,0250	0,0636	0,9514
Фракция 80-90	93,78660	0,0477	0,1256	1,8797
Фракция 90-100	99,83030	0,3413	0,9565	14,3159
Фракция 100-110	105,95766	0,0550	0,1636	2,4486
Фракция 110-120	109,15225	0,0358	0,1097	1,6419
Фракция 120-130	115,48041	0,0222	0,0720	1,0772
Фракция 130-140	121,10817	0,0132	0,0449	0,6717
Фракция 140-150	126,45829	0,0074	0,0263	0,3932
Фракция 150-160	132,06132	0,0070	0,0260	0,3884
Фракция 160-170	138,15204	0,0018	0,0070	0,1045
Фракция 170-180	141,87852	0,0004	0,0017	0,0256

Окончание таблицы К.3

Наименование компонента, фракции	Молярная масса компонента, фракции, г/моль	Молярная доля компонентов, фракций, %	Массовая доля компонентов, фракций, %	Массовая концентрация компонентов, C, г/м^3
Диоксид углерода	44,00950	0,7726	0,9546	14,2864
Гелий	4,002602	0,0067	0,0008	0,0113
Водород	2,01588	0,0009	0,0001	0,0008
Кислород	31,99880	0,0667	0,0599	0,8968
Азот	28,01340	2,8223	2,2196	33,2192
Сероводород	34,08088	3,5976	3,4421	51,5163
Сероокcид углерода	60,07510	0,0013	0,0022	0,0328
Метилмеркаптан	48,10746	0,0141	0,0190	0,2850
Этилмеркаптан	62,13404	0,0029	0,0051	0,0757
Диметилсульфид	62,13404	0,0227	0,0396	0,5926
	Сумма:	**100,0000**	**100,0000**	**1496,6429**

Приложение Л
(справочное)

Примеры расчета физико-химических свойств попутного нефтяного газа на основе компонентно-фракционного состава

Л.1 Для целей классификации ПНГ в зависимости от его компонентно-фракционного состава согласно ГОСТ Р 55598, а также для технологических нужд требуется расчет следующих физико-химических свойств:

- массовой концентрации целевых компонентов C_{3+}, г/м^3;
- массовой концентрации сероводорода C_{H_2S}, г/м^3;
- массовой концентрации меркаптановой серы C_{RSH}, г/м^3;
- массовой концентрации общей серы C_S, г/м^3.

Л.2 Массовую концентрацию целевых компонентов C_{3+} (г/м^3) определяют путем расчета из значений молярной доли компонентов (фракций) по формуле (К.2) приложения К значений массовой концентрации соответствующих компонентов (фракций) ПНГ с последующим суммированием значений массовой концентрации индивидуальных компонентов от C_3 до C_5, а также фракций C_6—C_{10} или C_6—C_7 и суммарного компонента C_{8+}, в зависимости от способа представления компонентно-фракционного состава ПНГ.

Пример — По данным таблицы К.2 приложения К рассчитывают массовую концентрацию целевых компонентов C_{3+}, г/м^3, по следующей формуле

$$C_{3+} = C_3 + C_{\Sigma C4} + C_{\Sigma C5} + C_{\Sigma C6} + C_{\Sigma C7} + C_{\Sigma C8} + C_{\Sigma C9} + C_{\Sigma C10} = 462{,}4588 + 95{,}8669 + 184{,}3416 + 0{,}4062 + 67{,}7043 + 50{,}7646 + 2{,}1128 + 47{,}6786 + 16{,}7601 + 5{,}2130 + 1{,}1957 + 0{,}2871 = 934{,}7897 \text{ г/м}^3.$$

Л.3 Массовую концентрацию сероводорода C_{H_2S} (г/м^3) рассчитывают по молярной доле сероводорода по формуле (К.2) приложения К.

Л.4 Массовую концентрацию меркаптановой серы C_{RSH}, г/м^3, рассчитывают из полученных по формуле (К.2) приложения К значений массовой концентрации меркаптанов, содержащихся в ПНГ, по следующей формуле

$$C_{RSH} = \sum_{i=1}^{I} \frac{32{,}065}{M_i^{\text{мерк}}} C_i^{\text{мерк}}, \qquad (Л.1)$$

где I — количество индивидуальных меркаптанов в ПНГ;

32,065 — молярная масса серы, г/моль;

$M_i^{\text{мерк}}$ — молярная масса i-го меркаптана (см. таблицу В.2, приложение В), г/моль;

$C_i^{\text{мерк}}$ — массовая концентрация i-го меркаптана, г/м^3.

Пример — По данным таблицы К.2 приложения К рассчитывают массовую концентрацию меркаптановой серы C_{RSH}, г/м^3, по формуле Л.1

$$C_{RSH} = \frac{32{,}065}{M^{мм}} \cdot C^{мм} + \frac{32{,}065}{M^{эм}} \cdot C^{эм} + \frac{32{,}065}{M^{ипм}} \cdot C^{ипм} + \frac{32{,}065}{M^{пм}} \cdot C^{пм} + \frac{32{,}065}{M^{тбм}} \cdot C^{тбм} + \frac{32{,}065}{M^{вбм}} \cdot C^{вбм} + \frac{32{,}065}{M^{ибм}} \cdot C^{ибм} + \frac{32{,}065}{M^{бм}} \cdot C^{бм} = \frac{32{,}065}{48{,}1075} \cdot 0{,}2850 + \frac{32{,}065}{62{,}134} \cdot 0{,}0757 + \frac{32{,}065}{76{,}1606} \cdot (0{,}1184 + 0{,}0832) + \frac{32{,}065}{90{,}1872} \cdot (0{,}2994 + 0{,}0076 + 0{,}0568 + 0{,}0076) = 0{,}4459 \text{ г/м}^3.$$

Л.5 Массовую концентрацию общей серы C_S, г/м^3, рассчитывают из полученных по формуле (К.2) приложения К значений массовой концентрации серосодержащих соединений, содержащихся в ПНГ, по следующей формуле

$$C_S = \sum_{i=1}^{I} \frac{32{,}065\, n_S}{M_i^{cc}} C_i^{cc}, \qquad (Л.2)$$

где I — количество индивидуальных серосодержащих соединений в ПНГ;

32,065 — молярная масса серы, г/моль;

M_i^{cc} — молярная масса i-го серосодержащего соединения (см. таблицу В.2 , приложение В), г/моль;

C_i^{cc} — массовая концентрация i-го серосодержащего соединения, г/м^3;

n_S — число атомов серы в молекуле серосодержащего соединения (1 или 2).

Пример — По данным таблицы К.2 приложения К рассчитывают массовую концентрацию серы для каждого серосодержащего компонента ПНГ C_{S_i}, г/м^3, по формуле (Л.2), например для сероводорода

$$C_S^{св} = \frac{32{,}065}{M^{св}} C^{св} = \frac{32{,}065}{34{,}08088} \cdot 51{,}5163 = 48{,}4691 \text{ г/м}^3.$$

Аналогично рассчитывают массовую концентрацию серы для каждого серосодержащего компонента ПНГ, а затем суммируют полученные значения.

Таким образом, для ПНГ с компонентно-фракционным составом, приведенным в таблице К.2 приложения К, значение массовой концентрации общей серы (C_S) составляет 49,4445 г/м^3.

Библиография

[1]	Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 29—2013	Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения
[2]	Гигиенические нормативы Министерства здравоохранения РФ ГН 2.2.5.1313—2003	Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны
[3]	Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности (утверждены приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 12 марта 2013 г. № 101)	Правила безопасности в нефтяной и газовой промышленности
[4]	Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 032/2013	О безопасности оборудования, работающего под избыточным давлением
[5]	Санитарные правила и нормы Министерства здравоохранения СанПиН 2.1.6.1032—2001	Гигиенические требования к обеспечению качества атмосферного воздуха населенных мест
[6]	Единый тарифно-квалификационный справочник работ и профессий рабочих. Выпуск 6. Разделы «Бурение скважин», «Добыча нефти и газа» (утвержден постановлением Минтруда РФ от 14 ноября 2000 г. № 81)	
[7]	Единый тарифно-квалификационный справочник работ и профессий рабочих. Выпуск 1. Раздел: «Профессии рабочих, общие для всех отраслей народного хозяйства» (утвержден совместным постановлением Госкомтруда СССР и Секретариата ВЦСПС от 31 января 1985 г. № 31/3-30)	
[8]	Федеральный закон от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ	Об обеспечении единства измерений
[9]	ТУ 25-11.1513—79	Барометр-анероид метеорологический БАММ-1
[10]	ТУ 52-07-ГРПИ-405132-001—92	Психрометры аспирационные
[11]	ТУ 2114-014-20810646—2014	Стандартные образцы состава газовых смесей. Технические условия
[12]	ТУ 1411-016-03455343—2004	Баллоны алюминиевые малолитражные на рабочее давление 9,8 МПа вместимостью от 2 до 10 дм^3. Технические условия
[13]	ТУ 3742-004-53373468—2006	Натекатель Н-12. Технические условия
[14]	ТУ 5.884.070	Фильтры
[15]	ТУ 0271-135-31323949—05	Гелий газообразный (сжатый)
[16]	ТУ 6-21-12—94	Аргон высокой чистоты
[17]	ТУ 3614-001-13485973—2001	Генератор водорода Цвет-Хром. Серия АВ, АВК
[18]	ТУ 3442-003-03481268—2008	Элементы нагревательные гибкие кабельные взрывозащищенные ЭНГК-1Ех, ЭНГКЕх-1П (ЭНГЛ-1Ех)
[19]	ТУ 6-09-3880—75	Реактивы. Магний хлорнокислый, безводный

УДК 662.767:543.544:006.354 ОКС 75.060

Ключевые слова: попутный нефтяной газ, определение состава, метод газовой хроматографии, определение содержания углеводородов C_1 — C_{8+} и неорганических газов, использование пламенно-ионизационного детектора и детектора по теплопроводности

БЗ 1—2018/6

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *О.В. Лазарева*
Компьютерная верстка *А.А. Ворониной*

Сдано в набор 27.12.2017. Подписано в печать 15.01.2018. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 5,58. Уч.-изд. л. 5,02. Тираж 27 экз. Зак. 143.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123001 Москва, Гранатный пер., 4.

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

gost.e-ecolog.ru