ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 57851.3— 2017

СМЕСЬ ГАЗОКОНДЕНСАТНАЯ

Часть 3

Конденсат газовый нестабильный. Определение компонентно-фракционного состава методом газовой хроматографии без предварительного разгазирования пробы

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2017

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Обществом с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский проектный институт нефти и газа «Петон» (ООО «НИПИ НГ «Петон»)

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 31 октября 2017 г. № 1551-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, 2017

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 3
3 Термины и определения 3
4 Обозначения и сокращения 5
5 Требования к показателям точности 6
6 Средства измерений, вспомогательные устройства и материалы 7
7 Методы измерений 9
8 Требования безопасности и охраны окружающей среды 10
9 Требования к квалификации персонала 10
10 Отбор проб 10
11 Условия проведения хроматографического анализа 11
12 Подготовка к проведению измерений 14
13 Выполнение измерений 22
14 Обработка результатов измерений 28
15 Оформление результатов измерений 29
16 Контроль точности результатов измерений 30
Приложение А (обязательное) Требования к метрологическим характеристикам стандартных образцов — имитаторов состава нестабильного газового конденсата 32
Приложение Б (справочное) Примеры хроматограмм нестабильного газового конденсата 33
Приложение В (справочное) Физико-химические характеристики алканов 41
Приложение Г (справочное) Пример зависимости времени выхода *н*-алканов градуировочной смеси от их температуры кипения 43
Приложение Д (справочное) Примеры разметки хроматограмм углеводородов нестабильного газового конденсата на фракции 45
Приложение Е (справочное) Пример представления результатов определения компонентно-фракционного состава нестабильного газового конденсата 49
Библиография 52

Введение

Комплекс национальных стандартов под общим наименованием «Газоконденсатная смесь» состоит из следующих частей:

- Часть 1. Газ сепарации. Определение компонентного состава методом газовой хроматографии;
- Часть 2. Конденсат газовый нестабильный. Определение компонентно-фракционного состава методом газовой хроматографии с предварительным разгазированием пробы;
- Часть 3. Конденсат газовый нестабильный. Определение компонентно-фракционного состава методом газовой хроматографии без предварительного разгазирования пробы;
- Часть 4. Расчет компонентно-фракционного состава.

Комплекс стандартов устанавливает определение компонентно-фракционного состава газа сепарации и нестабильного газового конденсата методом газовой хроматографии с дальнейшим вычислением на основе полученных данных компонентно-фракционного состава газоконденсатной смеси.

ГОСТ Р 57851.1 устанавливает определение молярной доли неуглеводородных компонентов (водорода, кислорода, гелия, азота, диоксида углерода), индивидуальных углеводородов C_1—*н*-C_5, фракций углеводородов C_6—C_{10} (или фракции $C_{6+высшие}$), серосодержащих соединений (сероводорода, карбонилсульфида, дисульфида углерода, индивидуальных меркаптанов C_1—C_4, сульфидов, производных тиофена), метанола в газе сепарации методом газовой хроматографии.

ГОСТ Р 57851.2 устанавливает измерения молярной и массовой долей неуглеводородных компонентов (азота, диоксида углерода), индивидуальных углеводородов C_1—*н*-C_5, фракций углеводородов от C_6 до C_{44} (или до $C_{12+высшие}$), серосодержащих соединений (сероводорода, карбонилсульфида, дисульфида углерода, индивидуальных меркаптанов C_1—C_4, сульфидов, производных тиофена), метанола в пробе нестабильного газового конденсата методом газовой хроматографии с предварительным разгазированием пробы.

ГОСТ Р 57851.3 устанавливает измерения молярной и массовой долей неуглеводородных компонентов (азота, диоксида углерода), индивидуальных углеводородов C_1—*н*-C_5, фракций углеводородов от C_6 до C_{44} (или до $C_{12+высшие}$), серосодержащих соединений (сероводорода, карбонилсульфида, дисульфида углерода, индивидуальных меркаптанов C_1—C_4, сульфидов, производных тиофена), метанола в пробе нестабильного газового конденсата прямым вводом пробы в хроматограф (без предварительного разгазирования).

Методика измерений молярной (массовой) доли индивидуальных компонентов и фракций нестабильного газового конденсата методом газовой хроматографии без предварительного разгазирования пробы, изложенная в настоящем стандарте, аттестована в ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», свидетельство об аттестации № 768/242-(01.00250)—2016 от 19.07.2016 г.

ГОСТ Р 57851.4 устанавливает метод вычисления компонентно-фракционного состава газоконденсатной смеси на основе результатов экспериментального определения компонентно-фракционного состава газа сепарации и нестабильного газового конденсата.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

СМЕСЬ ГАЗОКОНДЕНСАТНАЯ

Часть 3

Конденсат газовый нестабильный. Определение компонентно-фракционного состава методом газовой хроматографии без предварительного разгазирования пробы

Gas-condensate mixture. Part 3. Unstable gas condensate.
Compositional analysis by gas chromatography method without preliminary sample degasification

Дата введения — 2019—01—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает определение молярной и массовой долей неуглеводородных компонентов (азота, диоксида углерода), индивидуальных углеводородов от C_1 до *н*-C_5, фракций углеводородов от C_6 до C_{44} (или до $C_{12+высшие}$), метанола, серосодержащих соединений (сероводорода, карбонилсульфида, дисульфида углерода, индивидуальных меркаптанов C_1—C_4, сульфидов, производных тиофена) в пробе нестабильного газового конденсата методом газовой хроматографии в диапазонах, приведенных в таблице 1.

1.2 Метод применяют для определения компонентно-фракционного состава проб нестабильного газового конденсата в одну стадию без их предварительного разгазирования прямым вводом пробы в хроматограф под давлением.

1.3 Метод используют в аналитических (испытательных) лабораториях и узлах измерений количества нестабильного газового конденсата предприятий и организаций по добыче и переработке сырья газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений, контролирующих физико-химические свойства нестабильного газового конденсата для целей учета и анализа показателей разработки месторождений, планирования добычи и переработки углеводородного сырья.

Таблица 1 — Диапазон измерений молярной и массовой долей компонентов и фракций в анализируемой пробе нестабильного газового конденсата

В процентах

Наименование компонента, фракции*	Диапазон значений молярной доли компонента, фракции *x*	Диапазон значений массовой доли компонента, фракции *w*
Метан	0,010—25,0	0,010—7,50
Этан, пропан		0,010—20,0
Изобутан, *н*-бутан**	0,010—15,0	0,010—15,0
Изопентан, *н*-пентан	0,010—10,0	
Неопентан	0,005—1,00	0,005—1,00
Углеводороды C_6	1,0—10,0	0,10—20,0
Углеводороды C_7, C_8	1,0—15,0	
Углеводороды C_9	0,010—10,0	0,010—15,0
Углеводороды C_{10}		0,010—25,0

Издание официальное

Окончание таблицы 1

Наименование компонента, фракции*	Диапазон значений молярной доли компонента, фракции x	Диапазон значений массовой доли компонента, фракции w
Углеводороды C_{11}, C_{12}	0,010—5,0	0,010—10,0
Углеводороды C_{13}, C_{14}	0,010—2,50	0,010—5,0
Углеводороды C_{15}	0,010—1,00	0,010—2,50
Углеводороды C_{16}, C_{17}	0,010—0,50	
Углеводороды C_{18}, C_{19}, C_{20}	0,010—0,10	0,010—2,00
Углеводороды C_{21}, C_{22}		0,010—1,50
Углеводороды C_{23}, C_{24}		0,010—1,00
Углеводороды C_{25}, C_{26}, C_{27}		0,010—0,50
Углеводороды от C_{28} до C_{44}		0,010—0,10
Углеводороды $C_{12+высшие}$	0,010—10,0	0,010—40,0
Диоксид углерода	0,010—10,0	0,010—5,0
Азот	0,010—1,0	0,010—2,5
Метанол	0,010—1,5	0,010—1,00
Сероводород	0,005—50,0	0,005—30,0
Карбонилсульфид***	0,010—1,00	0,010—1,00
Дисульфид углерода	0,010—0,10	0,010—0,10
Метилмеркаптан	0,010—0,25	0,010—0,25
Этилмеркаптан	0,010—0,15	0,010—1,00
Диметилсульфид	0,010—0,10	0,010—0,25
Изопропилмеркаптан, *н*-пропилмеркаптан, 1-метил-1-пропилмеркаптан	0,010—0,10	0,010—1,00
Метилэтилсульфид, 2-метил-1-пропилмеркаптан, 2-бетил-2-пропилмеркаптан, *н*-бутилмеркаптан, диэтилсульфид, тетрагидротиофен, диэтилдисульфид	0,010—0,10	0,010—0,50
Диметилдисульфид	0,010—1,50	0,010—1,50

* Фракции углеводородов C_n, где n — число атомов углерода в молекуле входящего во фракцию *н*-алкана.

** По настоящему стандарту можно определять содержание углеводородов в более широком диапазоне значений молярной (массовой) доли:

- *н*-бутан, углеводороды C_9 — до 20 % (40 %);
- изопентан, *н*-пентан, углеводороды $C_{12+высшие}$ — до 15 % (40 %);
- углеводороды C_6 — до 25 % (40 %);
- углеводороды C_7, C_8 — до 30 % (40 %).

*** Допускается определять по настоящему стандарту серосодержащие соединения, не перечисленные в настоящей таблице, но присутствующие в пробе НГК, в диапазоне значений молярной (массовой) доли от 0,010 до 1,50 % и приписывать соответствующую расширенную неопределенность при соблюдении следующих условий:

- определяемый серосодержащий компонент присутствует в стандартном образце;
- метрологические характеристики стандартного образца соответствуют требованиям, установленным в таблице А.1 (приложение А);
- соблюдаются требования к показателям точности при проведении градуировки хроматографа и при выполнении измерений молярной (массовой) доли серосодержащего компонента пробы НГК.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

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

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 12.4.021 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 4330 Реактивы. Кадмий хлористый 2,5-водный. Технические условия

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

ГОСТ 17433 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности

ГОСТ 17567 Хроматография газовая. Термины и определения

ГОСТ 22387.2—2014 Газы горючие природные. Методы определения сероводорода и меркаптановой серы

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

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

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

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

ГОСТ Р ИСО 14001 Системы экологического менеджмента. Требования и руководство по применению

ГОСТ Р 51673 Водород газообразный чистый. Технические условия

ГОСТ Р 55609 Отбор проб газового конденсата, сжиженного углеводородного газа и широкой фракции легких углеводородов. Общие требования

ГОСТ Р 57851.2—2017 Смесь газоконденсатная. Часть 2. Конденсат газовый нестабильный. Определение компонентно-фракционного состава методом газовой хроматографии с предварительным разгазированием пробы

ГОСТ Р 57851.4—2017 Смесь газоконденсатная. Часть 4. Расчет компонентно-фракционного состава

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт 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 17567, ГОСТ Р ИСО 5725-1, ГОСТ Р 57851.2, а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1

газоконденсатная смесь; ГКС: Природная ископаемая газожидкостная смесь, добываемая из газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений или залежей, содержащая природный газ, газовый конденсат и неуглеводородные компоненты.

[ГОСТ Р 53521—2009, статья 1]

3.2

нестабильный газовый конденсат: Газовый конденсат, содержащий в растворенном виде газообразные углеводороды, направляемый на переработку с целью очистки от примесей и выделения углеводородов C_1—C_4, отвечающий требованиям соответствующего нормативного документа.

Примечание — К примесям относятся вода (водные растворы ингибиторов коррозии и/или гидратообразования), хлористые соли, сернистые соединения и механические примеси.

[ГОСТ Р 53521—2009, статья 7]

3.3

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

[ГОСТ Р 8.563—2009, статья 3.1]

3.4

показатель точности измерений: Установленная характеристика точности любого результата измерений, полученного при соблюдении требований и правил данной методики измерений.

Примечание — В качестве показателя точности методики измерений могут быть использованы характеристики погрешности измерений одной и той же величины в одних и тех же условиях, установленные компетентным федеральным органом исполнительной власти или соглашением заинтересованных сторон.

[ГОСТ Р 8.563—2009, статья 3.4]

3.5

неопределенность (измерения): Параметр, относящийся к результату измерения и характеризующий разброс значений, которые могли бы быть обоснованно приписаны измеряемой величине.

Примечания

1 Параметром может быть, например, стандартное отклонение (или величина, пропорциональная стандартному отклонению) или полуширина интервала, которому соответствует заданный уровень доверия.

2 Неопределенность измерения, как правило, включает в себя много составляющих. Некоторые из них могут быть оценены из статистического распределения результатов ряда измерений и описаны выборочными стандартными отклонениями. Другие составляющие, которые также могут быть описаны стандартными отклонениями, оценивают, исходя из основанных на опыте предположений или иной информации о виде закона распределения.

3 Предполагается, что результат измерения является лучшей оценкой измеряемой величины, а все составляющие неопределенности, включая обусловленные систематическими эффектами (разного рода поправками, используемым эталоном сравнения), вносят вклад в разброс значений измеряемой величины.

[ГОСТ Р 54500.3—2011, статья 2.2.3]

3.6

государственный СО; национальный СО; ГСО: Стандартный образец, признанный национальным органом по стандартизации, метрологии и сертификации (далее — национальный орган по метрологии), применяемый во всех областях народного хозяйства страны, включая сферы распространения государственного метрологического контроля и надзора.

[ГОСТ 8.315—97, статья 3.4.2]

3.7 **компонентно-фракционный состав (нестабильного газового конденсата)**; КФС: Состав (нестабильного газового конденсата), устанавливающий содержание индивидуальных компонентов (неуглеводородных компонентов, углеводородов C_1—*н*-C_5, серосодержащих соединений, метанола) и фракций углеводородов, выраженный в единицах молярной или массовой доли.

Примечания

1 Фракции углеводородов можно сформировать по следующим признакам:

- по времени выхода *н*-алканов — такие фракции включают один *н*-алкан и выходящие перед ним и после предыдущего *н*-алкана углеводороды; в этом случае фракции присваивают наименование по числу атомов углерода в молекуле входящего в нее *н*-алкана, например фракция C_7, в которую входят углеводороды, зарегистрированные на хроматограмме после пика *н*-гексана, включая *н*-гептан;
- по интервалам времени выхода, соответствующим температурам начала и конца кипения фракций, определяемым по зависимости времени выхода от температуры кипения для *н*-алканов градуировочной смеси; в этом случае фракции присваивают наименование диапазона температур кипения, например фракция 100—110;

- по времени выхода углеводородов, регистрируемых на хроматограмме после какого-либо *н*-алкана, — такие фракции включают все углеводороды, выходящие после заданного *н*-алкана (например, *н*-гексана); в этом случае фракции присваивают наименование по числу атомов углерода в заданном *н*-алкане с указанием на присутствие остальных более тяжелых углеводородов, например фракция $C_{6+высшие}$.

2 Если во фракцию, сформированную по диапазонам температур кипения, попадает углеводород с температурой кипения, выходящей за пределы указанного в наименовании фракции диапазона, то этот углеводород учитывают в составе данной фракции, его «перераспределение» во фракцию с соответствующей температурой кипения не проводят. Причиной подобного явления является отклонение соотношений времени выхода и температуры кипения для углеводородов нелинейного строения от соответствующих значений, устанавливаемых по зависимости времени выхода от температуры кипения для *н*-алканов градуировочной смеси. Например, *цис*-2-гептен с температурой кипения 98,41 °С при разметке хроматограммы по диапазонам температур кипения попадает во фракцию 100—110, так как на хроматограмме пик *цис*-2-гептена регистрируется между углеводородами, имеющими температуру кипения выше 100 °С. В этом случае *цис*-2-гептен учитывают в составе фракции 100—110.

3.8 **относительный градуировочный коэффициент:** Отношение абсолютного градуировочного коэффициента для *i*-го компонента стандартного образца к абсолютному градуировочному коэффициенту сравнительного компонента стандартного образца.

3.9 **сравнительный компонент:** Компонент, присутствующий в стандартном образце, принятый в качестве базового для установления относительных градуировочных коэффициентов других компонентов, также присутствующих в ГСО.

Примечание — В качестве сравнительного компонента рекомендуется выбирать *н*-алкан с числом атомов углерода 4, 5 или 6 со значением молярной или массовой доли в интервале от 3 до 10 %.

3.10 **площадь хроматограммы (пика):** Площадь хроматограммы (пика), заключенная между линией хроматограммы, полученной при анализе пробы (нестабильного газового конденсата), и базовой линией, полученной при проведении холостого опыта.

3.11 **базовая линия:** Графическое отображение сигнала детектора, зафиксированное во время проведения холостого опыта и соответствующее нулевой концентрации анализируемых веществ в пробе.

4 Обозначения и сокращения

4.1 В настоящем стандарте используют следующие обозначения.

4.1.1 Основные символы:

U — абсолютная расширенная неопределенность при использовании абсолютных градуировочных коэффициентов;

$U^{o}_{K^{o}}$ — относительная расширенная неопределенность при использовании относительных градуировочных коэффициентов;

x — молярная доля;

w — массовая доля;

τ — время выхода компонента на хроматограмме;

K — градуировочный коэффициент;

S — сигнал детектора (площадь пика или высота пика);

R_K — относительный размах градуировочных коэффициентов;

r — абсолютное расхождение;

M — молярная масса.

Примечание — Остальные символы указаны в тексте стандарта.

4.1.2 Нижние индексы:

i — компонент или фракция пробы нестабильного газового конденсата;

j — порядковый номер ввода градуировочной смеси (или пробы нестабильного газового конденсата) в хроматограф;

нгк — значение для пробы нестабильного газового конденсата.

4.1.3 Верхние индексы:

о — относительное значение;

сравн — значение для сравнительного компонента;

гсо — значение для компонента в градуировочной смеси;

max — максимальное значение;

min — минимальное значение;

ср — среднеарифметическое значение.

4.2 В настоящем стандарте используют следующие сокращения:

ДТП — детектор по теплопроводности;

НГК — нестабильный газовый конденсат;

ПИД — пламенно-ионизационный детектор;

ПФД — пламенно-фотометрический детектор;

ССС — серосодержащие соединения.

5 Требования к показателям точности

5.1 Относительная расширенная неопределенность результатов измерений молярной доли компонентов и фракций нестабильного газового конденсата при использовании абсолютных молярных градуировочных коэффициентов $U^{o}(x_i)$ приведена в таблице 2.

Таблица 2 — Значения относительной расширенной неопределенности измерений молярной доли компонентов и фракций нестабильного газового конденсата

В процентах

Диапазон значений молярной доли компонента, фракции x	Относительная расширенная неопределенность измерений молярной доли $U^{o}(x_i)$ (при коэффициенте охвата $k = 2$)
От 0,0050 до 0,10 включ.	30
Св. 0,10 до 1,0 включ.	$30—10x_i$
Св. 1,0 до 10 включ.	$20—0{,}5x_i$
Св. 10 до 25 включ.	$18—0{,}3x_i$
Св. 25 до 50 включ.	$15—0{,}2x_i$
Примечание — Указанная относительная расширенная неопределенность соответствует границам относительной погрешности результата измерений молярной доли компонента или фракции при доверительной вероятности $P = 0{,}95$.	

5.2 Относительную расширенную неопределенность результатов измерений молярной доли компонентов и фракций НГК при использовании относительных молярных градуировочных коэффициентов $U^{o}_{K^{o}}(x_i)$ вычисляют по формуле

$$U^{o}_{K^{o}}(x_i) = \sqrt{\left[U^{o}(x_i)\right]^2 + \left(\frac{U^{o}\left(x^{\text{сравн}}\right)^{\text{гсо}}}{\sqrt{3}}\right)^2}, \qquad (5.1)$$

где $U^{o}(x_i)$ — значение относительной расширенной неопределенности измерений для значения молярной доли i-го компонента или фракции, вычисленное по формуле таблицы 2;

$U^{o}\left(x^{\text{сравн}}\right)^{\text{гсо}}$ — значение относительной расширенной неопределенности измерений для значения молярной доли сравнительного компонента в градуировочной смеси, указанное в паспорте на ГСО.

5.3 Относительную расширенную неопределенность результатов измерений массовой доли компонентов и фракций НГК при использовании относительных массовых градуировочных коэффициентов $U^{o}_{K^{o}}(w_i)$ вычисляют по формуле

$$U^{o}_{K^{o}}(x_i) = \sqrt{\left[U^{o}(w_i)\right]^2 + \left(\frac{U^{o}\left(w^{\text{сравн}}\right)^{\text{гсо}}}{\sqrt{3}}\right)^2}, \qquad (5.2)$$

где $U^{o}(w_i)$ — значение относительной расширенной неопределенности измерений для значения массовой доли i-го компонента или фракции, вычисленное по формуле таблицы 3;

$U^{o}\left(w^{\text{сравн}}\right)^{\text{гсо}}$ — значение относительной расширенной неопределенности измерений для значения массовой доли сравнительного компонента в градуировочной смеси, указанное в паспорте на ГСО.

Таблица 3 — Значения относительной расширенной неопределенности измерений массовой доли компонентов и фракций нестабильного газового конденсата

В процентах

Диапазон значений массовой доли компонента, фракции w	Относительная расширенная неопределенность измерений массовой доли $U^o(w_i)$ (при коэффициенте охвата $k = 2$)
От 0,0050 до 0,10 включ.	30
Св. 0,10 до 1,0 включ.	$30—10w_i$
Св. 1,0 до 10 включ.	$20—0,5w_i$
Св. 10 до 25 включ.	$18—0,3w_i$
Св. 25 до 40 включ.	$15—0,2w_i$
Примечание — Указанная относительная расширенная неопределенность соответствует границам относительной погрешности результата измерений массовой доли компонента или фракции при доверительной вероятности $P = 0,95$.	

5.4 Расхождение результата определения содержания компонента (фракции) нестабильного газового конденсата, получаемого по настоящему стандарту, с результатом, получаемым по ГОСТ Р 57851.2, соответствует условию

$$\begin{aligned} \left|(x_i)_2 - (x_i)_3\right| &\le U(x_i)_2 + U(x_i)_3; \\ \left|(w_i)_2 - (w_i)_3\right| &\le U(w_i)_2 + U(w_i)_3, \end{aligned} \qquad (5.3)$$

где $(x_i)_2$, $(x_i)_3$ — молярная доля i-го компонента (фракции) НГК, измеренная по ГОСТ Р 57851.2 и настоящему стандарту соответственно, %;

$U(x_i)_2$, $U(x_i)_3$ — абсолютная неопределенность результата измерений молярной доли i-го компонента (фракции) НГК по ГОСТ Р 57851.2 и настоящему стандарту соответственно, %;

$(w_i)_2$, $(w_i)_3$ — массовая доля i-го компонента (фракции) НГК, измеренная по ГОСТ Р 57851.2 и настоящему стандарту соответственно, %;

$U(w_i)_2$, $U(w_i)_3$ — абсолютная неопределенность результата измерений массовой доли i-го компонента (фракции) НГК по ГОСТ Р 57851.2 и настоящему стандарту соответственно, %.

6 Средства измерений, вспомогательные устройства и материалы

6.1 Основные средства измерений

Хроматографы газовые лабораторные или потоковые, оснащенные:

а) блоком электронного управления хроматографом, обработки и хранения хроматографической информации с лицензионным (аттестованным) компьютерным программным обеспечением;

б) хроматографическими колонками (насадочными, микронасадочными или капиллярными), изготовленными из инертного по отношению к компонентам нестабильного газового конденсата материала с неподвижной фазой, обеспечивающей удовлетворительное разделение конкретных компонентов пробы при условиях проведения анализа;

в) детекторами: ДТП, ПИД, ПФД.

Примечание — Применяют детекторы, обеспечивающие предел обнаружения молярной (массовой) доли компонентов:

- по азоту и диоксиду углерода — не более 0,001 %;
- по углеводородам — не более 0,0005 %;
- по сероводороду (для ДТП) — не более 0,001 %;
- по сере (для ПФД) — не более 0,001 %;

г) автоматической системой ввода пробы нестабильного газового конденсата в жидком однофазном состоянии под давлением до 10 МПа. Система ввода пробы может состоять из одного или более дозирующих устройств;

д) одним или несколькими термостатами, обеспечивающими программируемое регулирование скорости подъема температуры и/или поддержание заданной температуры с погрешностью не более 0,1 °С во всем интервале рабочих температур;

е) системой охлаждения пробоотборной зоны дозирующих устройств для обеспечения жидкофазного состояния вводимой пробы нестабильного газового конденсата;

ж) системой охлаждения термостата колонок до температуры 0 °С (рекомендуется для лабораторных хроматографов);

и) при необходимости краном обратной продувки для обеспечения измерений содержания тяжелых углеводородов в виде фракции $C_{12+высшие}$.

6.2 Средства градуировки

В качестве средств градуировки используют стандартные образцы состава нестабильного газового конденсата утвержденного типа с метрологическими характеристиками в соответствии с таблицей А.1 (приложение А) в специализированных пробоотборниках поршневого типа постоянного давления.

Пример — ГСО 10525-2014 по [1].

6.3 Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы

6.3.1 При выполнении измерений на лабораторных хроматографах применяют следующие вспомогательные средства измерений, устройства и материалы:

а) пробоотборники поршневого типа постоянного давления.

Пример — Пробоотборник поршневого типа по [2].

Примечание — Допускается использовать пробоотборники другого типа, допущенные к применению в Российской Федерации, при условии, что методика отбора пробы НГК в пробоотборники и методика дозирования из них пробы в хроматограф не приводит к изменению состава пробы;

б) термометр диапазоном измерений от 0 до 55 °С и с ценой деления 0,1 °С по ГОСТ 28498;

в) барометр-анероид диапазоном измерений от 79,5 до 106,5 кПа и с ценой деления 0,1 кПа.

Пример — Барометр-анероид БАММ-1 по [3];

г) гигрометр (психрометр) диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 % с пределом допускаемой абсолютной погрешности не более ± 6 %.

Пример — Гигрометр психрометрический типа ВИТ-2 по [4];

д) редуктор баллонный.

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

е) редуктор высокого давления (для поддавливания пробы нестабильного газового конденсата, находящейся в пробоотборнике поршневого типа).

Пример — Редуктор высокого давления РК-70 (изготовитель — ОАО БАМЗ);

ж) манометр образцовый класса точности 0,4.

Пример — Манометр типа МО-160-0,4 МПа по [5];

и) трубки соединительные (шланги) длиной 1,5—2,0 м.

Пример — Трубки капиллярные из фторопласта Ф-4МБ 3,0 × 1,0 × 1,0 по [6];

к) гелий сжатый с массовой долей не менее 99,995 %.

Пример — Гелий марки А по [7];

л) водород газообразный первого или высшего сорта по ГОСТ Р 51673.

Примечание — Допускается использовать генераторы водорода, обеспечивающие получение водорода по ГОСТ Р 51673;

м) воздух сжатый класса 0 по ГОСТ 17433;

н) кадмий хлористый 2,5-водный по ГОСТ 4330.

6.3.2 При выполнении измерений на потоковых хроматографах применяют вспомогательные средства измерений, устройства и материалы в соответствии с 6.3.1, перечисления а)—д), з)—к), а также:

а) систему непрерывного отбора проб;

б) систему подготовки проб, обеспечивающую очистку пробы нестабильного газового конденсата от механических частиц и капельной жидкости;

в) регулятор давления;

г) байпасную линию подачи пробы.

6.3.3 Допускается использовать другие вспомогательные средства измерений, устройства и материалы аналогичного назначения, технические характеристики которых не уступают указанным, а также материалы, обеспечивающие нормативы точности при проведении измерений.

6.3.4 Все линии, а также все части основного и вспомогательного оборудования, контактирующие с НГК и градуировочной смесью, должны быть изготовлены из материалов, инертных по отношению к компонентам пробы и не приводящих к изменению ее состава.

7 Методы измерений

7.1 Компонентно-фракционный состав нестабильного газового конденсата устанавливают на основании измерений молярной или массовой доли индивидуальных компонентов и фракций углеводородов газохроматографическим методом.

7.2 Для определения компонентно-фракционного состава нестабильного газового конденсата используют лабораторные и потоковые хроматографы.

7.2.1 Потоковые хроматографы применяют для проведения экспресс-анализов, в ходе которых проводят измерения молярной или массовой доли азота, диоксида углерода, углеводородов от C_1 до $C_{12+высшие}$, метанола, серосодержащих соединений.

7.2.2 Лабораторные хроматографы применяют для проведения полного анализа компонентно-фракционного состава нестабильного газового конденсата и экспресс-анализов аналогично потоковым хроматографам по 7.2.1.

При полном анализе компонентно-фракционного состава НГК определяют индивидуальные компоненты (азот, диоксид углерода, углеводороды от C_1 до *н*-C_5, сероводород, метанол), фракции углеводородов от C_6 до C_{44}, серосодержащие соединения.

В зависимости от цели анализа и возможностей хроматографического оборудования допускается на лабораторных и потоковых приборах углеводороды от C_{12} и выше определять в виде фракции $C_{12+высшие}$ с использованием обратной продувки колонки потоком газа-носителя.

Примечание — Если для конкретного объекта исследований подтверждено отсутствие метанола и/или ССС или их содержание ниже предела, установленного методикой измерений, метрологической службой предприятия может быть принято решение о периодичности контроля указанных компонентов.

7.2.3 Анализ компонентно-фракционного состава НГК реализуют с использованием двух аналитических схем (лабораторные хроматографы) или аналитических блоков (потоковые хроматографы). На одной аналитической схеме (блоке) (каналы А, Б) выполняется определение неуглеводородных компонентов, углеводородов, метанола, сероводорода (при его молярной доле более 0,10 %), на другой (канал В) — серосодержащих соединений и сероводорода (при его молярной доле менее 0,10 %).

Конструктивно аналитические схемы (блоки) могут быть объединены в одном приборе.

7.3 Для градуировки хроматографов используют стандартные образцы состава нестабильного газового конденсата утвержденного типа по 6.2 (далее — градуировочная смесь).

7.4 Состав нестабильного газового конденсата в единицах массовой доли w_i можно вычислять, исходя из значений измеренной молярной доли компонентов и фракций и их молярных масс в соответствии с формулой

$$w_i = \frac{x_i M_i}{\sum (x_i M_i)} 100, \qquad (7.1)$$

где x_i — молярная доля *i*-го компонента или фракции пробы нестабильного газового конденсата, %;

M_i — молярная масса *i*-го компонента или фракции пробы нестабильного газового конденсата, установленная в соответствии с 14.4.2—14.4.5, г/моль.

8 Требования безопасности и охраны окружающей среды

8.1 При работе с нестабильным газовым конденсатом должны соблюдаться требования Федеральных норм и правил в области промышленной безопасности [8], [9] и требования технического регламента [10].

8.2 К работе с нестабильным газовым конденсатом приступают после прохождения противопожарного инструктажа, обучения правилам безопасности и проверки знаний в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

8.3 К работе на хроматографе приступают после ознакомления с мерами безопасности, изложенными в соответствующих разделах руководства по эксплуатации применяемого хроматографа.

8.4 Помещения, в которых проводятся работы с нестабильным газовым конденсатом, должны быть обеспечены приточно-вытяжной вентиляцией, отвечающей требованиям ГОСТ 12.4.021.

8.5 Пары углеводородов, входящих в состав нестабильного газового конденсата, образуют с воздухом горючие взрывоопасные смеси.

Классы взрывоопасных зон должны определяться по ГОСТ 30852.19.

8.6 При проведении работ с нестабильным газовым конденсатом должны выполняться общие требования охраны окружающей среды по ГОСТ Р ИСО 14001.

8.7 По токсикологической характеристике согласно ГОСТ 12.1.007 углеводороды, входящие в состав нестабильного газового конденсата, относят к веществам класса опасности 4, сероводород и серосодержащие соединения — к веществам классов опасности 2 и 3, метанол — к токсичным веществам класса опасности 3.

Предельно-допустимые концентрации в воздухе рабочей зоны паров углеводородов установлены в ГОСТ 12.1.005 и гигиенических нормативах [11].

8.8 При работе с метанолом должны соблюдаться санитарно-гигиенические требования по санитарным правилам [12].

8.9 Общие правила по обеспечению взрыво- и пожаробезопасности, меры предупреждения и средства защиты работающих от воздействия нестабильного газового конденсата, требования к личной гигиене, оборудованию и помещениям регламентируются системой стандартов безопасности труда, федеральными нормами и правилами в области промышленной безопасности.

9 Требования к квалификации персонала

9.1 К отбору проб нестабильного газового конденсата допускают лиц, прошедших инструктаж по безопасности, проверку знаний в объеме производственных инструкций, имеющих допуск к самостоятельной работе с оборудованием, работающим под избыточным давлением, и изучивших требования раздела 10.

9.2 К выполнению измерений и обработке результатов допускают лиц, имеющих высшее образование или среднее профессиональное образование, прошедших инструктаж и проверку знаний по охране труда, инструктаж по безопасности и проверку знаний производственных инструкций по профессии, владеющих техникой газохроматографического анализа и процедурами обработки результатов, изучивших руководство по эксплуатации применяемого оборудования и настоящий стандарт.

9.3 Обслуживание потоковых хроматографов, а также ремонт и наладку средств измерений осуществляют специалисты, имеющие квалификацию в соответствии с требованиями эксплуатационной документации на оборудование.

10 Отбор проб

10.1 Отбор проб нестабильного газового конденсата проводят в пробоотборники поршневого типа постоянного давления или автоматические пробоотборники в соответствии с ГОСТ Р 55609 с учетом требований ГОСТ Р 57851.2 и рекомендаций изготовителя пробоотборника.

10.2 Допускается отбор проб нестабильного газового конденсата проводить в пробоотборники другого типа, допущенные к применению в Российской Федерации, при условии, что методика отбора пробы НГК в пробоотборники не приводит к изменению состава пробы.

10.3 Размер пробоотборника выбирают в зависимости от количества пробы нестабильного газового конденсата, необходимого для лабораторных исследований.

11 Условия проведения хроматографического анализа

11.1 Общие условия выполнения хроматографических измерений

11.1.1 При выполнении хроматографических измерений соблюдают условия, установленные организацией-изготовителем в эксплуатационной документации на прибор.

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

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

11.1.4 Допускается применять основные и вспомогательные средства измерения утвержденного типа, соответствующие требованиям Федерального закона [13], внесенные в Федеральный реестр средств измерений и прошедшие поверку.

11.1.5 Соотношение регистрируемого сигнала детектора (высота пика) индивидуального компонента и сигнала шума базовой линии на участке хроматограммы, соответствующем времени выхода компонента, должно быть не менее 10.

11.1.6 При настройке хроматографа в соответствии с конкретной измерительной задачей с целью обеспечения надежного измерения молярной или массовой доли индивидуально определяемых компонентов пробы НГК при внедрении методики измерений устанавливают норматив на приемлемое разрешение для двух соседних пиков $ПР_{1,2}$ по формуле, приведенной в стандарте [14]

$$ПР_{1,2} = \frac{2(\tau_2 - \tau_1)}{1{,}699(\lambda_2 - \lambda_1)}, \quad (11.1)$$

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

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

Значение норматива на приемлемое разрешение для двух соседних пиков устанавливают для каждой хроматографической системы.

Соблюдение установленного норматива контролируют в соответствии с планом внутрилабораторного контроля, после регенерации хроматографической колонки, после изменения условий хроматографического разделения компонентов. В случае снижения фактически полученного при контроле норматива на приемлемое разрешение от установленного более чем на 30 % проводят регенерацию (или замену) хроматографической колонки.

Примечания

1 При необходимости (например, при замене хроматографической колонки, изменении условий хроматографического разделения и др.) норматив на приемлемое разрешение может быть скорректирован. Новое значение норматива фиксируется протоколом внутрилабораторного контроля.

2 Общим требованием при установлении норматива на приемлемое разрешение двух соседних пиков принимается разрешение, при котором высота точки пересечения двух пиков не превышает 1/3 высоты меньшего из них.

Пару индивидуальных компонентов для установления значения норматива на приемлемое разрешение выбирают для каждой хроматографической колонки в зависимости от условий проведения измерений и решаемой аналитической задачи.

В качестве парных компонентов рекомендуется использовать: азот — метан, метан — диоксид углерода, диоксид углерода — этан, пропан — изобутан, изобутан — *н*-бутан, гексан — гептан, гексадекан — гептадекан, сероводород — метилмеркаптан, метилмеркаптан — этилмеркаптан, изопропилмеркаптан — *н*-пропилмеркаптан.

11.1.7 Указанные в разделе 7 методы измерений могут быть реализованы с использованием различных условий хроматографического разделения компонентов нестабильного газового конденсата.

Примечание — При измерении компонентно-фракционного состава НГК прямым вводом пробы в хроматограф рекомендуется не использовать деление потока пробы.

11.2 Условия хроматографического разделения компонентов

11.2.1 Условия хроматографического разделения неуглеводородных компонентов, углеводородов, сероводорода и метанола (на канале А)

11.2.1.1 Хроматографическое разделение неуглеводородных компонентов (азота, диоксида углерода), углеводородов C_1—*н*-C_4, сероводорода (при его молярной доле более 0,10 %) и метанола про-

водят в изотермическом режиме с использованием ДТП и колонки с полимерным адсорбентом. После регистрации на хроматограмме пика *н*-бутана применяют обратную продувку колонки потоком газа-носителя без измерения суммарного пика более тяжелых углеводородов.

Примечание — При использовании иных условий измерений и в зависимости от установленного программного обеспечения обратная продувка может быть применена после регистрации пика изопентана, *н*-пентана или иного углеводорода.

11.2.1.2 Пример задания условий хроматографического разделения компонентов, реализуемый на лабораторном хроматографе, приведен в таблице 4.

Таблица 4 — Пример условий хроматографического разделения азота, диоксида углерода, углеводородов C_1—*н*-C_4, сероводорода и метанола в пробе нестабильного газового конденсата на лабораторном хроматографе

Параметр	Значение
Тип хроматографической колонки	Насадочная, Porapak Q
Фракция, меш	80—100
Длина основной колонки, м	2,0
Длина предколонки, м	1,0
Внутренний диаметр колонки, мм	3,0
Газ-носитель	Гелий
Объемный расход газа-носителя, $см^3$/мин	20
Тип детектора	ДТП
Температура испарительной камеры, °С	200
Температурный режим термостата колонок	Изотермический
Температура термостата колонок, °С	120
Рабочая температура детектора, °С	200
Объем пробы, $мм^3$	0,50

11.2.1.3 Хроматограмма нестабильного газового конденсата, полученная при условиях, указанных в таблице 4, представлена на рисунке Б.1 (приложение Б).

11.2.2 Условия хроматографического разделения индивидуальных углеводородов и фракций углеводородов (на канале Б)

11.2.2.1 Хроматографическое разделение индивидуальных углеводородов C_1—*н*-C_5, фракций углеводородов от C_6 до C_{44} проводят на лабораторном хроматографе в режиме программирования температуры с использованием ПИД и капиллярной колонки.

11.2.2.2 Пример задания условий хроматографического разделения углеводородов, реализуемых на лабораторном хроматографе, приведен в таблице 5.

Таблица 5 — Пример условий хроматографического разделения углеводородов C_1—*н*-C_5, фракций углеводородов от C_6 до C_{44} в пробе нестабильного газового конденсата на лабораторном хроматографе

Параметр	Значение
Тип хроматографической колонки	Капиллярная, CP-Sil 5CB
Длина колонки, м	30
Внутренний диаметр колонки, мм	0,53
Толщина слоя неподвижной фазы, мкм	1,5
Температурный режим	Программирование
Начальная температура колонки (время выдержки, мин), °С	0 (2)

Окончание таблицы 5

Параметр	Значение
Скорость подъема температуры колонки, °С/мин	15
Конечная температура колонки (время выдержки, мин), °С	320 (10)
Температура испарительной камеры, °С	320
Тип детектора	ПИД
Рабочая температура детектора, °С	320
Расход водорода, $см^3$/мин	25
Расход воздуха, $см^3$/мин	250
Газ-носитель	Гелий
Расход газа-носителя, $см^3$/мин	10
Объем пробы, $мм^3$	1,2

11.2.2.3 Хроматограмма нестабильного газового конденсата, полученная при условиях, указанных в таблице 5, приведена на рисунках Б.2—Б.5 (приложение Б).

11.2.2.4 Пример хроматограммы пробы нестабильного газового конденсата, полученной на потоковом хроматографе в изотермическом режиме 150 °С с использованием микронасадочной колонки и двух ДТП для разделения азота, диоксида углерода, индивидуальных углеводородов C_1—C_8 и капиллярной колонки для разделения углеводородов C_9—$C_{12+высшие}$, приведен на рисунках Б.6, Б.7 (приложение Б).

11.2.3 Условия хроматографического разделения серосодержащих соединений (на канале В)

11.2.3.1 Хроматографическое разделение серосодержащих соединений, в том числе сероводорода [при его молярной (массовой) доле менее 0,10 %], проводят на лабораторном хроматографе в режиме программирования температуры с использованием ПФД и капиллярной колонки.

11.2.3.2 Пример задания условий хроматографического разделения серосодержащих компонентов пробы НГК, реализуемых на лабораторном хроматографе, приведен в таблице 6.

Таблица 6 — Пример условий хроматографического разделения серосодержащих компонентов в пробе нестабильного газового конденсата на лабораторном хроматографе

Параметр	Значение
Тип хроматографической колонки	Капиллярная, GS-GasPro
Материал хроматографической колонки	Кварц
Длина колонки, м	30
Внутренний диаметр, мм	0,32
Температурный режим	Программируемый
Скорость нагрева термостата колонок до промежуточной температуры, °С/мин	15—20
Промежуточная температура термостата колонок (время выдержки, мин), °С	235 (10)
Скорость нагрева термостата колонок до конечной температуры, °С/мин	1—2
Конечная температура термостата колонок, °С	240
Рабочая температура детектора, °С	250
Температура испарительной камеры, °С	180
Газ-носитель	Гелий
Тип детектора	ПФД

Окончание таблицы 6

Параметр	Значение
Объемный расход газа-носителя, $см^3$/мин	2—5
Расход водорода, $см^3$/мин	120
Расход воздуха, $см^3$/мин	50
Объем пробы, $мм^3$	0,5

11.2.3.3 Хроматограмма серосодержащих соединений нестабильного газового конденсата, полученная при условиях, указанных в таблице 6, приведена на рисунках Б.8, Б.9 (приложение Б).

12 Подготовка к проведению измерений

12.1 Установка хроматографических колонок

Установку или замену хроматографических колонок на месте эксплуатации проводит сервисный инженер или специалист пользователя в соответствии с руководством по эксплуатации хроматографа.

12.2 Кондиционирование (регенерация) хроматографических колонок

Кондиционирование (регенерацию) хроматографических колонок проводят в соответствии с рекомендациями организации-изготовителя:

- при запуске прибора в эксплуатацию;
- при ухудшении разделительных характеристик хроматографической колонки, при котором норматив на приемлемое разрешение двух соседних пиков, вычисленный по формуле (11.1), менее установленного;
- при превышении более чем в три раза значения уровня шумов нулевой линии, приведенного в методике поверки.

12.3 Настройка хроматографа

12.3.1 Подключение хроматографа к электрической сети, проверку на герметичность и вывод на режим выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации.

12.3.2 Настройка хроматографа включает в себя выбор оптимальных условий хроматографического разделения компонентов пробы нестабильного газового конденсата конкретного состава.

12.4 Проведение холостого опыта

12.4.1 Холостой опыт проводят перед началом измерений для получения базовой линии и исключения любых не связанных с пробой результатов.

12.4.2 Холостой опыт на лабораторных хроматографах проводят при условиях хроматографического разделения нестабильного газового конденсата, но без ввода пробы в хроматограф, с регистрацией базовой линии.

12.4.3 На потоковых хроматографах регистрация базовой линии проводится автоматически с использованием программного обеспечения.

12.5 Градуировка хроматографа

12.5.1 Общие положения

12.5.1.1 Градуировку лабораторного хроматографа проводят вручную, потокового хроматографа — автоматически с использованием программного обеспечения.

12.5.1.2 Градуировку хроматографа проводят при внедрении методики измерений, устанавливая значения градуировочных коэффициентов для неуглеводородных компонентов, углеводородов, серосодержащих соединений и метанола.

При изменении условий хроматографического разделения компонентов, после ремонта хроматографа, после замены одной из основных частей хроматографической системы (например, крана-дозатора, колонки, детектора) устанавливают новые значения градуировочных коэффициентов.

12.5.1.3 Для градуировки хроматографа используют градуировочные смеси по 6.2.

Градуировочная смесь должна по возможности максимально отражать состав анализируемой пробы нестабильного газового конденсата в отношении *н*-алканов, неуглеводородных компонентов, серосодержащих соединений и метанола.

Примечание — Рекомендуется включать в состав градуировочной смеси компоненты с содержанием, близким к их содержанию в рабочих пробах.

12.5.1.4 Градуировку хроматографа проводят при выбранных условиях хроматографического разделения пробы нестабильного газового конденсата.

12.5.1.5 Каждую градуировочную смесь хроматографируют не менее трех раз.

12.5.2 Ввод градуировочной смеси в хроматограф

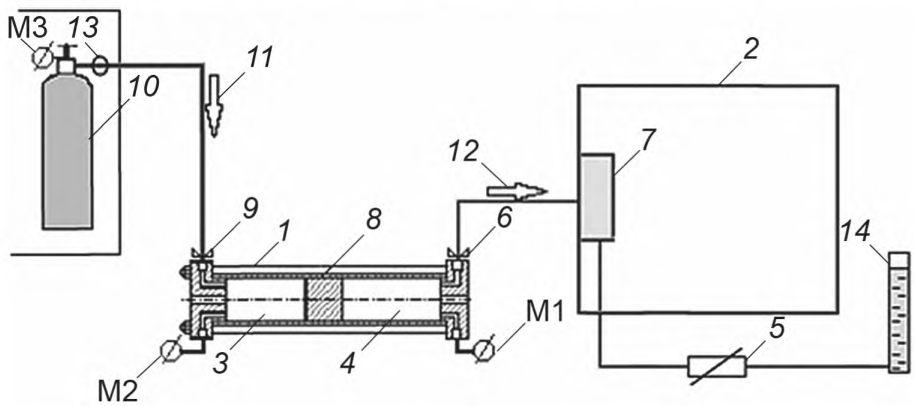
12.5.2.1 Схема ввода градуировочной смеси из пробоотборника поршневого типа в хроматограф представлена на рисунке 1.

Примечание — Допускается вносить изменения в схему ввода градуировочной смеси в хроматограф при условии, что внесенные изменения обеспечат представительный ввод пробы в колонку.

12.5.2.2 Пробоотборник поршневого типа с градуировочной смесью *1* подсоединяют к хроматографу *2*.

Подачу градуировочной смеси из пробоотборника поршневого типа в хроматограф осуществляют путем ее вытеснения при давлении, превышающем не менее чем на 0,5 МПа давление насыщенных паров градуировочной смеси, указанное в паспорте на ГСО. Величину давления градуировочной смеси контролируют по манометру камеры с градуировочной смесью (М1).

Для вытеснения градуировочной смеси из пробоотборника поршневого типа под давлением используют баллон с рабочим (инертным) газом, например гелием.



1 — пробоотборник поршневого типа; *2* — хроматограф; *3* — камера рабочего газа; *4* — камера с градуировочной смесью; *5* — запорный вентиль (пневмосопротивление); *6* — вентиль (выходной) камеры с градуировочной смесью; *7* — автоматизированная система ввода градуировочной смеси; *8* — поршень пробоотборника поршневого типа; *9* — вентиль (входной) камеры рабочего газа; *10* — баллон с рабочим газом; *11* — линия подачи рабочего газа; *12* — линия подачи градуировочной смеси; *13* — редуктор высокого давления; *14* — сосуд с поглощающим раствором; М1 — манометр камеры с градуировочной смесью; М2 — манометр камеры рабочего газа; М3 — манометр баллона с рабочим газом

Рисунок 1 — Схема ввода градуировочной смеси (пробы нестабильного газового конденсата) из пробоотборника поршневого типа в хроматограф

12.5.2.3 При закрытом запорном вентиле *5* приоткрывают выходной вентиль камеры с градуировочной смесью *6* и заполняют линию, ведущую к дозирующему устройству автоматизированной системы ввода пробы *7*, градуировочной смесью. При этом в камере с градуировочной смесью *4* поддерживают рабочее давление путем поддавливания поршня *8* рабочим газом. Запорный вентиль *5* используют для создания давления на выходе пробы из системы ввода с целью обеспечения однофазности потока градуировочной смеси через систему дозирования.

Осторожно приоткрывают запорный вентиль *5*, в результате чего поток градуировочной смеси начинает проходить через систему дозирования *7* и сбрасываться в атмосферу или в сосуд с поглоща-

ющим раствором *14*. После достижения в системе дозирования однофазности потока градуировочной смеси (отсутствие в линии пузырьков газа) закрывают запорный вентиль *5* и проводят ввод пробы в хроматограф.

После ввода пробы в хроматограф выходной вентиль камеры с градуировочной смесью *6* закрывают.

Примечания

1 Линию подачи градуировочной смеси в хроматограф 12 и линию от автоматизированной системы ввода пробы 7 до запорного вентиля 5 рекомендуется изготовлять из прозрачного материала, позволяющего визуально контролировать однофазность подаваемой пробы.

2 В качестве поглощающего раствора при анализе сернистых НГК может быть использован раствор, химически связывающий серосодержащие соединения, например раствор хлористого кадмия с массовой долей 10 %, приготовленный по ГОСТ 22387.2—2014, пункт 5.1.2.1.

12.5.3 Градуировка хроматографа для определения неуглеводородных компонентов, углеводородов, сероводорода и метанола (на канале А)

12.5.3.1 Для неуглеводородных компонентов (азота, диоксида углерода), углеводородов C_1—*н*-C_4, сероводорода [при его молярной (массовой) доле более 0,10 %] и метанола, определяемых на канале А, для каждого *i*-го компонента градуировочной смеси при *j*-м вводе вычисляют значения абсолютного молярного или абсолютного массового градуировочного коэффициента.

12.5.3.2 Значение абсолютного молярного градуировочного коэффициента $K(x_i)_j$ вычисляют по формуле

$$K(x_i)_j = \frac{x_i^{\text{ГСО}}}{S_{ij}^{\text{ГСО}}}, \qquad (12.1)$$

где $x_i^{\text{ГСО}}$ — молярная доля *i*-го компонента в градуировочной смеси, указанная в паспорте на ГСО, %;

$S_{ij}^{\text{ГСО}}$ — значение площади пика *i*-го компонента градуировочной смеси, полученное при *j*-м ее вводе в хроматограф, единицы счета.

12.5.3.3 Значение абсолютного массового градуировочного коэффициента $K(w_i)_j$ вычисляют по формуле

$$K(w_i)_j = \frac{w_i^{\text{ГСО}}\,\rho^{\text{ГСО}}}{S_{ij}^{\text{ГСО}}}, \qquad (12.2)$$

где $w_i^{\text{ГСО}}$ — массовая доля *i*-го компонента в градуировочной смеси, указанная в паспорте на ГСО, %;

$\rho^{\text{ГСО}}$ — аттестованное значение плотности градуировочной смеси, указанное в паспорте на ГСО, г/см^3;

$S_{ij}^{\text{ГСО}}$ — значение площади пика *i*-го компонента градуировочной смеси, полученное при *j*-м вводе ее в хроматограф, единицы счета.

12.5.3.4 Проверку приемлемости значений абсолютных молярных $K(x_i)_j$ и абсолютных массовых $K(w_i)_j$ градуировочных коэффициентов проводят по значению относительного размаха $R_{K(x_i)}$ или $R_{K(w_i)}$, вычисляемого по формуле

$$R_{K(x_i)} = \frac{K(x_i)^{\max} - K(x_i)^{\min}}{K(x_i)^{\text{ср}}};$$
$$R_{K(w_i)} = \frac{K(w_i)^{\max} - K(w_i)^{\min}}{K(w_i)^{\text{ср}}}, \qquad (12.3)$$

где $K(x_i)^{\max}$, $K(x_i)^{\min}$, $K(x_i)^{\text{ср}}$ — максимальное, минимальное и среднеарифметическое значения абсолютных молярных градуировочных коэффициентов для *i*-го компонента;

$K(w_i)^{\max}$, $K(w_i)^{\min}$, $K(w_i)^{\text{ср}}$ — максимальное, минимальное и среднеарифметическое значения абсолютных массовых градуировочных коэффициентов для *i*-го компонента;

12.5.3.5 Результат градуировки хроматографа считают приемлемыми, если:

а) значение относительного размаха $R_{K(x_i)}$ полученных значений абсолютных молярных градуировочных коэффициентов $K(x_i)_j$ не превышает пределов допускаемых значений $R'_{K(x_i)}$, вычисляемых для каждого *i*-го компонента по формуле

$$R'_{K(x_i)} = 0{,}75U^{o}(x_i), \tag{12.4}$$

где $U^{o}(x_i)$ — относительная расширенная неопределенность результата измерений для значения молярной доли *i*-го компонента, равного значению его молярной доли в градуировочной смеси, приведенная в таблице 2, %;

б) значение относительного размаха $R_{K(w_i)}$ полученных значений абсолютных массовых градуировочных коэффициентов $K(w_i)_j$ не превышает пределов допускаемых значений $R'_{K(w_i)}$, вычисляемых для каждого *i*-го компонента по формуле

$$R'_{K(w_i)} = 0{,}75U^{o}(w_i), \tag{12.5}$$

где $U^{o}(w_i)$ — относительная расширенная неопределенность результата измерений для значения массовой доли *i*-го компонента, равного значению его массовой доли в градуировочной смеси, приведенная в таблице 3, %.

12.5.3.6 За результат определения абсолютного молярного градуировочного коэффициента $K(x_i)$ для *i*-го компонента принимают среднеарифметическое значение трех последовательно полученных значений абсолютных молярных градуировочных коэффициентов $K(x_i)_j$, удовлетворяющих требованиям приемлемости по 12.5.3.5, перечисление а).

За результат определения абсолютного массового градуировочного коэффициента $K(w_i)_j$ для *i*-го компонента принимают среднеарифметическое значение трех последовательно полученных значений абсолютных массовых градуировочных коэффициентов $K(w_i)_j$, удовлетворяющих требованиям приемлемости по 12.5.3.5, перечисление б).

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

Если в серии из пяти измерений не получены удовлетворительные результаты, работу останавливают, выясняют и устраняют причину нестабильности работы прибора, после чего повторяют процедуру градуировки.

12.5.4 Градуировка хроматографа для определения индивидуальных углеводородов и фракций углеводородов (на канале Б)

12.5.4.1 Для индивидуальных углеводородов C_1—*н*-C_5 и фракций углеводородов от C_6 до C_{44}, определяемых на канале Б, для каждого *i*-го компонента градуировочной смеси при *j*-м вводе вычисляют значения абсолютного молярного градуировочного коэффициента или абсолютного массового градуировочного коэффициента, или относительного молярного градуировочного коэффициента, или относительного массового градуировочного коэффициента.

В качестве сравнительного компонента рекомендуется выбирать *н*-алкан с числом атомов углерода 4, 5 или 6 со значением молярной или массовой доли в интервале от 3 до 10 %.

12.5.4.2 Значение абсолютного молярного градуировочного коэффициента $K(x_i)_j$ вычисляют по 12.5.3.2, абсолютного массового градуировочного коэффициента $K(w_i)_j$ — по 12.5.3.3.

12.5.4.3 Значение относительного молярного градуировочного коэффициента $K^{o}(x_i)_j$ вычисляют по формуле

$$K^{o}(x_i)_j = \frac{S_j^{\text{сравн}}\, x_i^{\text{гсо}}}{x^{\text{сравн}}\, S_{ij}^{\text{гсо}}}, \tag{12.6}$$

где $S_j^{\text{сравн}}$ — значение площади пика сравнительного компонента градуировочной смеси, полученное при *j*-м ее вводе в хроматограф, единицы счета;

$x_i^{\text{гсо}}$ — молярная доля *i*-го компонента в градуировочной смеси, указанная в паспорте на ГСО, %;

$x^{\text{сравн}}$ — молярная доля сравнительного компонента в градуировочной смеси, указанная в паспорте на ГСО, %;

$S_{ij}^{\text{гсо}}$ — значение площади пика *i*-го компонента градуировочной смеси, полученное при *j*-м вводе ее в хроматограф, единицы счета.

12.5.4.4 Значение относительного массового градуировочного коэффициента $K^{o}(w_i)_j$ вычисляют по формуле

$$K^{o}(w_i)_j = \frac{S_j^{\text{сравн}} w_i^{\text{гсо}}}{w^{\text{сравн}} S_{ij}^{\text{гсо}}}, \quad (12.7)$$

где $S_j^{\text{сравн}}$ — значение площади пика сравнительного компонента градуировочной смеси, полученное при j-м ее вводе в хроматограф, единицы счета;

$w_i^{\text{гсо}}$ — массовая доля i-го компонента в градуировочной смеси, указанная в паспорте на ГСО, %;

$w^{\text{сравн}}$ — массовая доля сравнительного компонента градуировочной смеси, указанная в паспорте на ГСО, %;

$S_{ij}^{\text{гсо}}$ — значение площади пика i-го компонента градуировочной смеси, полученное при j-м вводе ее в хроматограф, единицы счета.

12.5.4.5 Проверку приемлемости значений абсолютных молярных $K(x_i)_j$ или абсолютных массовых $K(w_i)_j$ градуировочных коэффициентов проводят по 12.5.3.4.

Проверку приемлемости значений относительных молярных $K^{o}(x_i)_j$ или относительных массовых $K^{o}(w_i)_j$ градуировочных коэффициентов проводят по значению относительного размаха $R_{K^{o}(x_i)}$ или $R_{K^{o}(w_i)}$, вычисляемого по формуле

$$R_{K^{o}(x_i)} = \frac{K^{o}(x_i)^{\max} - K^{o}(x_i)^{\min}}{K^{o}(x_i)^{\text{ср}}} 100;$$
$$R_{K^{o}(w_i)} = \frac{K^{o}(w_i)^{\max} - K^{o}(w_i)^{\min}}{K^{o}(w_i)^{\text{ср}}} 100, \quad (12.8)$$

где $K^{o}(x_i)^{\max}$, $K^{o}(x_i)^{\min}$, $K^{o}(x_i)^{\text{ср}}$ — максимальное, минимальное и среднеарифметическое значения относительных молярных градуировочных коэффициентов для i-го компонента;

$K^{o}(w_i)^{\max}$, $K^{o}(w_i)^{\min}$, $K^{o}(w_i)^{\text{ср}}$ — максимальное, минимальное и среднеарифметическое значения относительных массовых градуировочных коэффициентов для i-го компонента;

12.5.4.6 Результат градуировки хроматографа считают приемлемым, если:

а) значение относительного размаха $R_{K(x_i)}$ полученных значений абсолютных молярных $K(x_i)_j$ градуировочных коэффициентов не превышает пределов допускаемых значений $R'_{K(x_i)}$, вычисляемых для каждого i-го компонента по формуле (12.4);

б) значение относительного размаха $R_{K(w_i)}$ полученных значений абсолютных массовых $K(w_i)_j$ градуировочных коэффициентов не превышает пределов допускаемых значений $R'_{K(w_i)}$, вычисляемых для каждого i-го компонента по формуле (12.5);

в) значение относительного размаха $R_{K^{o}(x_i)}$ полученных значений относительных молярных $K^{o}(x_i)_j$ градуировочных коэффициентов не превышает пределов допускаемых значений $R'_{K^{o}(x_i)}$, вычисляемых для каждого i-го компонента по формуле

$$R'_{K(x_i)} = 0{,}5U^{o}_{K^{o}}(x_i), \quad (12.9)$$

где $U^{o}_{K^{o}}(x_i)$ — относительная расширенная неопределенность результата измерений для значения молярной доли i-го компонента, равного значению его молярной доли в градуировочной смеси, вычисляемая по формуле (5.1), %;

г) значение относительного размаха $R_{K^{o}(w_i)}$ значений относительных массовых $K^{o}(w_i)_j$ градуировочных коэффициентов не превышает пределов допускаемых значений $R'_{K^{o}(w_i)}$, вычисляемых для каждого i-го компонента по формуле

$$R'_{K(w_i)} = 0{,}5U^{o}_{K^{o}}(w_i), \quad (12.10)$$

где $U^{o}_{K^{o}}(w_i)$ — относительная расширенная неопределенность результата измерений массовой доли i-го компонента, равного значению его массовой доли в градуировочной смеси, вычисляемая по формуле (5.2), %.

12.5.4.7 За результат определения абсолютного молярного $K(x_i)$ градуировочного коэффициента для *i*-го компонента принимают среднеарифметическое значение трех последовательно полученных значений абсолютных молярных $K(x_i)_j$ градуировочных коэффициентов, удовлетворяющих требованиям приемлемости по 12.5.4.6, перечисление а).

За результат определения абсолютного массового $K(w_i)$ градуировочного коэффициента для *i*-го компонента принимают среднеарифметическое значение трех последовательно полученных значений абсолютных массовых $K(w_i)_j$ градуировочных коэффициентов, удовлетворяющих требованиям приемлемости по 12.5.4.6, перечисление б).

За результат определения относительного молярного $K^o(x_i)$ градуировочного коэффициента для *i*-го компонента принимают среднеарифметическое значение трех последовательно полученных значений относительных молярных $K^o(x_i)_j$ градуировочных коэффициентов, удовлетворяющих требованиям приемлемости по 12.5.4.6, перечисление в).

За результат определения относительного массового $K^o(w_i)$ градуировочного коэффициента для *i*-го компонента принимают среднеарифметическое значение трех последовательно полученных значений относительных массовых $K^o(w_i)_j$ градуировочных коэффициентов, удовлетворяющих требованиям приемлемости по 12.5.4.6, перечисление г).

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

Если в серии из пяти измерений не получены удовлетворительные результаты, работу останавливают, выясняют и устраняют причину нестабильности работы прибора, после чего повторяют процедуру градуировки.

12.5.4.8 Для изомеров углеводородов до *н*-C_5 нестабильного газового конденсата, отсутствующих в градуировочной смеси, значение градуировочного коэффициента принимают равным значению градуировочного коэффициента, установленному для углеводорода нормального строения с таким же числом атомов углерода.

Для фракций углеводородов значение градуировочного коэффициента устанавливают методом интерполяции по зависимости градуировочных коэффициентов *н*-алканов от их температур кипения для значения средней температуры кипения фракции. Зависимость градуировочных коэффициентов *н*-алканов от их температур кипения устанавливают по 12.5.5.

12.5.4.9 За значение средней температуры кипения фракции, сформированной по числу атомов углерода, принимают среднеарифметическое значение температур кипения *н*-алкана данной фракции и *н*-алкана предыдущей фракции или средневзвешенное значение температур кипения входящих во фракцию компонентов.

Пример — Для фракции C_7 за температуру кипения принимают среднеарифметическое значение температуры кипения входящего в данную фракцию н-гептана (98 °С) и температуры кипения входящего в предыдущую фракцию н-гексана (69 °С). Среднеарифметическая температура кипения фракции C_7 составляет 83,5 °С.

За значение температуры кипения фракции, сформированной по температурам кипения, принимают среднеарифметическое значение установленных для нее температур начала и конца кипения или средневзвешенное значение температур кипения входящих во фракцию компонентов.

Пример — Для температурной фракции 130—140 за температуру кипения принимают среднеарифметическое значение температуры начала кипения (130 °С) и конца кипения (140 °С).

Примечания

1 Средневзвешенное значение температуры кипения фракции вычисляют по формуле

$$t_{\text{ср.взв}} = \frac{\sum(x_i t_i)}{\sum x_i}, \qquad (12.11)$$

где x_i — молярная доля *i*-го углеводорода, входящего во фракцию, %;

t_i — температура кипения *i*-го углеводорода, входящего во фракцию, °С.

Если определить содержание всех входящих во фракцию углеводородов не представляется возможным, средневзвешенное значение температуры кипения фракции устанавливается интерполяцией по зависимости времени выхода *н*-алканов от температуры кипения компонента для средневзвешенного значения времени выхода. Средневзвешенное значение времени выхода фракции устанавливается по хроматограмме, предварительно раз-

меченной на фракции, и представляет собой точку на оси времени выхода, в которой суммарная площадь пиков компонентов, входящих во фракцию, делится пополам.

2 Допускается для определения градуировочных коэффициентов фракций углеводородов использовать значения температур кипения, вычисленные или установленные иными способами, точность которых не хуже указанных.

12.5.5 Установление зависимостей времени выхода и градуировочных коэффициентов *н*-алканов от их температур кипения (для канала Б)

12.5.5.1 Зависимости времени выхода и градуировочных коэффициентов *н*-алканов от их температур кипения устанавливают одновременно с определением градуировочных коэффициентов по 12.5.4.

Примечание — Зависимости времени выхода и градуировочных коэффициентов *н*-алканов от их температур кипения могут быть представлены в виде графиков, таблиц, математических функций.

12.5.5.2 Температуры кипения углеводородов приведены в таблице В.1 (приложение В).

12.5.5.3 Для установления зависимости времени выхода *н*-алканов от их температур кипения используют хроматограмму градуировочной смеси, полученную на канале Б при выбранных условиях хроматографического разделения в соответствии с 11.2.2. На хроматограмме определяют время выхода для каждого *н*-алкана градуировочной смеси и строят зависимость времени выхода от температуры кипения компонента.

Пример зависимости времени выхода от температуры кипения для градуировочной смеси, представленной в виде графика, приведен на рисунке Г.1 (приложение Г), в табличной форме — в таблице Г.1 (приложение Г).

12.5.5.4 Для установления зависимости градуировочных коэффициентов *н*-алканов K от их температур кипения используют полученные по 12.5.4 значения K и соотносят их с соответствующими значениями температур кипения *н*-алканов.

12.5.6 Градуировка хроматографа для определения серосодержащих соединений (на канале В)

12.5.6.1 При определении серосодержащих соединений, в том числе сероводорода при его молярной (массовой) доле менее 0,10 %, с использованием ПФД на канале В, градуировочный график строят не менее чем по двум точкам, соответствующим 20 и 80 % верхнего предела диапазона измерений молярной (массовой) доли.

По полученным при анализе градуировочной смеси данным строят логарифмическую зависимость значения сигнала детектора (площади или высоты пика) i-го серосодержащего компонента S_i от значения его молярной доли x_i или массовой доли w_i.

Примечание — Экстраполяция полученной градуировочной зависимости в области меньшего или большего содержания компонентов не должна превышать 20 %. При широком диапазоне значений молярной (массовой) доли компонентов градуировочную зависимость строят для нескольких участков рабочего диапазона измерений.

12.5.6.2 Сигнал детектора (площадь или высота пика) S_i и молярная доля каждого i-го серосодержащего компонента x_i связаны уравнением

$$S_i = k_i x_i^{l_i}, \tag{12.12}$$

где k_i и l_i — коэффициенты, определяемые по формулам

$$k_i = \frac{S_{i_2}}{x_{i_2}^{l}}; \tag{12.13}$$

$$l_i = \frac{\lg\frac{S_{i_1}}{S_{i_2}}}{\lg\frac{x_{i_1}}{x_{i_2}}},$$

где S_{i_1} и S_{i_2} — значения сигнала детектора (площади или высоты пика) i-го компонента в первой и второй градуировочных смесях соответственно, единицы счета.

Для линеаризации степенной зависимости применяют логарифмирование уравнения (12.12)

$$\lg S_i = \lg k_i + l_i \lg x_i . \qquad (12.14)$$

12.5.6.3 Сигнал детектора (площадь или высота пика) S_i и массовая доля каждого i-го серосодержащего компонента w_i связаны уравнением

$$\begin{aligned} S_i &= k_i m^{l_i}; \\ m_i &= \frac{w_i \rho}{100}, \end{aligned} \qquad (12.15)$$

где k_i и l_i — коэффициенты, определяемые по формулам

$$\begin{aligned} k_i &= \frac{S_{i_2} 100}{\left(w_{i_2} \rho_2\right)^{l_i}}; \\ l_i &= \frac{\lg \dfrac{S_{i_1}}{S_{i_2}}}{\lg \dfrac{w_{i_1} \rho_1}{w_{i_2} \rho_2}}, \end{aligned} \qquad (12.16)$$

где S_{i_1}, S_{i_2} — значения сигнала детектора (площади или высоты пика) i-го серосодержащего компонента в первой и второй градуировочных смесях соответственно, единицы счета;

w_{i_1}, w_{i_2} — массовая доля i-го серосодержащего компонента в первой и второй градуировочных смесях соответственно, указанная в паспорте на ГСО, %;

ρ_1, ρ_2 — аттестованное значение плотности первой и второй градуировочной смеси соответственно, указанное в паспорте на ГСО, г/см^3.

12.5.6.4 Проверку приемлемости полученных значений сигналов детектора (площади или высоты пиков) S_{ij} проводят по значению относительного размаха R_{S_i}, вычисляемого по формуле

$$R_{S_i} = \frac{S_i^{\max} - S_i^{\min}}{S_i^{\text{ср}}}, \qquad (12.17)$$

где $S_i^{\max}$, $S_i^{\min}$, $S_i^{\text{ср}}$ — максимальное, минимальное и среднеарифметическое значения сигнала детектора (площади или высоты пика) для i-го серосодержащего компонента градуировочной смеси, единицы счета.

Результат градуировки хроматографа считают приемлемым, если значение относительного размаха R_{S_i} полученных значений сигналов детектора (площадей или высот пиков) S_{ij} не превышает пределов допускаемых значений R'_{S_i}, вычисляемых для каждого i-го серосодержащего компонента по формуле

$$\begin{aligned} R'_{S_i} &= 0{,}6 U^{\text{o}}(x_i); \\ R'_{S_i} &= 0{,}6 U^{\text{o}}(w_i), \end{aligned} \qquad (12.18)$$

где $U^{\text{o}}(x_i)$ — относительная расширенная неопределенность результата измерений для значения молярной доли i-го серосодержащего компонента, равного значению его молярной доли в градуировочной смеси, установленная по таблице 2, %;

$U^{\text{o}}(w_i)$ — относительная расширенная неопределенность результата измерений для значения массовой доли i-го серосодержащего компонента, равного значению его массовой доли в градуировочной смеси, установленная по таблице 3, %.

12.5.6.5 За результат определения сигналов детектора (площадей или высот пиков) S_{i_1} и S_{i_2} принимают среднеарифметическое значение трех последовательно полученных значений $S_{i_1 j}$ и $S_{i_2 j}$, удовлетворяющих требованию приемлемости по 12.5.6.4.

По среднеарифметическим значениям сигналов детектора (площадей или высот пиков) S_{i_1} и S_{i_2} и молярной или массовой доле i-го серосодержащего компонента в градуировочной смеси, указанной в паспорте на ГСО, вычисляют коэффициенты l_i и k_i по формуле (12.13) или (12.16) для каждого i-го серосодержащего компонента.

Если по результатам трех измерений не получен результат, удовлетворяющий требованиям норматива размаха, проводят дополнительные измерения (не более двух) и вычисляют размах по результатам трех последовательно полученных значений.

Если в серии из пяти измерений не получены удовлетворительные результаты, работу останавливают, выясняют и устраняют причину нестабильности работы прибора, после чего повторяют процедуру градуировки.

13 Выполнение измерений

13.1 Общие положения

13.1.1 К выполнению измерений молярной или массовой доли компонентов и фракций в анализируемой пробе нестабильного газового конденсата приступают при положительных результатах градуировки хроматографа (проверки стабильности градуировочных коэффициентов) и снятия базовой линии по 12.4.

13.1.2 Присоединение пробоотборника к лабораторному хроматографу и ввод пробы проводят аналогично 12.5.2.

Ввод пробы нестабильного газового конденсата в потоковый хроматограф осуществляется автоматически с использованием программного обеспечения.

13.1.3 Идентификацию компонентов пробы проводят путем сравнения с хроматограммой градуировочной смеси, полученной при выбранных идентичных условиях измерений.

13.1.4 Каждую пробу нестабильного газового конденсата на лабораторном хроматографе хроматографируют не менее двух раз, на потоковом — однократно.

13.1.5 После регистрации хроматограмм, идентификации пиков, вычитания базовой линии и установления значения площади пика компонента или фракции S_{ij} вычисляют значение молярной x_{ij} или массовой w_{ij} долей компонента или фракции и проверяют приемлемость полученных значений.

13.2 Разметка хроматограммы для представления углеводородного состава нестабильного газового конденсата в компонентно-фракционном виде (на канале Б)

13.2.1 Способ 1

Состав нестабильного газового конденсата представляют в компонентно-фракционном виде с выделением углеводородов C_1—*н*-C_5 в виде индивидуальных компонентов, углеводородов от C_6 до C_{44} — в виде фракций, сформированных по числу атомов углерода ($КФС_C$).

Определяют площадь пиков индивидуальных углеводородов C_1—*н*-C_5. Последовательность пиков, соответствующую компонентам от C_6 до C_{44}, размечают на фракции по числу атомов углерода. Границей фракции принимают минимум сигнала детектора после выхода соответствующего *н*-алкана, например последним пиком во фракции C_6 является *н*-C_6, во фракции C_7 является *н*-C_7 и т. д.

Пример разметки хроматограммы для представления состава нестабильного газового конденсата в виде $КФС_C$ приведен на рисунках Д.1, Д.2 (приложение Д).

13.2.2 Способ 2

Состав нестабильного газового конденсата представляют в компонентно-фракционном виде с выделением углеводородов C_1—*н*-C_5 в виде индивидуальных компонентов, углеводородов от C_6 до C_{44} — в виде фракций, сформированных по температурам кипения ($КФС_t$).

Примечание — Ширину шага температурного диапазона фракции ($КФС_t$) выбирают в зависимости от цели определения компонентно-фракционного состава пробы нестабильного газового конденсата и требуемой степени детализации $КФС_t$. В настоящем стандарте для фракции от 45 до 60 °С использована ширина шага температурного диапазона 15 °С, а для последующих фракций от 60 до 540 °С — 10 °С.

Определяют площадь пиков индивидуальных углеводородов C_1—*н*-C_5. Последовательность пиков, соответствующую компонентам от C_6 до C_{44}, размечают на фракции, соответствующие диапазонам температур кипения. Для разметки хроматограммы используют установленную по 12.5.5 зависимость времени выхода углеводорода от его температуры кипения. Границы температурной фракции по

времени выхода τ определяют методом интерполяции по времени выхода τ_{n+1}, τ_{n-1} и температурам кипения t_{n+1}, t_{n-1} ближайших *н*-алканов по формуле

$$\tau = \tau_{n-1} + (t_n - t_{n-1})\frac{(\tau_{n+1} - \tau_{n-1})}{(t_{n+1} - t_{n-1})}. \quad (13.1)$$

Пример разметки хроматограммы для представления состава НГК в виде $КФС_t$ приведен на рисунках Д.3, Д.4 (приложение Д).

13.3 Определение молярной доли компонентов и фракций нестабильного газового конденсата с использованием абсолютных молярных градуировочных коэффициентов (на каналах А, Б)

13.3.1 Для компонентов или фракций, определяемых на каналах А, Б с использованием абсолютных молярных градуировочных коэффициентов, значение молярной доли x_{ij} *i*-го компонента, %, вычисляют по формуле

$$x_{ij} = K(x_i)S_{ij}, \quad (13.2)$$

где $K(x_i)$ — значение абсолютного молярного градуировочного коэффициента для *i*-го компонента или фракции НГК, установленное при градуировке хроматографа;

S_{ij} — значение площади пика для *i*-го компонента пробы НГК, полученное при *j*-м вводе пробы в хроматограф, единицы счета.

13.3.2 Проверку приемлемости значений молярной доли x_{ij} компонента пробы нестабильного газового конденсата для лабораторных хроматографов проводят по значению абсолютного расхождения r_i, вычисляемого по формуле

$$r_i = x_i^{max} - x_i^{min}, \quad (13.3)$$

где x_i^{max}, x_i^{min} — максимальное и минимальное значения молярной доли *i*-го компонента или фракции, полученные при двух измерениях, %.

Результаты считают приемлемыми, если значение абсолютного расхождения r_i не превышает значение абсолютной расширенной неопределенности $U(x_i^*)$ среднеарифметического значения x_i^* двух полученных значений молярной доли *i*-го компонента пробы НГК, вычисленное по формуле

$$U(x_i^*) = \frac{x_i^*}{100}U^o(x_i^*), \quad (13.4)$$

где $U^o(x_i^*)$ — значение относительной расширенной неопределенности для среднеарифметического значения x_i^* двух полученных значений молярной доли *i*-го компонента пробы нестабильного газового конденсата, установленное по таблице 2, %.

13.3.3 Проверку приемлемости значений молярной доли *i*-го компонента пробы нестабильного газового конденсата для потоковых хроматографов не проводят.

13.3.4 За результат измерений молярной доли *i*-го компонента в анализируемой пробе нестабильного газового конденсата на лабораторном хроматографе принимают среднеарифметическое значение двух полученных значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости по 13.3.2, и рассматривают его как промежуточный (ненормализованный) — x_i^*.

При несоответствии полученных значений молярной доли требованиям приемлемости проводят дополнительные измерения (не более трех). Проверку приемлемости полученных значений молярной доли проводят по результатам двух последовательно проведенных измерений.

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

13.4 Определение массовой доли компонентов и фракций нестабильного газового конденсата с использованием абсолютных массовых градуировочных коэффициентов (на каналах А, Б)

13.4.1 Для компонентов или фракций, определяемых на каналах А, Б с использованием абсолютных массовых градуировочных коэффициентов, значение массовой доли w_{ij} i-го компонента, %, вычисляют по формуле

$$w_{ij} = \frac{K(w_i)S_{ij}}{\rho_{нгк}}, \quad (13.5)$$

где $K(w_i)$ — значение абсолютного массового градуировочного коэффициента для i-го компонента или фракции НГК, установленное при градуировке хроматографа;

S_{ij} — значение площади пика для i-го компонента пробы НГК, полученное при j-м вводе пробы в хроматограф, единицы счета;

$\rho_{нгк}$ — значение плотности пробы нестабильного газового конденсата при термобарических условиях измерений, г/см^3.

Примечания

1 Плотность НГК определяют потоковыми или лабораторными плотномерами, прошедшими поверку (или калибровку), имеющими действующие свидетельства о поверке (сертификаты калибровки).

2 Допускается определять плотность НГК в соответствии с методикой, представленной ГОСТ Р 57851.4 (приложение А), если термобарические условия измерений объема нестабильного газового конденсата соответствуют термобарическим условиям отбора проб нестабильного газового конденсата.

3 Допускается определять плотность НГК при термобарических условиях измерений другими, в том числе расчетными, методами или с использованием специализированных программных продуктов с известными метрологическими характеристиками при наличии соответствующей аттестации, проведенной в установленном порядке.

13.4.2 Проверку приемлемости значений массовой доли w_{ij} i-го компонента пробы нестабильного газового конденсата для лабораторных хроматографов проводят по значению абсолютного расхождения r_i, вычисляемого по формуле

$$r_i = w_i^{max} - w_i^{min}, \quad (13.6)$$

где w_i^{max}, w_i^{min} — максимальное и минимальное значения массовой доли i-го компонента или фракции, полученные при двух измерениях, %.

Результаты считают приемлемыми, если значение абсолютного расхождения r_i не превышает значение абсолютной расширенной неопределенности $U(w_i^*)$ среднеарифметического значения w_i^* двух полученных значений массовой доли i-го компонента пробы НГК, вычисленное по формуле

$$U(w_i^*) = \frac{w_i^*}{100} U^o(w_i^*), \quad (13.7)$$

где $U^o(w_i^*)$ — значение относительной расширенной неопределенности для среднеарифметического значения w_i^* двух полученных значений массовой доли i-го компонента пробы нестабильного газового конденсата, установленное по таблице 3, %.

13.4.3 Проверку приемлемости значений массовой доли i-го компонента пробы нестабильного газового конденсата для потоковых хроматографов не проводят.

13.4.4 За результат измерений массовой доли i-го компонента в анализируемой пробе нестабильного газового конденсата на лабораторном хроматографе принимают среднеарифметическое значение двух полученных значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости по 13.4.2, и рассматривают его как промежуточный (ненормализованный) — w_i^*.

При несоответствии полученных значений массовой доли требованиям приемлемости проводят дополнительные измерения (не более трех). Проверку приемлемости полученных значений массовой доли проводят по результатам двух последовательно проведенных измерений.

Если в серии из пяти измерений не получены удовлетворительные результаты, но совокупность последовательно полученных значений массовой доли i-го компонента не имеет вид монотонно убыва-

ющего или возрастающего ряда значений, допускается за результат определения массовой доли принимать среднеарифметическое значение пяти значений без проверки приемлемости и рассматривать его как промежуточное (ненормализованное) — w_i^*.

13.5 Результат измерения молярной или массовой доли компонентов и фракций нестабильного газового конденсата, определенных с использованием относительных молярных или относительных массовых градуировочных коэффициентов (на канале Б)

13.5.1 Для компонентов и фракций, определяемых на канале Б с использованием относительных молярных или относительных массовых градуировочных коэффициентов, значение молярной или массовой доли компонента, %, вычисляют по формуле

$$x_{ij} = \frac{K^{o}(x_i)S_{ij}}{\sum\left(K^{o}(x_i)S_{ij}\right)}\left(100 - \sum x^{*}_{i_{A,B}}\right);$$
$$w_{ij} = \frac{K^{o}(w_i)S_{ij}}{\sum\left(K^{o}(w_i)S_{ij}\right)}\left(100 - \sum w^{*}_{i_{A,B}}\right), \quad (13.8)$$

где $K^{o}(x_i)$ — значение относительного молярного градуировочного коэффициента для i-го компонента нестабильного газового конденсата;

S_{ij} — значение площади пика для i-го индивидуального компонента пробы нестабильного газового конденсата или значение площади пиков компонентов, входящих во фракцию, полученное при j-м вводе пробы, единицы счета;

$\sum x^{*}_{i_{A,B}}$ — сумма промежуточных (ненормализованных) значений молярной доли компонентов нестабильного газового конденсата, измеренной на каналах А и В с использованием абсолютных молярных градуировочных коэффициентов, %;

$K^{o}(w_i)$ — значение относительного массового градуировочного коэффициента для i-го компонента нестабильного газового конденсата;

$\sum w^{*}_{i_{A,B}}$ — сумма промежуточных (ненормализованных) значений массовой доли компонентов нестабильного газового конденсата, измеренной на каналах А и В с использованием абсолютных молярных градуировочных коэффициентов, %.

13.5.2 Проверку приемлемости полученных значений молярной x_{ij} или массовой w_{ij} доли компонента или фракции пробы НГК для лабораторных хроматографов проводят по значению абсолютного расхождения r_i, вычисляемого по формуле

$$r_i = x_i^{max} - x_i^{min};$$
$$r_i = w_i^{max} - w_i^{min}, \quad (13.9)$$

где x_i^{max}, x_i^{min} — максимальное и минимальное значения молярной доли i-го компонента или фракции, полученные при двух измерениях, %;

w_i^{max}, w_i^{min} — максимальное и минимальное значения массовой доли анализируемого i-го компонента или фракции, полученные при двух измерениях, %.

Результаты считают приемлемыми, если значение абсолютного расхождения r_i не превышает пределов допускаемых значений r_i', вычисляемых по формулам:

для значений молярной или массовой доли более 10,0 %

$$r_i' = 0{,}4U_{K^{o}}\left(x_i^{*}\right);$$
$$r_i' = 0{,}4U_{K^{o}}\left(w_i^{*}\right), \quad (13.10)$$

для значений молярной или массовой доли от 1,0 до 10,0 %

$$r_i' = 0{,}5U_{K^{o}}\left(x_i^{*}\right);$$
$$r_i' = 0{,}5U_{K^{o}}\left(w_i^{*}\right), \quad (13.11)$$

для значений молярной или массовой доли менее 1,0 %

$$r_i' = 0{,}8U_{K^o}\left(x_i^*\right);$$
$$r_i' = 0{,}8U_{K^o}\left(w_i^*\right), \qquad (13.12)$$

где $U_{K^o}\left(x_i^*\right)$ — значение абсолютной расширенной неопределенности среднеарифметического значения x_i^* двух полученных значений молярной доли i-го компонента пробы НГК, вычисленное по формуле

$$U_{K^o}\left(x_i^*\right) = \frac{x_i^*}{100}U_{K^o}^o\left(x_i^*\right), \qquad (13.13)$$

где $U_{K^o}^o\left(x_i^*\right)$ — значение относительной расширенной неопределенности для среднеарифметического значения x_i^* двух полученных значений молярной доли i-го компонента пробы НГК, вычисленное по формуле (5.1), %;

$U_{K^o}\left(w_i^*\right)$ — значение абсолютной расширенной неопределенности среднеарифметического значения w_i^* двух полученных значений массовой доли i-го компонента пробы НГК, вычисленное по формуле

$$U_{K^o}\left(w_i^*\right) = \frac{x_i^*}{100}U_{K^o}^o\left(w_i^*\right), \qquad (13.14)$$

где $U_{K^o}^o\left(w_i^*\right)$ — значение относительной расширенной неопределенности для среднеарифметического значения w_i^* двух полученных значений массовой доли i-го компонента пробы НГК, вычисленное по формуле (5.2), %.

13.5.3 За результат измерений молярной или массовой доли i-го компонента в анализируемой пробе НГК на лабораторном хроматографе принимают среднеарифметическое значение двух полученных значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости по 13.5.2, и рассматривают его как промежуточное (ненормализованное) — x_i^*, w_i^*.

При несоответствии полученных значений молярной или массовой доли требованиям приемлемости проводят дополнительные измерения (не более трех). Проверку приемлемости полученных значений проводят по результатам двух последовательно проведенных измерений.

Если совокупность последовательно полученных значений молярной или массовой доли i-го компонента не имеет вид монотонно убывающего или возрастающего ряда значений, допускается за результат определения принимать среднеарифметическое пяти значений без проверки приемлемости и рассматривать его как промежуточное (ненормализованное) — x_i^*, w_i^*.

13.6 Результат определения серосодержащих компонентов нестабильного газового конденсата (на канале В)

13.6.1 Для серосодержащих компонентов пробы НГК, определяемых на канале В, вычисляют значение молярной доли i-го серосодержащего компонента x_{ij}, %, по формуле

$$x_{ij} = 10^{\lg x_{ij}};$$
$$\lg x_{ij} = \frac{\lg S_{ij} - \lg k_i}{l_i}, \qquad (13.15)$$

где S_{ij} — значение сигнала детектора (площади или высоты пика) i-го серосодержащего компонента пробы НГК, полученное при j-м вводе пробы в хроматограф, единицы счета;

k_i, l_i — коэффициенты, определяемые по формуле (12.13) для каждого i-го серосодержащего компонента.

13.6.2 Значение массовой доли *i*-го серосодержащего компонента, определяемого на канале В, %, вычисляют по формуле

$$w_{ij} = \frac{m_{ij}\,100}{\rho_{нгк}};$$
$$m_{ij} = 10^{\lg m_{ij}};$$
$$\lg m_{ij} = \frac{\lg S_{ij} - \lg k_i}{l_i}, \qquad (13.16)$$

где S_{ij} — значение сигнала детектора (площади или высоты) пика сероводорода и *i*-го серосодержащего компонента в анализируемой пробе дегазированного конденсата, полученное при *j*-м вводе пробы в хроматограф, единицы счета;

k_i, l_i — коэффициенты, определяемые по формуле (12.16) для сероводорода и каждого *i*-го серосодержащего компонента дегазированного конденсата.

13.6.3 Проверку приемлемости значений молярной x_{ij} или массовой w_{ij} доли *i*-го серосодержащего компонента нестабильного газового конденсата для лабораторных хроматографов проводят по значению абсолютного расхождения r_i, вычисляемого по формуле

$$r_i = x_i^{max} - x_i^{min};$$
$$r_i = w_i^{max} - w_i^{min}, \qquad (13.17)$$

где x_i^{max}, x_i^{min} — максимальное и минимальное значения молярной доли *i*-го серосодержащего компонента, полученные при двух измерениях, %;

w_i^{max}, w_i^{min} — максимальное и минимальное значения массовой доли *i*-го серосодержащего компонента, полученные при двух измерениях, %;

Результаты считают приемлемыми, если значение абсолютного расхождения r_i не превышает допускаемых значений r_i', вычисляемых по формулам:

$$r_i' = 1{,}2U\left(x_i^*\right);$$
$$r_i' = 1{,}2U\left(w_i^*\right), \qquad (13.18)$$

где $U\left(x_i^*\right)$ — значение абсолютной расширенной неопределенности среднеарифметического значения x_i^* двух полученных значений молярной доли *i*-го серосодержащего компонента пробы нестабильного газового конденсата, вычисленное по формуле (13.4);

$U\left(w_i^*\right)$ — значение абсолютной расширенной неопределенности среднеарифметического значения w_i^* двух полученных значений массовой доли *i*-го серосодержащего компонента пробы нестабильного газового конденсата, вычисленное по формуле (13.7).

13.6.4 Проверку приемлемости значений молярной доли серосодержащего компонента x_{ij} пробы нестабильного газового конденсата для потоковых хроматографов не проводят.

13.6.5 За результат измерений молярной доли *i*-го серосодержащего компонента и сероводорода в пробе нестабильного газового конденсата на лабораторном хроматографе принимают среднеарифметическое значение двух полученных значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости по 13.6.3, и рассматривают его как промежуточный (ненормализованный) — x_i^*.

При несоответствии полученных значений молярной доли требованиям приемлемости проводят дополнительные измерения (не более трех). Проверку приемлемости полученных значений молярной доли проводят по результатам двух последовательно проведенных измерений.

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

14 Обработка результатов измерений

14.1 Обработка результатов измерений, выполненных с использованием абсолютных молярных или абсолютных массовых градуировочных коэффициентов (каналы А, Б, В)

14.1.1 За результат измерения молярной или массовой доли компонентов и фракций пробы НГК, определенной с использованием абсолютных молярных или абсолютных массовых градуировочных коэффициентов на каналах А, Б, В, принимают нормализованное значение молярной или массовой доли, вычисленное по соответствующей формуле

$$x_{i_{А,Б,В}} = \frac{x^*_{i_{А,Б,В}}}{\sum x^*_{i_{А,Б,В}}} 100;$$
$$w_{i_{А,Б,В}} = \frac{w^*_{i_{А,Б,В}}}{\sum w^*_{i_{А,Б,В}}} 100, \qquad (14.1)$$

где $x^*_{i_{А,Б,В}}$ — промежуточное (ненормализованное) значение молярной доли i-го компонента или фракции пробы НГК, измеренное на канале А, Б или В, %;

$\sum x^*_{i_{А,Б,В}}$ — сумма промежуточных (ненормализованных) значений молярной доли компонентов и фракций, определенной на каналах А, Б, В с использованием абсолютных молярных градуировочных коэффициентов, %;

$w^*_{i_{А,Б,В}}$ — промежуточное (ненормализованное) значение массовой доли i-го компонента или фракции пробы НГК, измеренное на канале А, Б или В, %;

$\sum w^*_{i_{А,Б,В}}$ — сумма промежуточных (ненормализованных) значений массовой доли компонентов и фракций, определенной на каналах А, Б, В с использованием абсолютных массовых градуировочных коэффициентов, %.

Примечание — Если молярная (массовая) доля *i*-го углеводорода измерена и на канале А, и на канале Б, рекомендуется для углеводородов с молярной (массовой) долей более 1,0 % использовать данные, полученные на ДТП, с молярной (массовой) долей менее 1,0 % — на ПИД.

14.1.2 Нормализация допускается при отличии суммы измеренных значений молярной (массовой) доли от 100 % не более чем на 15 %.

Если сумма измеренных значений молярной (массовой) доли компонентов нестабильного газового конденсата отличается от 100 % более чем на 15 %, измерения повторяют. Если сумма повторно измеренных значений молярной (массовой) доли компонентов вновь отличается от 100 % более чем на 15 %, пробу бракуют.

14.2 Обработка результатов измерений, выполненных с использованием абсолютных молярных (каналы А, В) и относительных молярных (канал Б) градуировочных коэффициентов

14.2.1 За результат измерений молярной доли компонентов и фракций пробы НГК, определенной с использованием абсолютных молярных градуировочных коэффициентов на каналах А и В, принимают промежуточный (ненормализованный) результат, то есть $x_{i_{А,В}} = x^*_{i_{А,В}}$.

14.2.2 За результат измерения молярной доли компонентов и фракций пробы НГК, определенной с использованием относительных молярных градуировочных коэффициентов на канале Б, принимают значение, вычисленное по формуле

$$x_{i_Б} = \frac{x^*_{i_Б}}{\sum x^*_{i_Б}} \left(100 - \sum x^*_{i_{А,В}}\right), \qquad (14.2)$$

где $x^*_{i_Б}$ — промежуточное (ненормализованное) значение молярной доли *i*-го углеводорода или углеводородной фракции пробы НГК, измеренное на канале Б, %;

$\sum x^*_{i_{А,В}}$ — сумма промежуточных (ненормализованных) значений молярной доли компонентов, определенной на каналах А и В с использованием абсолютных молярных градуировочных коэффициентов, %.

14.3 Обработка результатов измерений, выполненных с использованием абсолютных массовых (каналы А, В) и относительных массовых (канал Б) градуировочных коэффициентов

14.3.1 За результат измерений массовой доли компонентов и фракций пробы НГК, определенной с использованием абсолютных массовых градуировочных коэффициентов на каналах А и В, принимают промежуточный (ненормализованный) результат, то есть $w_{i_{А,В}} = w^*_{i_{А,В}}$.

14.3.2 За результат измерения массовой доли компонентов и фракций пробы НГК, определенной с использованием относительных массовых градуировочных коэффициентов на канале Б, принимают значение, вычисленное по формуле

$$w_{i_Б} = \frac{w^*_{i_Б}}{\sum w^*_{i_Б}} \left(100 - \sum w^*_{i_{А,В}}\right), \qquad (14.3)$$

где $w^*_{i_Б}$ — промежуточное (ненормализованное) значение массовой доли i-го углеводорода или углеводородной фракции пробы НГК, измеренное на канале Б, %;

$\sum w^*_{i_{А,В}}$ — сумма промежуточных (ненормализованных) значений массовой доли компонентов, определенной на каналах А и В с использованием абсолютных массовых градуировочных коэффициентов, %.

14.4 Установление молярных масс компонентов и фракций нестабильного газового конденсата

14.4.1 Состав нестабильного газового конденсата в единицах массовой доли w_i можно установить вычислением по формуле (7.1).

14.4.2 Молярную массу индивидуальных компонентов устанавливают с использованием справочных данных. Молярные массы алканов приведены в таблице В.1 (приложение В), серосодержащих соединений — в таблице В.2 (приложение В).

14.4.3 Молярную массу фракции углеводородов устанавливают методом интерполяции по зависимости температуры кипения н-алкана от его молярной массы для значения средней температуры кипения фракции. Среднюю температуру кипения фракции углеводородов устанавливают в соответствии с 12.5.4.9.

14.4.4 Молярную массу фракции $C_{12+высшие}$ вычисляют по формуле

$$M_{C_{12+высшие}} = \frac{\sum (x_i M_i)}{\sum x_i}, \qquad (14.4)$$

где x_i — молярная доля i-й фракции, входящей в состав фракции $C_{12+высшие}$, установленная при определении полного компонентно-фракционного состава нестабильного газового конденсата, %;

M_i — молярная масса i-й фракции углеводородов, г/моль.

14.4.5 Допускается молярные массы фракций, в том числе фракции $C_{12+высшие}$, принимать как условно-постоянные величины на определенный промежуток времени для данного источника нестабильного газового конденсата (газоконденсатной смеси).

15 Оформление результатов измерений

15.1 Результат измерения молярной доли компонентов и фракций в анализируемой пробе нестабильного газового конденсата записывают в виде

$$x_i \pm U(x_i)\ \%, \qquad (15.1)$$

где x_i — молярная доля i-го компонента или фракции в пробе НГК, %;

$U(x_i)$ — абсолютная расширенная неопределенность значения молярной доли i-го компонента или фракции в пробе НГК при коэффициенте охвата $k = 2$, вычисляемая по формуле (13.4) при использовании абсолютных молярных градуировочных коэффициентов или по формуле (13.13) при использовании относительных молярных градуировочных коэффициентов.

15.2 Результат измерений массовой доли компонентов и фракций в анализируемой пробе нестабильного газового конденсата записывают в виде

$$w_i \pm U(w_i)\ \%, \qquad (15.2)$$

где w_i — массовая доля i-го компонента или фракции в пробе НГК, %;

$U(w_i)$ — абсолютная расширенная неопределенность значения массовой доли i-го компонента или фракции в пробе НГК при коэффициенте охвата $k = 2$, вычисляемая по формуле (13.7) при использовании абсолютных массовых градуировочных коэффициентов или по формуле (13.14) при использовании относительных массовых градуировочных коэффициентов.

15.3 Результат определения молярной (массовой) доли компонентов и фракций НГК округляют в соответствии с числовым разрядом значащей цифры расширенной неопределенности.

Округление проводят следующим образом.

Сначала проводят округление вычисленного значения абсолютной расширенной неопределенности $U(x_i)$ или $U(w_i)$, при этом сохраняют:

- две цифры, если первая значащая цифра равна 1 или 2;
- одну цифру, если первая значащая цифра равна 3 и более.

Затем проводят округление результата. Результат определения должен оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение его абсолютной неопределенности $U(x_i)$ или $U(w_i)$.

Пример — Запись результата определения молярной (массовой) доли компонентов и фракций нестабильного газового конденсата:

(0,71 ± 0,11) % — верная запись;

(0,71 ± 0,112) % — неверная запись;

(0,705 ± 0,11) % — неверная запись;

(0,7055 ± 0,11) % — неверная запись;

(0,7255 ± 0,112) % — неверная запись.

Примечание — Допускается не округлять результат определений.

15.4 Если полученное значение молярной (массовой) доли компонента или фракции в пробе нестабильного газового конденсата менее нижней границы диапазона измерений, обозначенного в таблице 1, то результат измерений записывают в виде «менее» и указывают нижнюю границу диапазона измерений, например «менее 0,01 %».

Пример — Менее 0,01 %, или < 0,01 %.

15.5 Полученные результаты оформляют в виде протокола, форма которого принята на предприятии (в лаборатории). Пример оформления результатов определения компонентно-фракционного состава нестабильного газового конденсата приведен в таблицах Е.1, Е.2 (приложение Е).

15.6 При вычислениях состава газоконденсатной смеси по ГОСТ Р 57851.4, а также в учетных, аналитических, плановых и проектных расчетах используют неокругленные значения молярной (массовой) доли компонентов и фракций нестабильного газового конденсата.

16 Контроль точности результатов измерений

16.1 При ежедневных измерениях проверку градуировочных коэффициентов проводят периодически, но не реже одного раза в 10 дней, при периодических измерениях — перед проведением анализа.

При подтверждении стабильности рабочих характеристик хроматографа уполномоченным лицом может быть принято решение об изменении периодичности проверки стабильности градуировочных коэффициентов и проведении ее в соответствии с планом внутрилабораторного контроля, но не реже одного раза в месяц.

Проверку стабильности градуировочных коэффициентов проводят с использованием контрольных карт одним из способов, изложенных в ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Целесообразно следить за характером изменения значений градуировочных коэффициентов, вычисленных при градуировке хроматографов и при проверке стабильности градуировочных коэффициентов. Настораживающим фактором является монотонное возрастание или убывание значения коэффициента, а также отличие полученного значения от установленного при первичной градуировке более чем на 30 %.

16.2 Проверку приемлемости значений градуировочных коэффициентов проводят при градуировке хроматографов по 12.5.3.4, 12.5.3.5, 12.5.4.5, 12.5.4.6, 12.5.4.7, 12.5.6.4.

16.3 Проверку приемлемости результатов измерений молярной или массовой доли компонентов для лабораторных хроматографов проводят при каждом анализе проб нестабильного газового конденсата по 13.3.2, 13.4.2, 13.5.2, 13.6.3.

Проверку приемлемости результатов измерений для потоковых хроматографов не проводят.

16.4 Периодический контроль точности результатов измерений молярной или массовой доли компонентов и фракций НГК проводят в соответствии с планом внутрилабораторного контроля с использованием контрольной пробы.

В качестве контрольной пробы применяют градуировочные смеси — стандартные образцы состава нестабильного газового конденсата, близкого по составу к анализируемой пробе НГК. Требования к метрологическим характеристикам градуировочных смесей приведены в приложении А.

Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия

$$\begin{aligned} \left|x_i - x_i^{\text{ГСО}}\right| &\le U(x_i); \\ \left|w_i - w_i^{\text{ГСО}}\right| &\le U(w_i), \end{aligned} \qquad (16.1)$$

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

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

$U(x_i)$ — абсолютная расширенная неопределенность значения молярной доли i-го компонента или фракции в пробе НГК при коэффициенте охвата $k = 2$, вычисляемая по формуле (13.4) при использовании абсолютных молярных градуировочных коэффициентов или (13.13) при использовании относительных молярных градуировочных коэффициентов, для соответствующего значения молярной доли, указанного в паспорте на контрольный образец (ГСО), %;

w_i — среднеарифметическое значение массовой доли i-го компонента контрольной пробы, измеренное по методике, %;

$w_i^{\text{ГСО}}$ — значение массовой доли i-го компонента контрольной пробы, указанное в паспорте на контрольный образец (ГСО), %;

$U(w_i)$ — абсолютная расширенная неопределенность значения массовой доли i-го компонента или фракции в пробе НГК при коэффициенте охвата $k = 2$, вычисляемая по формуле (13.7) при использовании абсолютных массовых градуировочных коэффициентов или (13.14) при использовании относительных массовых градуировочных коэффициентов, для соответствующего значения массовой доли, указанного в паспорте на контрольный образец (ГСО), %.

Приложение А
(обязательное)

Требования к метрологическим характеристикам стандартных образцов — имитаторов состава нестабильного газового конденсата

Таблица А.1 — Метрологические характеристики стандартных образцов—имитаторов состава нестабильного газового конденсата

Наименование компонента	Диапазон молярной или массовой доли x или w, %	Абсолютная погрешность при P = 0,95, %
Углеводороды C_1—C_{44}	От 0,005 до 0,100 включ.	$0,1x + 0,00026$ $0,1w + 0,00026$
	Св. 0,10 до 1,00 включ.	$0,065x + 0,005$ $0,065w + 0,005$
	Св. 1,0 до 10,0 включ.	$0,025x + 0,045$ $0,025w + 0,045$
	Св. 10 до 25,0 включ.	$0,011x + 0,19$ $0,011w + 0,19$
Азот	От 0,010 до 0,10 включ.	$0,1x + 0,00026$ $0,1w + 0,00026$
	Св. 0,10 до 1,0 включ.	$0,065x + 0,005$ $0,065w + 0,005$
Диоксид углерода	От 0,010 до 0,10 включ.	$0,1x + 0,00026$ $0,1w + 0,00026$
	Св. 0,10 до 1,00 включ.	$0,065x + 0,005$ $0,065w + 0,005$
	Св. 1,0 до 10,0 включ.	$0,025x + 0,045$ $0,025w + 0,045$
	Св. 10,0 до 15,0 включ.	$0,011x + 0,19$ $0,011w + 0,19$
Сероводород	От 0,010 до 0,100 включ.	$0,1x + 0,00026$ $0,1w + 0,00026$
	Св. 0,10 до 1,00 включ.	$0,065x + 0,005$ $0,065w + 0,005$
	Св. 1,0 до 50,0 включ.	$0,025x + 0,045$ $0,025w + 0,045$
Серосодержащие компоненты	От 0,010 до 0,100 включ.	$0,1x + 0,00026$ $0,1w + 0,00026$
	Св. 0,100 до 0,250 включ.	$0,065x + 0,005$ $0,065w + 0,005$
Метанол	От 0,002 до 0,100 включ.	$0,1x + 0,00026$ $0,1w + 0,00026$
	Св. 0,10 до 1,00 включ.	$0,065x + 0,005$ $0,065w + 0,005$
	Св. 1,0 до 1,5 включ.	$0,025x + 0,045$ $0,025w + 0,045$

Примечания

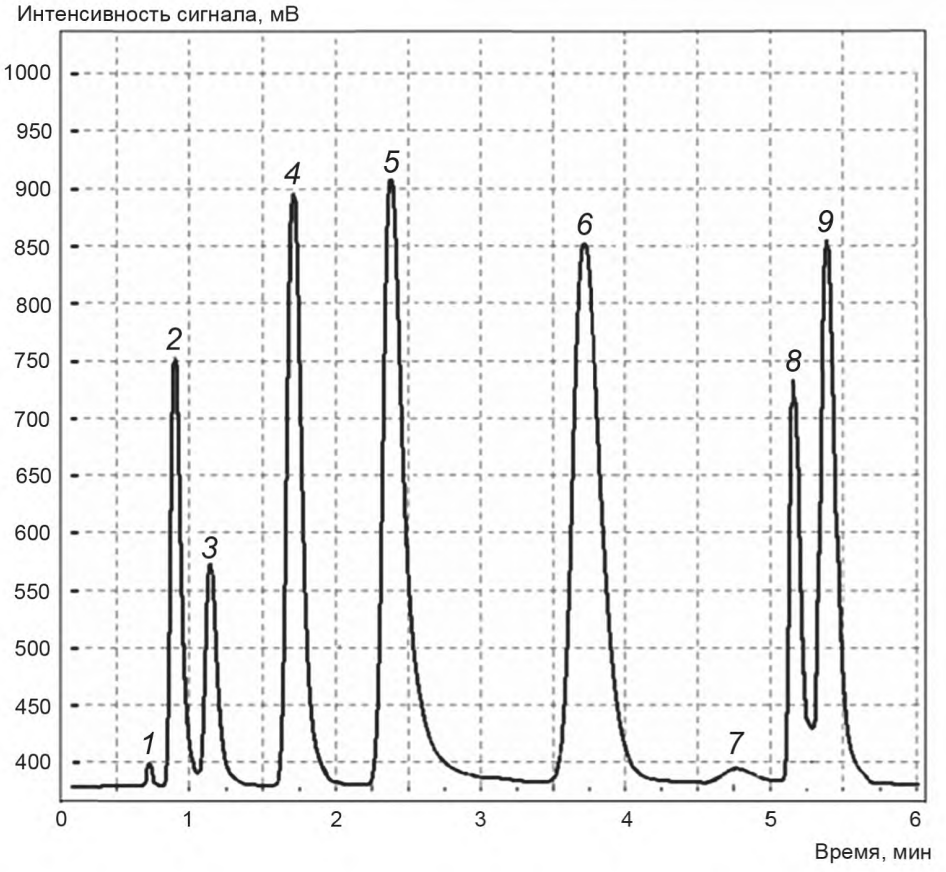
1 Допускается для углеводородов от C_{10} до C_{44} использовать градуировочную смесь состава нестабильного газового конденсата, содержащую следующие *н*-алканы: $C_{10}H_{22}$, $C_{12}H_{26}$, $C_{14}H_{30}$, $C_{16}H_{34}$, $C_{18}H_{38}$, $C_{20}H_{42}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{28}H_{58}$, $C_{32}H_{66}$, $C_{36}H_{74}$, $C_{40}H_{82}$, $C_{44}H_{90}$.

2 При использовании хроматографа с краном обратной продувки и регистрации площадей пиков тяжелых углеводородов в виде суммарного пика $C_{12+высшие}$ в состав градуировочной смеси должны входить углеводородные компоненты от C_1 до *н*-$C_{12}H_{26}$.

Приложение Б
(справочное)

Примеры хроматограмм нестабильного газового конденсата

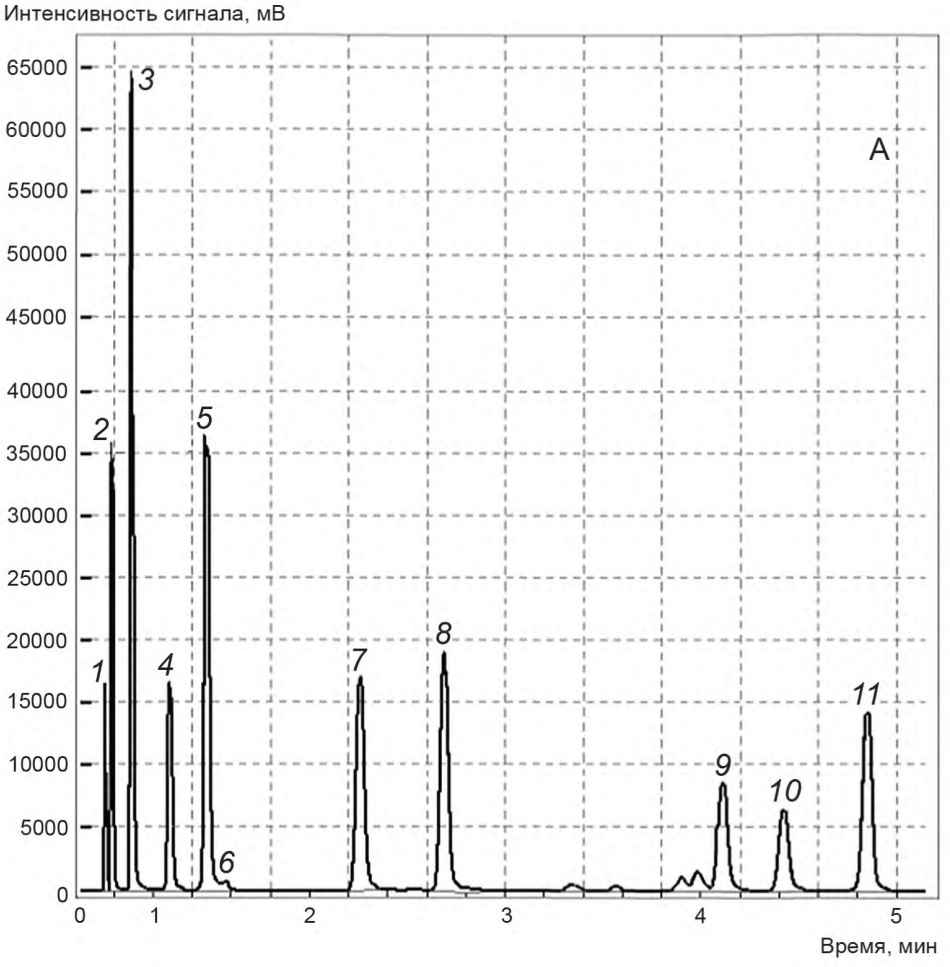
Б.1 Хроматограмма разделения азота, диоксида углерода, углеводородов C_1—*н*-C_4, сероводорода и метанола в пробе нестабильного газового конденсата на лабораторном хроматографе приведена на рисунке Б.1.



1 — азот; *2* — метан; *3* — диоксид углерода; *4* — этан; *5* — сероводород; *6* — пропан; *7* — метанол; *8* — изобутан; *9* — *н*-бутан

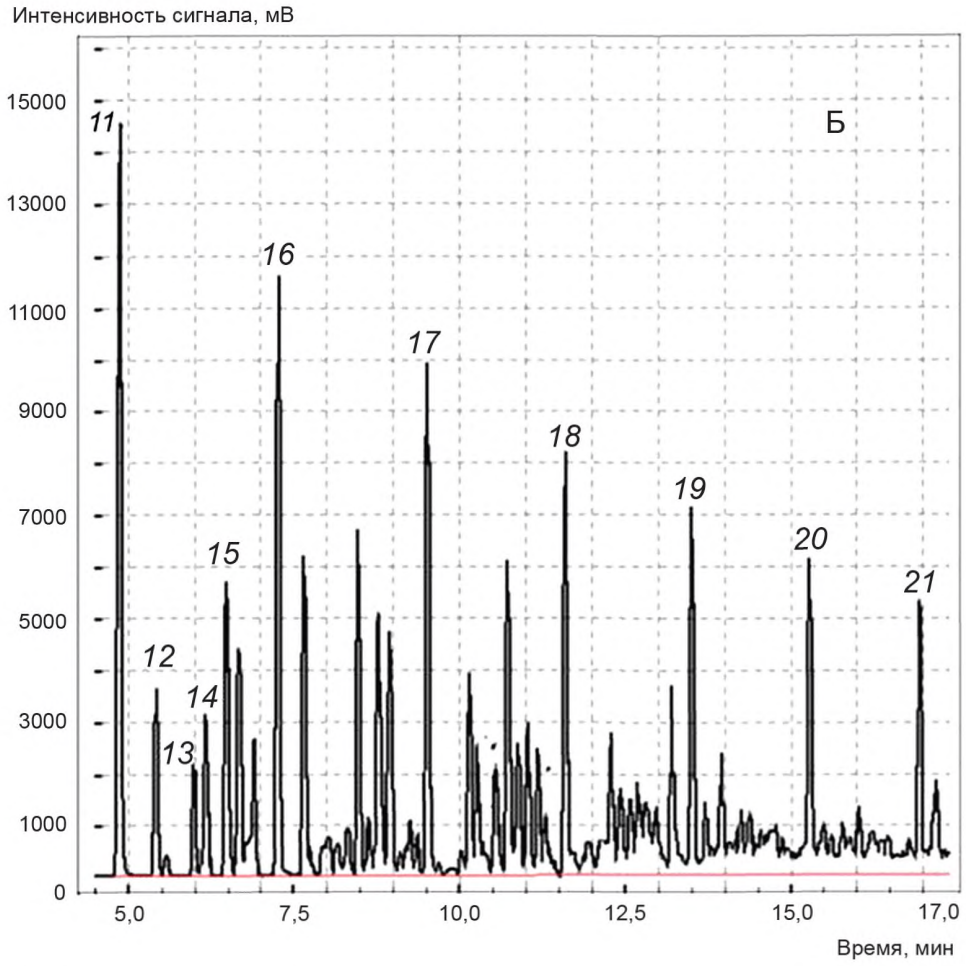
Рисунок Б.1 — Хроматограмма нестабильного газового конденсата (канал А), полученная на насадочной колонке (Porapak Q) при изотермическом режиме с детектированием на ДТП (условия хроматографического разделения приведены в таблице 4 настоящего стандарта)

Б.2 Хроматограмма нестабильного газового конденсата, полученная на канале Б на лабораторном хроматографе (условно разделена на фрагменты А, Б, В, Г), приведена на рисунках Б.2—Б.5.



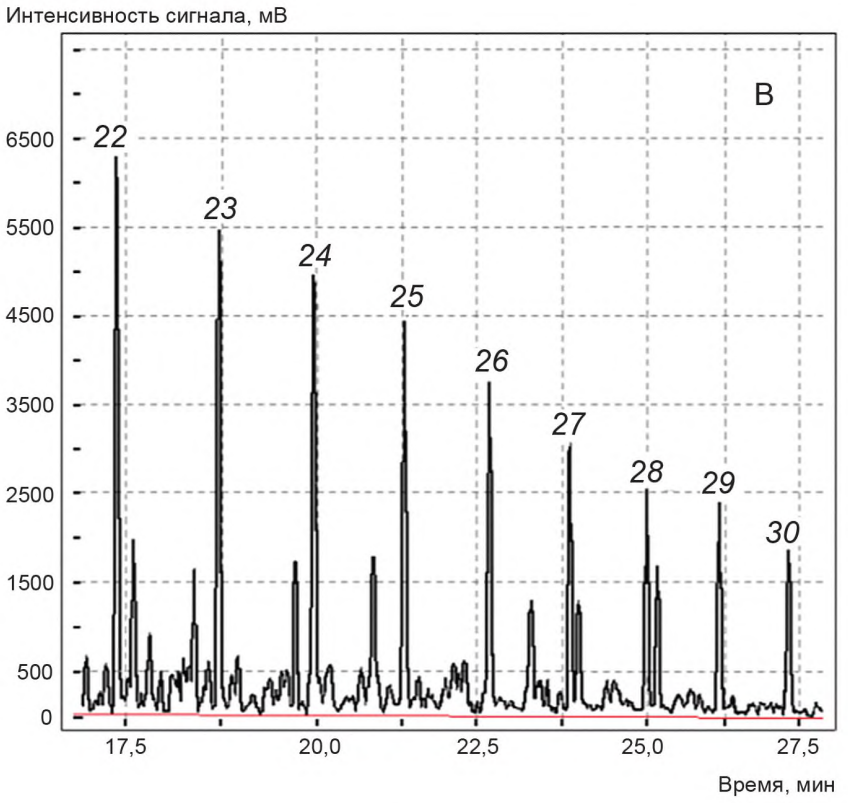
1 — метан; *2* — этан; *3* — пропан; *4* — изобутан; *5* — бутан; *6* — неопентан; *7* — изопентан; *8* — пентан; *9* — циклопентан; *10* — 3-метилпентан; *11* — *н*-C_6H_{14}

Рисунок Б.2 — Хроматограмма нестабильного газового конденсата (канал Б), полученная на капиллярной колонке в режиме программирования температуры с детектированием на ПИД (условия хроматографического разделения приведены в таблице 5 настоящего стандарта) (фрагмент А)



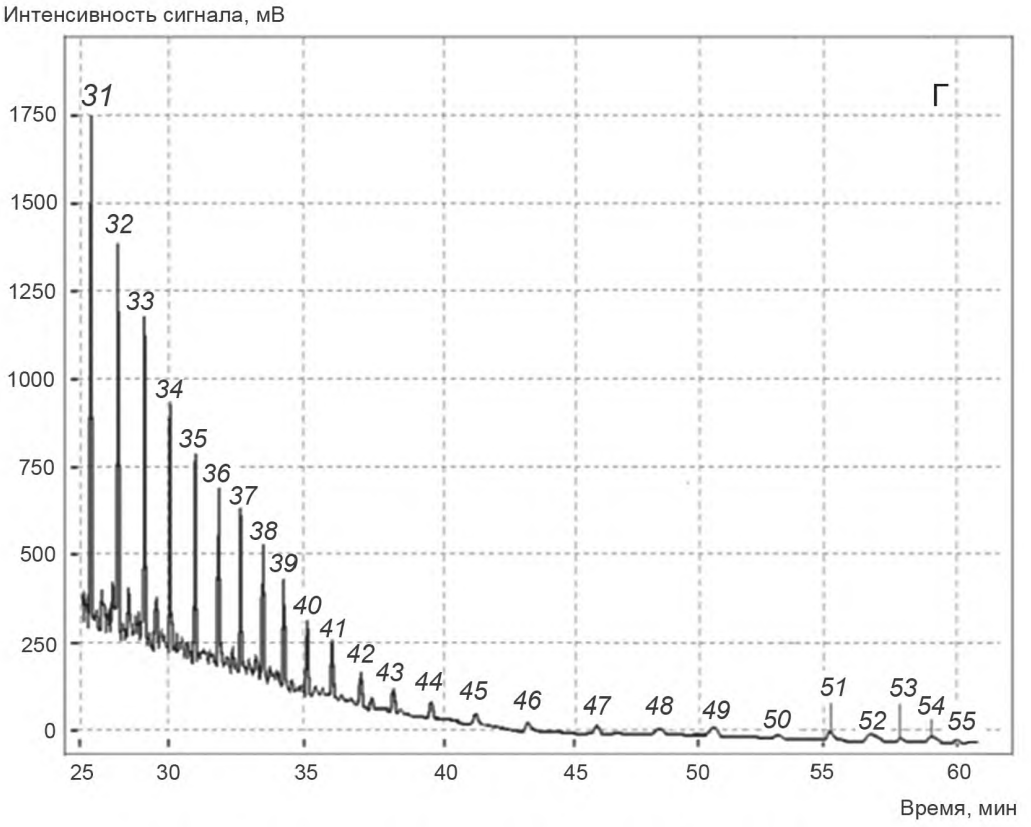
11 — *н*-C_6H_{14}; *12* — метилциклопентан; *13* — бензол; *14* — циклогексан; *15* — изогептан; *16* — *н*-C_7H_{16}; *17* — *н*-C_8H_{18}; *18* — *н*-C_9H_{20}; *19* — *н*-$C_{10}H_{22}$; *20* — *н*-$C_{11}H_{24}$; *21* — *н*-$C_{12}H_{26}$

Рисунок Б.3 — Хроматограмма нестабильного газового конденсата (канал Б), полученная на капиллярной колонке в режиме программирования температуры с детектированием на ПИД (условия хроматографического разделения приведены в таблице 5 настоящего стандарта) (фрагмент Б)



22 — *н*-C_{12}; *23* — *н*-C_{13}; *24* — *н*-C_{14}; *25* — *н*-C_{15}; *26* — *н*-C_{16}; *27* — *н*-C_{17}; *28* — *н*-C_{18}; *29* — *н*-C_{19}; *30* — *н*-C_{20}

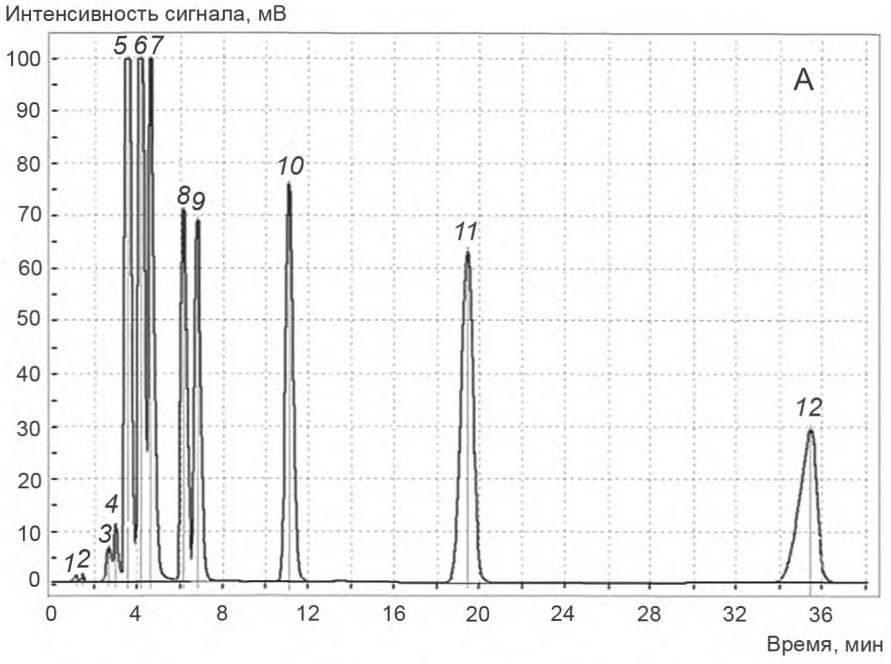
Рисунок Б.4 — Хроматограмма нестабильного газового конденсата (канал Б), полученная на капиллярной колонке в режиме программирования температуры с детектированием на ПИД (условия хроматографического разделения приведены в таблице 5 настоящего стандарта) (фрагмент В)



31 — *н*-C_{20}; *32* — *н*-C_{21}; *33* — *н*-C_{22}; *34* — *н*-C_{23}; *35* — *н*-C_{24}; *36* — *н*-C_{25}; *37* — *н*-C_{26}; *38* — *н*-C_{27}; *39* — *н*-C_{28}; *40* — *н*-C_{29}; *41* — *н*-C_{30}; *42* — *н*-C_{31}; *43* — *н*-C_{32}; *44* — *н*-C_{33}; *45* — *н*-C_{34}; *46* — *н*-C_{35}; *47* — *н*-C_{36}; *48* — *н*-C_{37}; *49* — *н*-C_{38}; *50* — *н*-C_{39}; *51* — *н*-C_{40}; *52* — *н*-C_{41}; *53* — *н*-C_{42}; *54* — *н*-C_{43}; *55* — *н*-C_{44}

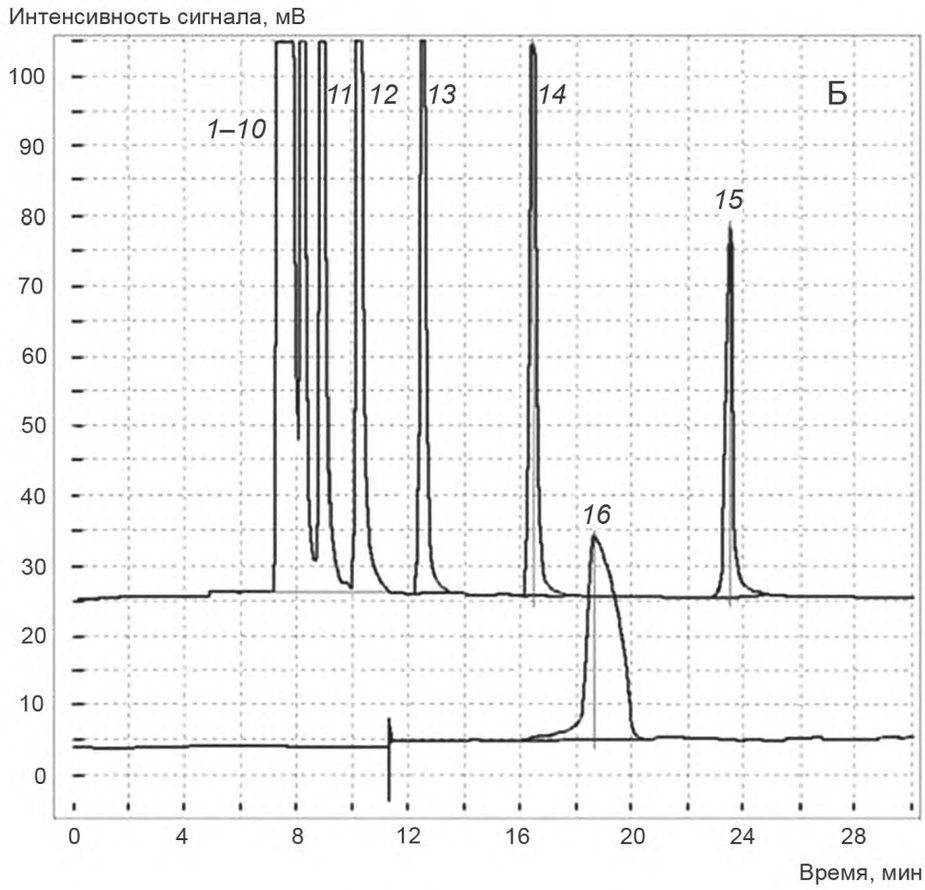
Рисунок Б.5 — Хроматограмма нестабильного газового конденсата (канал Б), полученная на капиллярной колонке в режиме программирования температуры с детектированием на ПИД (условия хроматографического разделения приведены в таблице 5 настоящего стандарта) (фрагмент Г)

Б.3 Хроматограмма нестабильного газового конденсата, полученная на потоковом хроматографе (условно разделена на фрагменты А и Б), приведена на рисунках Б.6, Б.7.



1 — азот; *2* — диоксид углерода; *3* — метан; *4* — этан; *5* — пропан; *6* — изобутан; *7* — бутан; *8* — изопентан; *9* — пентан; *10* — *н*-C_6H_{14}; *11* — *н*-C_7H_{16}; *12* — *н*-C_8H_{18}

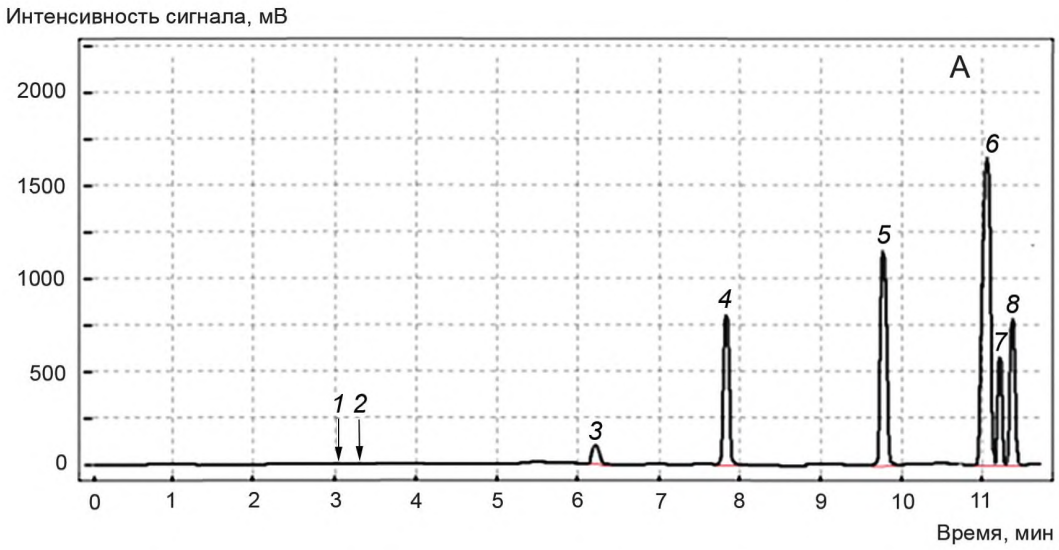
Рисунок Б.6 — Хроматограмма нестабильного газового конденсата, полученная на потоковом хроматографе на микронасадочной колонке в изотермическом режиме (150 °С) с детектироввание на ДТП (фрагмент А)



1—11 — группа компонентов, представленных на фрагменте А (азот, диоксид углерода, метан, этан, пропан, изобутан, бутан, изопентан, пентан, *н*-C_6H_{14}, *н*-C_7H_{16}); *12* — *н*-C_8H_{18}; *13* — *н*-C_9H_{20}; *14* — *н*-$C_{10}H_{22}$; *15* — *н*-$C_{11}H_{24}$; *16* — суммарный пик углеводородов $C_{12+высшие}$

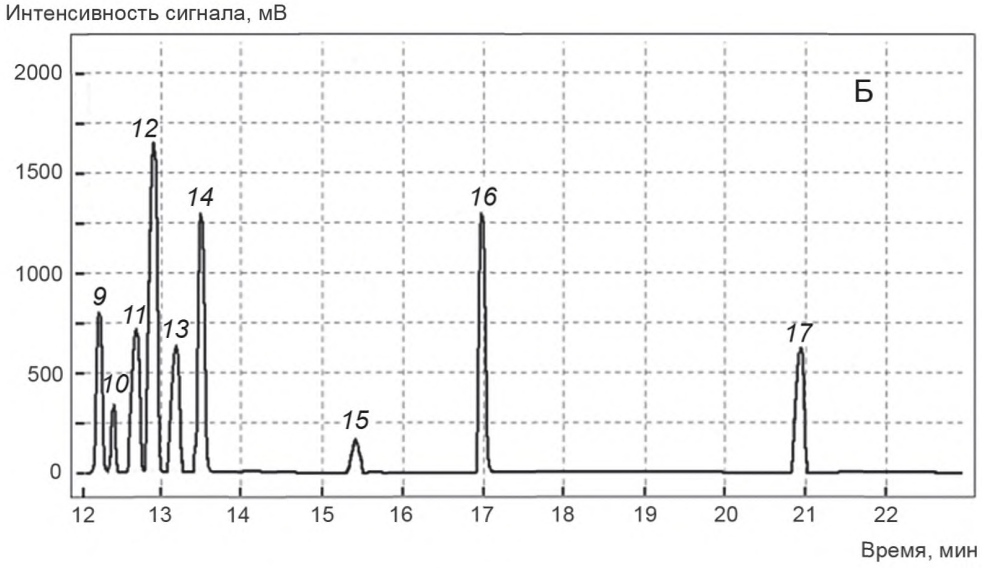
Рисунок Б.7 — Хроматограмма нестабильного газового конденсата, полученная на потоковом хроматографе на капиллярной колонке в изотермическом режиме (150 °С) с детектированием на ДТП (фрагмент Б)

Б.4 Хроматограмма серосодержащих соединений нестабильного газового конденсата (канал В), полученная на лабораторном хроматографе (условно разделена на фрагменты А и Б), приведена на рисунках Б.8, Б.9.



1 — карбонилсульфид; *2* — сероводород; *3* — дисульфид углерода; *4* — метилмеркаптан; *5* — этилмеркаптан; *6* — диметилсульфид; *7* — изопропилмеркаптан; *8* — *н*-пропилмеркаптан

Рисунок Б.8 — Хроматограмма серосодержащих соединений нестабильного газового конденсата (канал В), полученная на капиллярной колонке в режиме программирования температуры с детектированием на ПФД (при условиях, приведенных в таблице 6 настоящего стандарта) (фрагмент А)



9 — 2-метил-2-пропилмеркаптан; *10* — 2-метил-1-пропилмеркаптан; *11* — 1-метил-1-пропилмеркаптан; *12* — метилэтилсульфид; *13* — *н*-бутилмеркаптан; *14* — диметилдисульфид; *15* — диэтилсульфид; *16* — тетрагидротиофен; *17* — диэтилдисульфид

Рисунок Б.9 — Хроматограмма серосодержащих соединений нестабильного газового конденсата (канал В), полученная на капиллярной колонке в режиме программирования температуры с детектированием на ПФД (при условиях, приведенных в таблице 6 настоящего стандарта) (фрагмент Б)

Приложение В
(справочное)

Физико-химические характеристики алканов

Таблица В.1 — Температуры кипения и молярные массы алканов

Наименование компонента	Температура кипения, °С	Молярная масса, г/моль
Метан	–162	16,043
Этан	–89	30,070
Пропан	–42	44,097
Изобутан	–12	58,124
Бутан	0	58,124
Изопентан	28	72,151
Пентан	36	72,151
н-C_6H_{14}	69	86,178
н-C_7H_{16}	98	100,205
н-C_8H_{18}	126	114,232
н-C_9H_{20}	151	128,259
н-$C_{10}H_{22}$	174	142,286
н-$C_{11}H_{24}$	195,9	156,313
н-$C_{12}H_{26}$	216,3	170,340
н-$C_{13}H_{28}$	235,4	184,367
н-$C_{14}H_{30}$	253,5	198,394
н-$C_{15}H_{32}$	270,7	212,421
н-$C_{16}H_{34}$	286,9	226,448
н-$C_{17}H_{36}$	302,5	240,475
н-$C_{18}H_{38}$	317,3	254,502
н-$C_{19}H_{40}$	331,4	268,529
н-$C_{20}H_{42}$	345,0	282,556
н-$C_{21}H_{44}$	358,1	296,583
н-$C_{22}H_{46}$	370,7	310,610
н-$C_{23}H_{48}$	382,7	324,637
н-$C_{24}H_{50}$	394,4	338,664
н-$C_{25}H_{52}$	405,7	352,691
н-$C_{26}H_{54}$	416,6	366,718
н-$C_{27}H_{56}$	427,1	380,745
н-$C_{28}H_{58}$	437,4	394,772
н-$C_{29}H_{60}$	447,3	408,799
н-$C_{30}H_{62}$	456,9	422,826

Окончание таблицы В.1

Наименование компонента	Температура кипения, °С	Молярная масса, г/моль
н-$C_{31}H_{64}$	466,3	436,853
н-$C_{32}H_{66}$	475,4	450,880
н-$C_{33}H_{68}$	484,2	464,907
н-$C_{34}H_{70}$	492,8	478,934
н-$C_{35}H_{72}$	501,2	492,961
н-$C_{36}H_{74}$	509,4	506,988
н-$C_{37}H_{76}$	517,4	521,015
н-$C_{38}H_{78}$	525,2	535,042
н-$C_{39}H_{80}$	532,8	549,069
н-$C_{40}H_{82}$	540,3	563,096
н-$C_{41}H_{84}$	547,6	577,123
н-$C_{42}H_{86}$	554,7	591,150
н-$C_{43}H_{88}$	561,7	605,177
н-$C_{44}H_{90}$	568,6	619,204

Таблица В.2 — Температуры кипения и молярные массы серосодержащих соединений

Наименование компонента	Температура кипения, °С	Молярная масса, г/моль
Сероводород (H_2S)	–60,3	34,082
Карбонилсульфид (сероокись углерода, COS)	–50,2	60,076
Дисульфид углерода (сероуглерод, CS_2)	46,2	76,143
Метилмеркаптан (метилтиол, CH_3SH)	5,9	48,109
Этилмеркаптан (этилтиол, C_2H_5SH)	34,7	62,136
Диметилсульфид (C_2H_6S)	37,3	62,136
Изопропилмеркаптан (2-пропилтиол, 2-пропилмеркаптан, i-C_3H_7SH)	52,5	76,123
н-пропилмеркаптан (1-пропилтиол, 1-пропилмеркаптан, C_3H_7SH)	67,6	76,123
Метилэтилсульфид (C_3H_8S)	66—67	76,123
2-метил-2-пропилмеркаптан (2-метил-2-пропилтиол, *трет*-C_4H_9SH)	64,2	90,190
2-метил-1-пропилмеркаптан (2-метил-1-пропилтиол, изобутилмеркаптан, i-C_4H_9SH)	88,7	90,190
1-метил-1-пропилмеркаптан (2-бутилмеркаптан, 2-бутилтиол, *втор*-C_4H_9SH)	84,9	90,190
н-бутилмеркаптан (1-бутилтиол, 1-бутилмеркаптан, C_4H_9SH)	98,4	90,190
Диэтилсульфид ($C_4H_{10}S$)	90—92	90,190
Диметилдисульфид ($C_2H_6S_2$)	109,7	94,202
Тетрагидротиофен (C_4H_8S)	119	88,169
Диэтилдисульфид ($C_4H_9S_2$)	154,1	122,256

Приложение Г
(справочное)

Пример зависимости времени выхода *н*-алканов градуировочной смеси от их температуры кипения

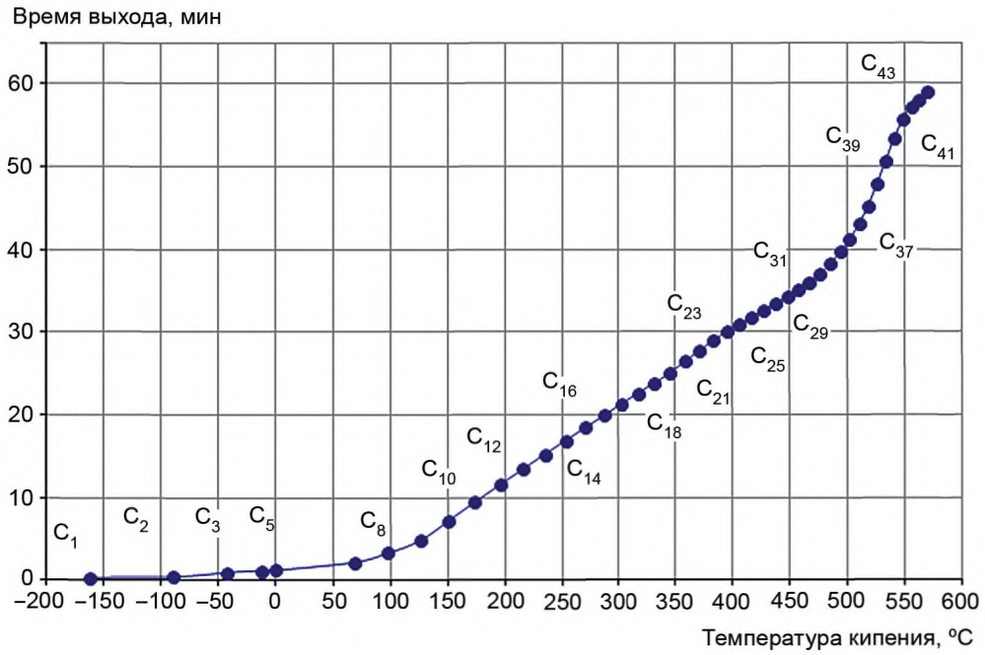


Рисунок Г.1 — Пример графика зависимости времени выхода *н*-алканов C_1—C_{44} градуировочной смеси от их температур кипения

Таблица Г.1 — Пример зависимости времени выхода *н*-алканов C_1—C_{44} градуировочной смеси от их температур кипения

Наименование компонента	Время выхода, мин	Наименование компонента	Время выхода, мин
Метан	0,41	*н*-$C_{22}H_{46}$	27,80
Бутан	0,49	*н*-$C_{23}H_{48}$	29,00
Пропан	1,01	*н*-$C_{24}H_{50}$	30,10
Изобутан	1,25	*н*-$C_{25}H_{52}$	30,99
Бутан	1,29	*н*-$C_{26}H_{54}$	31,84
Изопентан	2,26	*н*-$C_{27}H_{56}$	32,67
Пентан	3,35	*н*-$C_{28}H_{58}$	33,46
н-C_6H_{14}	4,86	*н*-$C_{29}H_{60}$	34,23
н-C_7H_{16}	7,26	*н*-$C_{30}H_{62}$	35,05
н-C_8H_{18}	9,52	*н*-$C_{31}H_{64}$	35,97
н-C_9H_{20}	11,60	*н*-$C_{32}H_{66}$	37,00
н-$C_{10}H_{22}$	13,52	*н*-$C_{33}H_{68}$	38,19
н-$C_{11}H_{24}$	15,29	*н*-$C_{34}H_{70}$	39,67
н-$C_{12}H_{26}$	16,95	*н*-$C_{35}H_{72}$	41,18
н-$C_{13}H_{28}$	18,50	*н*-$C_{36}H_{74}$	43,08

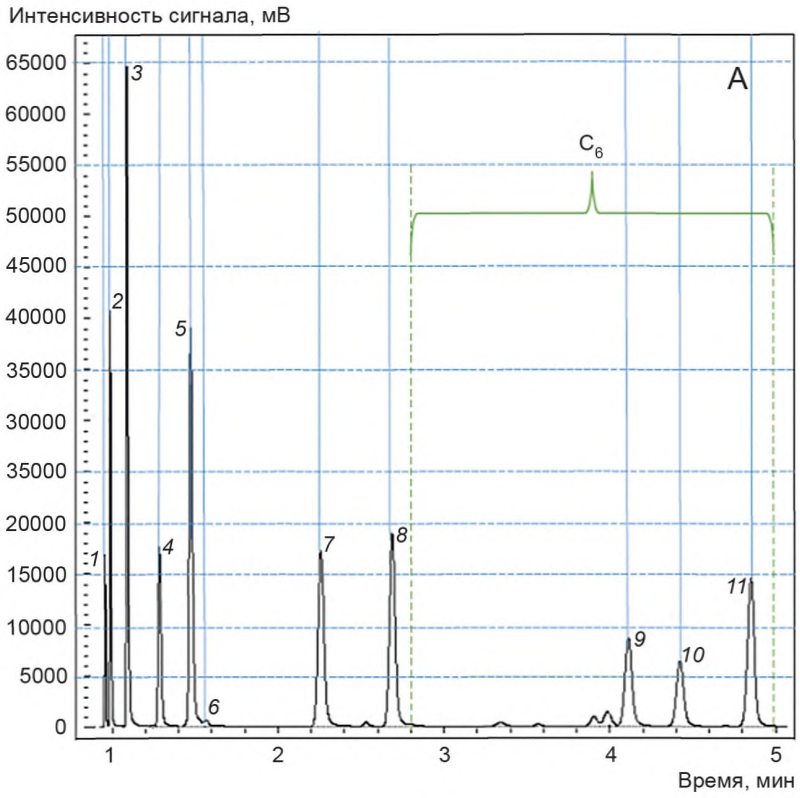
Окончание таблицы Г.1

Наименование компонента	Время выхода, мин	Наименование компонента	Время выхода, мин
н-$C_{14}H_{30}$	19,96	*н*-$C_{37}H_{76}$	45,28
н-$C_{15}H_{32}$	21,34	*н*-$C_{38}H_{78}$	47,96
н-$C_{16}H_{34}$	22,63	*н*-$C_{39}H_{80}$	50,74
н-$C_{17}H_{36}$	23,86	*н*-$C_{40}H_{82}$	53,45
н-$C_{18}H_{38}$	25,03	*н*-$C_{41}H_{84}$	55,63
н-$C_{19}H_{40}$	26,50	*н*-$C_{42}H_{86}$	57,20
н-$C_{20}H_{42}$	0,41	*н*-$C_{43}H_{88}$	58,00
н-$C_{21}H_{44}$	0,49	*н*-$C_{44}H_{90}$	59,00

Приложение Д
(справочное)

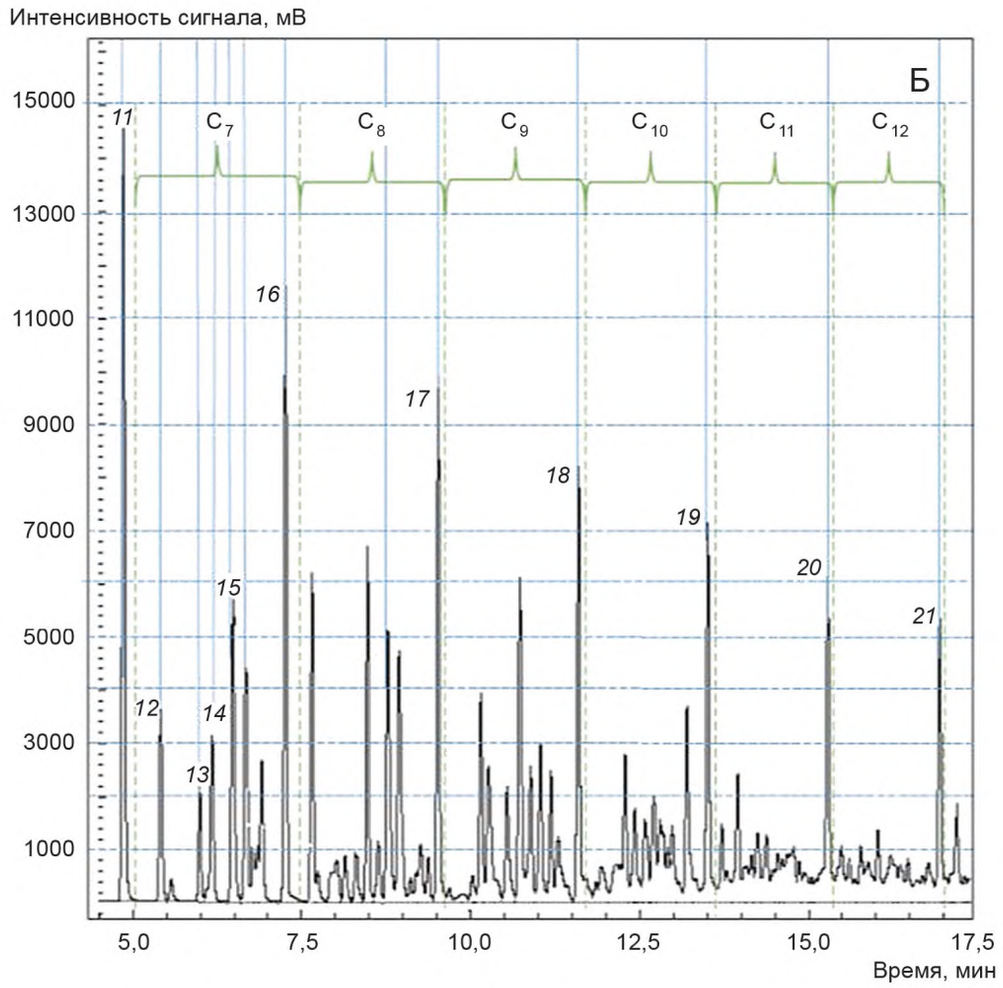
Примеры разметки хроматограмм углеводородов нестабильного газового конденсата на фракции

Д.1 Пример разметки хроматограммы углеводородов нестабильного газового конденсата на фракции, сформированные по числу атомов углерода, приведен на рисунках Д.1, Д.2 (хроматограмма условно разделена на фрагменты А и Б).



1 — метан; *2* — этан; *3* — пропан; *4* — изобутан; *5* — бутан; *6* — неопентан; *7* — изопентан; *8* — пентан; *9* — циклопентан; *10* — 3-метилпентан; *11* — *н*-C_6H_{14}

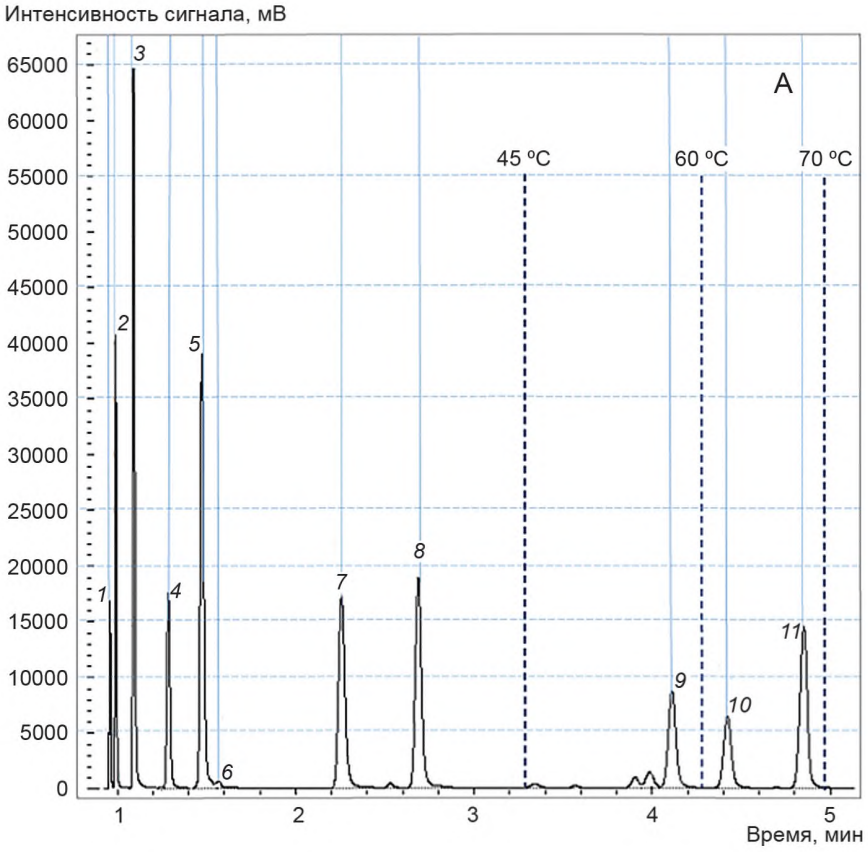
Рисунок Д.1 — Пример разметки хроматограммы углеводородов нестабильного газового конденсата на фракции, сформированные по числу атомов углерода (фрагмент А)



11 — *н*-C_6H_{14}; *12* — метилциклопентан; *13* — бензол; *14* — циклогексан; *15* — изогептан; *16* — *н*-C_7H_{16}; *17* — *н*-C_8H_{18}; *18* — *н*-C_9H_{20}; *19* — *н*-$C_{10}H_{22}$; *20* — *н*-$C_{11}H_{24}$; *21* — *н*-$C_{12}H_{26}$

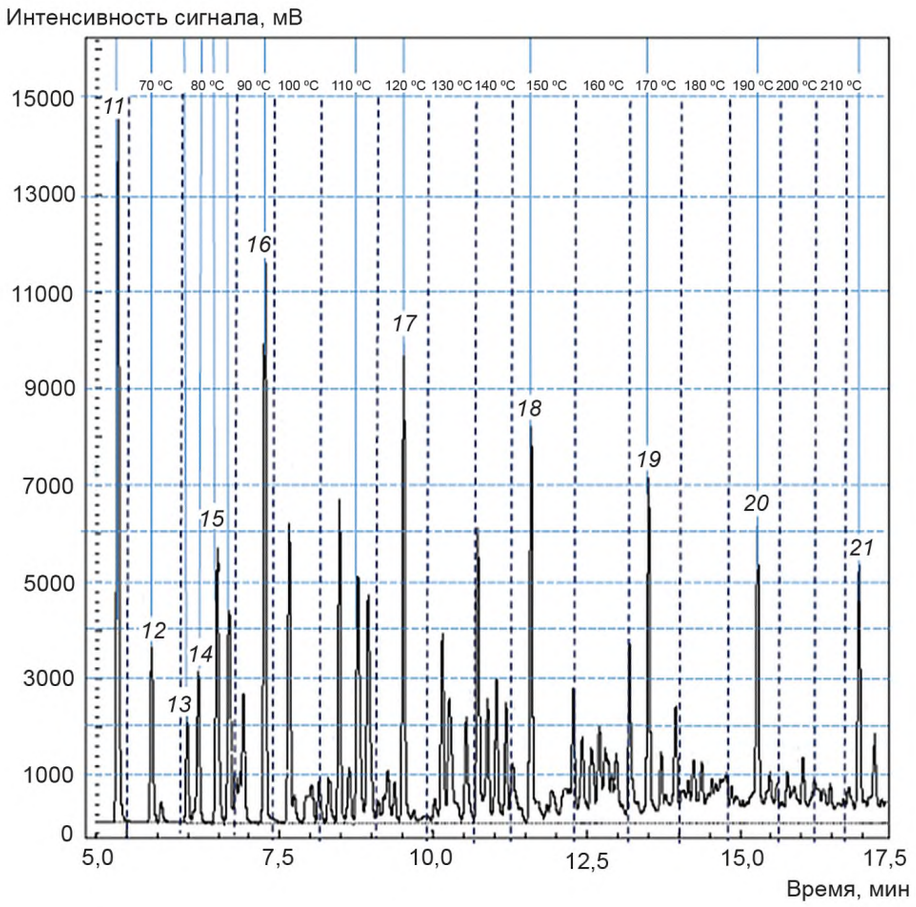
Рисунок Д.2 — Пример разметки хроматограммы углеводородов нестабильного газового конденсата на фракции, сформированные по числу атомов углерода (фрагмент Б)

Д.2 Пример разметки хроматограммы углеводородов нестабильного газового конденсата на фракции, сформированные по температурам кипения, приведен на рисунках Д.3, Д.4 (хроматограмма условно разделена на фрагменты А и Б).



1 — метан; *2* — этан; *3* — пропан; *4* — изобутан; *5* — бутан; *6* — неопентан; *7* — изопентан; *8* — пентан; *9* — циклопентан; *10* — 3-метилпентан; *11* — *н*-C_6H_{14}

Рисунок Д.3 — Пример разметки хроматограммы углеводородов нестабильного газового конденсата на фракции, сформированные по температурам кипения (фрагмент А)



11 — *н*-C_6H_{14}; *12* — метилциклопентан; *13* — бензол; *14* — циклогексан; *15* — изогептан; *16* — *н*-C_7H_{16}; *17* — *н*-C_8H_{18}; *18* — *н*-C_9H_{20}; *19* — *н*-$C_{10}H_{22}$; *20* — *н*-$C_{11}H_{24}$; *21* — *н*-$C_{12}H_{26}$

Рисунок Д.4 — Пример разметки хроматограммы углеводородов нестабильного газового конденсата на фракции, сформированные по температурам кипения (фрагмент Б)

Приложение Е
(справочное)

Пример представления результатов определения компонентно-фракционного состава нестабильного газового конденсата

Таблица Е.1 — Пример представления компонентно-фракционного состава нестабильного газового конденсата, при котором фракции углеводородов сформированы по числу атомов углерода

Наименование компонента, фракции (по числу атомов углерода)	Молярная масса, г/моль	Содержание компонентов, фракций	
		в единицах молярной доли, %	в единицах массовой доли, %
Метан	16,0	4,8 ± 0,8	0,92 ± 0,19
Этан	30,1	5,0 ± 0,9	1,8 ± 0,3
Пропан	44,1	4,1 ± 0,7	2,2 ± 0,4
Изобутан	58,1	3,0 ± 0,6	2,1 ± 0,4
Бутан	58,1	6,2 ± 1,1	4,3 ± 0,8
Неопентан	72,2	Менее 0,005	Менее 0,005
Изопентан	72,2	5,2 ± 0,9	4,5 ± 0,8
Пентан	72,2	7,1 ± 1,2	6,18 ± 1,04
Фракция C_6	79,2	15,1 ± 2,0	14,3 ± 2,0
Фракция C_7	93,2	19,6 ± 2,4	21,9 ± 2,5
Фракция C_8	107,2	16,5 ± 2,2	21,3 ± 2,5
Фракция C_9	121,2	7,7 ± 1,2	11,2 ± 1,6
Фракция C_{10}	135,3	3,0 ± 0,6	4,9 ± 0,9
Фракция C_{11}	149,3	0,88 ± 0,19	1,6 ± 0,3
Фракция C_{12}	163,3	0,32 ± 0,09	0,63 ± 0,15
Фракция C_{13}	177,4	0,14 ± 0,04	0,30 ± 0,08
Фракция C_{14}	191,4	0,078 ± 0,023	0,18 ± 0,05
Фракция C_{15}	205,4	0,055 ± 0,016	0,14 ± 0,04
Фракция C_{16}	219,4	0,044 ± 0,013	0,12 ± 0,03
Фракция C_{17}	233,5	0,031 ± 0,009	0,087 ± 0,026
Фракция C_{18}	247,5	0,030 ± 0,009	0,089 ± 0,027
Фракция C_{19}	261,5	0,022 ± 0,006	0,068 ± 0,020
Фракция C_{20}	275,5	0,021 ± 0,006	0,069 ± 0,021
Фракция C_{21}	289,6	0,018 ± 0,005	0,062 ± 0,019
Фракция C_{22}	303,6	0,015 ± 0,005	0,056 ± 0,017
Фракция C_{23}	317,6	0,013 ± 0,004	0,050 ± 0,015
Фракция C_{24}	331,7	0,011 ± 0,003	0,045 ± 0,014
Фракция C_{25}	345,7	Менее 0,01	0,041 ± 0,012
Фракция C_{26}	359,7	Менее 0,01	0,036 ± 0,011
Фракция C_{39}	373,7	Менее 0,01	Менее 0,01
Фракция C_{40}	387,8	Менее 0,01	Менее 0,01

Окончание таблицы Е.1

Наименование компонента, фракции (по числу атомов углерода)	Молярная масса, г/моль	Содержание компонентов, фракций	
		в единицах молярной доли, %	в единицах массовой доли, %
Фракция C_{41}	401,8	Менее 0,01	Менее 0,01
Фракция C_{42}	415,8	Менее 0,01	Менее 0,01
Фракция C_{43}	429,8	Менее 0,01	Менее 0,01
Фракция C_{44}	443,9	Менее 0,01	Менее 0,01
Азот	28,0	Менее 0,01	Менее 0,01
Диоксид углерода	44,0	0,12 ± 0,03	0,063 ± 0,019
Сероводород	34,1	0,47 ± 0,12	0,19 ± 0,05
Карбонилсульфид	60,1	Менее 0,01	Менее 0,01
Метилмеркаптан	48,1	0,078 ± 0,024	0,045 ± 0,013
Этилмеркаптан	62,1	0,35 ± 0,09	0,26 ± 0,07
Диметилсульфид	62,1	0,031 ± 0,009	0,023 ± 0,007
Молярная масса НГК	**84,01**		

Таблица Е.2 — Пример представления компонентно-фракционного состава нестабильного газового конденсата, при котором фракции углеводородов сформированы по диапазонам температур кипения

Наименование компонента, фракции (по диапазонам температур кипения)	Молярная масса, г/моль	Содержание компонентов, фракций	
		в единицах молярной доли, %	в единицах массовой доли, %
Метан	16,0	4,8 ± 0,9	0,92 ± 0,19
Этан	30,1	5,0 ± 0,9	1,8 ± 0,3
Пропан	44,1	4,2 ± 0,7	2,2 ± 0,4
Изобутан	58,1	3,0 ± 0,6	2,1 ± 0,4
Бутан	58,1	6,3 ± 1,1	4,3 ± 0,8
Неопентан	72,2	Менее 0,005	Менее 0,005
Изопентан	72,2	5,2 ± 0,9	4,5 ± 0,8
Пентан	72,2	7,2 ± 1,2	6,2 ± 1,0
Фракция 45—60	79,2	0,76 ± 0,17	0,71 ± 0,16
Фракция 60—70	84,6	15,5 ± 2,1	15,6 ± 2,1
Фракция 70—80	89,1	1,9 ± 0,4	2,0 ± 0,4
Фракция 80—90	93,9	5,2 ± 0,9	5,9 ± 1,0
Фракция 90—100	98,6	12,3 ± 1,8	14,4 ± 2,0
Фракция 100—110	103,6	4,3 ± 0,8	5,2 ± 0,9
Фракция 110—120	108,7	8,6 ± 1,4	11,1 ± 1,6
Фракция 120—130	113,9	3,4 ± 0,6	4,6 ± 0,8
Фракция 130—140	119,4	4,1 ± 0,7	5,9 ± 1,0
Фракция 140—150	125,0	2,1 ± 0,4	3,1 ± 0,6
Фракция 150—160	130,8	1,7 ± 0,3	2,7 ± 0,5

Продолжение таблицы Е.2

Наименование компонента, фракции (по диапазонам температур кипения)	Молярная масса, г/моль	Содержание компонентов, фракций	
		в единицах молярной доли, %	в единицах массовой доли, %
Фракция 160—170	136,8	1,23 ± 0,24	2,0 ± 0,4
Фракция 170—180	142,9	0,66 ± 0,15	1,12 ± 0,22
Фракция 180—190	149,3	0,35 ± 0,09	0,62 ± 0,15
Фракция 190—200	155,7	0,27 ± 0,07	0,51 ± 0,13
Фракция 200—210	162,6	0,14 ± 0,04	0,27 ± 0,07
Фракция 210—220	169,4	0,12 ± 0,03	0,24 ± 0,07
Фракция 220—230	176,7	0,061 ± 0,018	0,13 ± 0,04
Фракция 230—240	184,1	0,07 ± 0,02	0,15 ± 0,04
Фракция 240—250	191,8	0,034 ± 0,010	0,078 ± 0,023
Фракция 250—260	199,6	0,041 ± 0,012	0,096 ± 0,029
Фракция 260—270	207,8	0,028 ± 0,008	0,068 ± 0,020
Фракция 270—280	216,1	0,029 ± 0,009	0,074 ± 0,022
Фракция 280—290	224,8	0,025 ± 0,008	0,068 ± 0,020
Фракция 290—300	233,7	0,018 ± 0,006	0,051 ± 0,015
Фракция 300—310	242,8	0,021 ± 0,006	0,060 ± 0,018
Фракция 310—320	252,3	0,020 ± 0,006	0,060 ± 0,018
Фракция 320—330	262,2	0,014 ± 0,004	0,045 ± 0,013
Фракция 330—340	272,2	0,016 ± 0,005	0,052 ± 0,015
Фракция 340—350	282,6	0,015 ± 0,004	0,049 ± 0,015
Фракция 350—360	293,3	0,013 ± 0,004	0,047 ± 0,014
Фракция 360—370	304,3	0,012 ± 0,004	0,044 ± 0,013
Фракция 370—380	315,6	0,011 ± 0,003	0,042 ± 0,013
Фракция 380—390	327,4	0,010 ± 0,003	0,040 ± 0,012
Фракция 390—400	339,4	Менее 0,01	0,037 ± 0,011
Фракция 400—410	351,8	Менее 0,01	0,035 ± 0,010
Фракция 410—420	364,7	Менее 0,01	0,032 ± 0,010
Фракция 420—430	377,9	Менее 0,01	0,030 ± 0,009
Фракция 430—440	391,5	Менее 0,01	0,028 ± 0,008
Фракция 440—450	405,5	Менее 0,01	0,025 ± 0,008
Фракция 450—460	420,0	Менее 0,01	0,023 ± 0,007
Фракция 460—470	434,9	Менее 0,01	0,021 ± 0,006
Фракция 470—480	450,3	Менее 0,01	0,018 ± 0,005
Фракция 480—490	466,2	Менее 0,01	0,016 ± 0,005
Фракция 490—500	482,6	Менее 0,01	0,013 ± 0,004
Фракция 500—510	499,5	Менее 0,01	0,011 ± 0,003

Окончание таблицы Е.2

Наименование компонента, фракции (по диапазонам температур кипения)	Молярная масса, г/моль	Содержание компонентов, фракций	
		в единицах молярной доли, %	в единицах массовой доли, %
Фракция 510—520	516,8	Менее 0,01	Менее 0,01
Фракция 520—530	534,7	Менее 0,01	Менее 0,01
Фракция 530—540	553,2	Менее 0,01	Менее 0,01
Азот	28,0	Менее 0,01	Менее 0,01
Диоксид углерода	44,0	0,12 ± 0,03	0,063 ± 0,019
Сероводород	34,1	0,478 ± 0,120	0,19 ± 0,05
Карбонилсульфид	60,1	Менее 0,010	Менее 0,01
Метилмеркаптан	48,1	0,079 ± 0,024	0,045 ± 0,014
Этилмеркаптан	62,1	0,34 ± 0,09	0,26 ± 0,07
Диметилсульфид	62,1	0,031 ± 0,009	0,023 ± 0,007
Молярная масса НГК	**84,11**		

Библиография

[1] ТУ 0272-013-20810646—2014 Стандартные образцы состава газожидкостных и жидких смесей на основе углеводородов. Технические условия

[2] ТУ 3689-018-12908609—2014 Пробоотборники поршневые постоянного давления ПП

[3] ТУ 25-11.1513—79 Барометр-анероид метеорологический БАММ-1

[4] ТУ 251-11.1645—84 Гигрометр психрометрический типа ВИТ

[5] ТУ 25-05-1664—74 Манометры и вакуумметры деформационные образцовые с условными шкалами типов МО и ВО. Технические условия

[6] ТУ 6-05-041-760—83 Трубки фторопластовые капиллярные. Технические условия

[7] ТУ 0271-135-31323949—05 Гелий газообразный (сжатый)

[8] Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила безопасности в нефтяной и газовой промышленности», утвержденные приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 12 марта 2013 г. № 101

[9] Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением», утвержденные приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 25 марта 2014 г. № 116

[10] Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 032/2013 О безопасности оборудования, работающего под избыточным давлением

[11] Гигиенические нормативы Российской Федерации ГН 2.2.5.1313—03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны

[12] Санитарные правила СП 2.3.3.2892—11 Санитарно-гигиенические требования к организации и проведению работ с метанолом

[13] Федеральный закон от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ Об обеспечении единства измерений

[14] ИСО 3924:2010 (ISO 3924:2010) Нефтепродукты. Определение распределения пределов кипения. Метод газовой хроматографии (Petroleum products — Determination of boiling range distribution — Gas chromatography method)

УДК 665.612.3:543.631:543.544.32:006.354 ОКС 75.060

Ключевые слова: газоконденсатная смесь, нестабильный газовый конденсат, компонентно-фракционный состав, метод газовой хроматографии без предварительного разгазирования пробы

БЗ 11—2017/53

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Е.И. Рычкова*
Компьютерная верстка *Л.В. Софейчук*

Сдано в набор 02.11.2017 Подписано в печать 04.12.2017. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 6,51. Уч.-изд. л. 5,90. Тираж 24 экз. Зак. 2551.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123001, Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru