МИНИСТЕРСТВО НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ВНИИСПТ НЕФТЬ



ВРЕМЕННАЯ ИНСТРУКЦИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПЛОТНОСТИ ШФЛУ
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

РД 39 - 0147103 - 319 - 88

г.Уфа

gost.e-ecolog.ru

Министерство нефтяной промышленности

ВНИИСПТнефть

УТВЕРЖДЕН

начальником Главного
технического управления

Е.М.Довжиком

8 июня 1988 г.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

ВРЕМЕННАЯ ИНСТРУКЦИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПЛОТНОСТИ ШЛАМ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

РД 39-0147103-319-88

1988

Руководящий документ РД 39-0147103-319-88 "Временная инструкция по определению плотности ШФЛУ хроматографическим методом".

Разработан Всесоюзным научно-исследовательским институтом по сбору, подготовке и транспорту нефти и нефтепродуктов (ВНИИСПТнефть) Миннефтепрома (разработчики А.Г.Гумеров, В.Г.Волощин, Н.М.Черкасов, В.Л.Беляков, А.А.Фаткуллин, А.Ю.Алексеев); Управлением по развитию средств связи и автоматизации Миннефтепрома (разработчик В.В.Панарин).

Согласован начальником Главтранснефти В.Д.Черняевым, начальником Главнефтеавтоматики Л.Г.Аристакесяном.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

Временная инструкция по определению плотности ШФЛУ хроматографическим методом

РД 39-0147103-319-88

Вводится впервые

Срок введения установлен с 01.04.88 г.
срок действия до 01.04.89г.

Настоящая инструкция распространяется на широкую фракцию легких жидких углеводородов (далнейшем ШФЛУ) по ТУ 39-101524-83 и устанавливает методику определения плотности ШФЛУ хроматографическим методом для измерения массы ШФЛУ при учетно-расчетных операциях в управлении магистральными нефтепроводами и на газобензиновых заводах. Инструкция не распространяется на газообразные продукты.

I. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

I.I. Определение плотности ШФЛУ производится на основе данных определения состава ШФЛУ хроматографическим методом.

Хроматографический метод основан на разделении исследуемой жидкости на компоненты за счет различной сорбируемости компонентов при движении жидкости по слою сорбента.

Метод реализуется с помощью лабораторных или поточных хроматографов. Функциональным назначением хроматографа (ХР) является преобразование спектра теплопроводности и электропроводности компонентов испаренной пробы исследуемой жидкости в соответст-

вующие им электрические сигналы с последующей регистрацией на диаграммной ленте самопишущего прибора.

Метод реализуется с помощью схемы, представленной на черт.I. Схема включает:

I.I.I. Пробоотборный металлический сосуд 6 типа ПУ-50 (при отборе проб для лабораторного анализа). Методика отбора пробы с помощью пробоотборного сосуда описана в приложении I.

I.I.2. Систему подготовки пробы П, содержащую блок подготовки газов-носителей, состоящий из дросселя I, регулятора давления и регулятора расхода 3, крана-дозатора 4 и испарителя 5, вмонтированный непосредственно во вход колонки, чтобы избежать размытия пиков легких компонентов, обусловленных увеличением объема пробы при испарении.

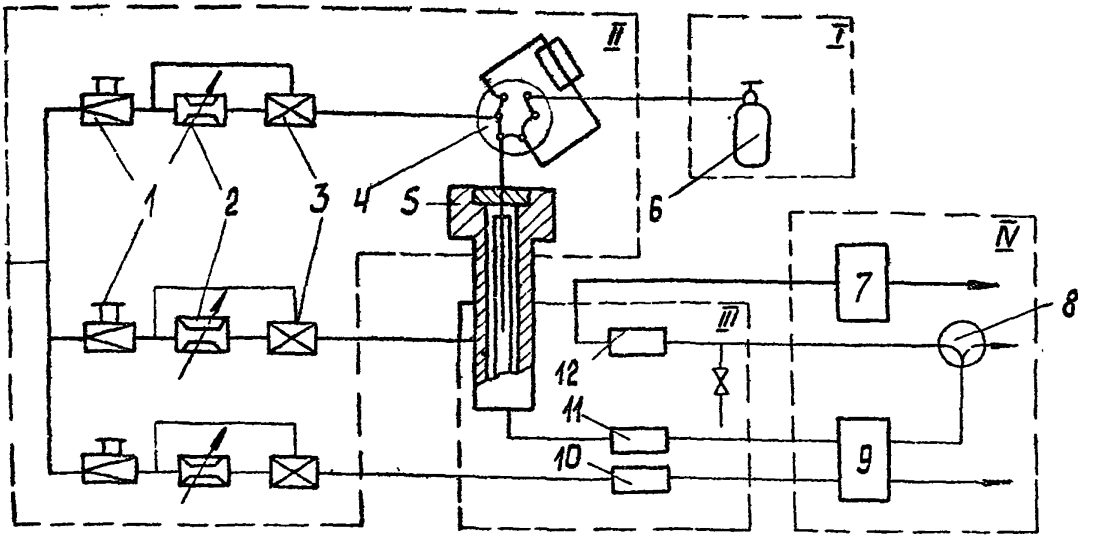
I.I.3. Блок хроматографических колонок Ш (БХК) со средствами обеспечения необходимого режима анализа (термостат, программатор). В состав БХК входят: рабочая насадочная колонка II, вход которой соединен непосредственно с испарителем; сравнительная насадочная колонка I0 и капиллярная колонка I3.

I.I.4. Систему детектирования ТУ, состоящую из детектора по теплопроводности (катарометра) 9, переключающего крана 8, пламенно-ионизационного детектора 7.

В состав схемы входят также не показанные на чертеже регистрирующий прибор - электронный автоматический потенциометр, блок обработки хроматографической информации (интегратор типа И-02 разработки Дзержинского филиала НПО "Химавтоматика", ИЦ-26 производства ВНР, процессорный интегратор СИ-I00 производства ЧССР).

Примечание: в реальной блок-схеме метода отдельные элементы могут отсутствовать (например, если обработка хроматограмм

Принципиальная схема измерения плотности ПКЛУ
хроматографическим методом



I-пробоотборное устройство; П-система подготовки пробы; Ш-блок хроматографических колонок; IУ система детектирования.

I-дроссели; 2-регуляторы давления; 3-регуляторы расхода; 4-кран-дозатор; 5-испаритель; 6 - пробоотборный металлический сосуд; 7-пламенно-ионизационный детектор; 8-кран-переключатель; 9-детектор по теплопроводности; I0-сравнительная насадочная колонка; II-рабочая насадочная колонка; I2 - капиллярная колонка.

Черт.I

ведется вручную, может отсутствовать блок обработки информации).

Измерение состава ШФЛУ с помощью схемы, изображенной на чертеже I, осуществляется следующим образом.

С помощью элементов системы подготовки пробы П (просселя I, регуляторов давления 2 и расхода 3) устанавливают требуемые расходы газов-носителей и заполняют дозируемый объем крана-дозатора 4 из сосуда 6 ШФЛУ. Затем поворотом крана-дозатора 4 вводят пробу ШФЛУ в испаритель 5. Испаренная проба ШФЛУ поступает в рабочую ячейку детектора по теплопроводности II. В другую (сравнительную) ячейку детектора по теплопроводности II поступает газ-носитель. Напряжение, возникающее при разбалансе мостиковой схемы, в которую включены резистивные элементы детектора по теплопроводности, фиксируется в виде хроматограммы (последовательности пиков). После прохождения детектора по теплопроводности тяжелая часть испаренной пробы ШФЛУ (компоненты С5 и далее) через кран 8 и капиллярную колонку I2 подается на пламенно-ионизационный детектор 7, где производится разделение пиков и их регистрация на ленте самопишущего прибора.

Расчет состава производится либо вручную, либо с помощью автоматических электронных интеграторов.

I.2. Периодический контроль погрешности измерений состава ШФЛУ производится согласно методике, приведенной в Приложении 6.

2. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА

При выполнении измерений должны быть применены следующие измерительные средства, устройства и вспомогательное оборудование.

2.I. Измерительные средства.

2.I.I. Газовый хроматограф ЛХМ-8МД по ТУ 25-05-I497-73.

2.I.2. Интегратор И-02, И-05 по ТУ 25-04-3194-76.

2.I.3. Секундомер СОПр2а-2 кл.2 по ГОСТ 5072-79.

2.I.4. Лупа измерительная ЛИ-3 по ГОСТ 25706-83.

2.I.5. Термометр ТП-4(0-200 °С) по ГОСТ 2823-73*Е.

2.I.6. Весы лабораторные аналитические ВЛРА-200 по ТУ 25.06.II3I-79.

2.I.7. Пипетки I-го класса вместимостью I мл и 2 мл по ГОСТ 20292-74*Е.

2.I.8. Манометр на 0,25 МПа кл.0,4 по ГОСТ 652I-72*.

2.I.9. Вакуумметр на 0,I МПа кл. 0,4 по ГОСТ 652I-72.

2.2. Устройства и вспомогательное лабораторное оборудование:

2.2.I. Шкаф сушильный типа СНОЛ по ТУ I6-53I, 638-78 (или ШС-3 по ТУ 64-I-I4II-76).

2.2.2. Пробоотборник типа ПУ-50 по ГОСТ I492I-78.

2.2.3. Линейка счетная логарифмическая ЛСЛО-250-I4А по ГОСТ 5I6I-72.

2.2.4. Редуктор кислородный ДКП-I-65 по ТУ 26-05-463-76.

2.2.5. Водоструйный насос по ГОСТ 25336-82*Е.

2.2.6. Колонка капиллярная стальная (внутр.диаметр 0,25 мм, длина колонки - I00 м) по ТУ 25-05.28I5-82.

2.2.7. Колонка спиральная стальная (внутр.диаметр 3 мм, длина колонки 4 м) по ТУ 25-05.28I5-82.

2.2.8. Колба круглодонная типа ГГП-300 вместимостью 250 $см^3$ ГОСТ 25336-82*Е.

2.2.9. Эксикатор по ГОСТ 25336-82 (тип эксикатора I-250).

2.2.I0. Чашка фарфоровая по ГОСТ 9I47-80*Е.

2.2.II. Сита контрольные (размер ячеек 0,50 мм, 0,35 мм ГОСТ 5I757-72.

2.2.I2. Микрошприц МШ-I0 по ТУ 25-05-2I52-76.

2.2.I3. Вакуумный насос типа ВН-46IМ по ТУ 26-04-528-75.

2.2.I4.Резиновый шланг по ГОСТ 3399-76.

2.2.I5. Проволочная сетка по ГОСТ 3584-73.

2.2.I6. Стеклянная воронка В-36-50ХС по ГОСТ 25336-82*Е.

2.2.I7. Набор химпосуды для фракционной перегонки конденсата по ГОСТ 2I77-82*Е.

2.2.I8. Стеклянная тара по ГОСТ I7768-86 вместимостью 50 $см^3$.

Примечание: Все приборы и средства должны иметь аттестат о поверке. Допускается применять другие измерительные средства и оборудование с аналогичными или лучшими техническими и метрологическими характеристиками.

2.3. Реактивы для приготовления градуировочных смесей.

2.3.I. Набор чистых углеводородов № I (метан, этан, пропан, бутан) по ТУ 38.40II-79 или набор "Углеводороды C_I-C_4" по ТУ 6-09-2457-72.

2.3.2. Н-пентан Ч (Н-гексан Ч) по ТУ 7-09-366I-74 (ТУ 6-09-3375-73).

2.3.3. Хлористый кальций Ч по 6-09-47II-8I.

2.3.4. Набор "Насыщенные углеводороды C_6-C_{I0}" № 2 по ТУ 6-09-I997-77.

2.3.5. Набор "Ароматические углеводороды" № 3(бензол, толуол, этилбензол, кумол, псевдокумол)по ТУ 6-09-I998-77.

2.3.6. Изооктан ХЧ (для хроматографии) по ТУ 6-09-92I-7I.

2.3.7. Пропилбензол ХЧ (для хроматографии) по ТУ 6-09-923-76.

2.3.8. Мезитилен ХЧ (для хроматографии) по ТУ 6-09-43-49-77.

2.3.9. Оксилол ХЧ (для хроматографии) по ТУ 6-09-9I5-76.

2.3.I0. М-ксилол ХЧ (для хроматографии) по ТУ 6-09-4565-77.

2.3.II. П-ксилол ХЧ (для хроматографии) по ТУ 6-09-4609-78.

2.4. Адсорбенты.

2.4.I. Сквалан Ч (для хроматографии) по ТУ МХЗ-25-64 или производства ГДР.

2.4.2. Полисорб-I по ТУ 6-09-3302-74, фракция 0,25-0,50 мм.

2.4.3. Полиэтиленгликоль - ПЭГ 40000.

2.5. Промывочные жидкости.

2.5.I. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72*.

2.5.2. Спирт этиловый по ГОСТ 8981-78.

2.5.3. Ацетон ХЧ по ГОСТ 2603-79*.

2.5.4. Реактивы поверхностно-активные ОП-7 (ОП-I0), твин-60, твин-80 по ГОСТ 23361-78*Е.

2.6. Газы-носители.

2.6.I. Воздух сжатый технический по ГОСТ 24484-80.

2.6.2. Гелий в баллоне ВЧ по ТУ 5I-490-80.

3. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ СОСТАВА И ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗМЕРЯЕМОЙ СРЕДЫ

3.I. При выполнении измерений должны быть соблюдены условия, соответствующие ГОСТ 2431-80 "Хроматографы аналитические газовые", а именно:

3.2. ШФЛУ, транспортируемая по продуктопроводу, должна соответствовать ТУ 38-I0I524-83 и иметь следующие показатели.

Таблица I

Показатели ШФЛУ

Наименование показателя	Норма по маркам А	Б	В	Методы испытаний
I. Углеводородный состав, М.Ч.,%				ТУ 38-I0I524-83 или ГОСТ I0679-79
- сумма углеводорода C_I-C_2, не более	3	5	-	
- пропан, не менее	I5	-	-	
- сумма углеводородов C_4-C_5, не менее	45	40	35	

1	2	3	4	5
- сумма углеводородов C_6 и выше, не более	II	25	50	
2. Содержание сероводорода и меркаптановой серы, м.ч. %, не более	0,025	0,05	0,05	ГОСТ 22985-78
в т.ч. сероводорода, не более	0,003	0,003	0,003	ГОСТ 22985-78 или ГОСТ II382-76
3. Содержание взвешенной воды	отс.	отс.	отс.	ТУ 38-I0I524-83
4. Содержание щелочи	отс.	отс.	отс.	ТУ 38-I0I524-83
5. Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость			Продукт, налитый в стеклянный цилиндр диаметром 40-50 мм, при рассмотрении его в проходящем свете должен быть бесцветным

3.3. Отбор пробы в микрошприц должен осуществляться только после термостатирования пробоотборника и микрошприца с пробой при $(20 \pm 0,5)^{\circ}C$. Выход колонки должен быть выведен в вытяжной шкаф.

3.4. Условия проведения анализа при использовании насадочной и капиллярной колонок приведены в таблице 2.

Таблица 2

Условия проведения хроматографического анализа

Наименование показателей	Насадочная колонка	Капиллярная колонка
1	2	3
I. Рабочая температура испарителя, $^{\circ}C$	I75	I50
2. Диапазон изменения температуры хроматографической колонки, $^{\circ}C$		
начальная температура	50	35
конечная температура	200	II2
3. Скорость программирования, $^{\circ}C/c$	0,42	0,0I5 - 0,1

I	2	3
4. Включение программы	-	после выхода Н-гептана
5. Длина колонки, м	3	I00
6. Внутренний диаметр, мм	3	0,25
7. Сорбент, жидкая фаза	полисорб-I ПЭГ-40000	сквалан
8. Фракция сорбента, мм	0,35 - 0,50	
9. Расход газа - носителя, гелия (при 25±5 °С), $см^3$/мин	I,6	I,6
I0. Давление на входе в колонку, Па (кгс/$см^2$)	$I,4 \cdot I0^5$ (I,4)	$I,4 \cdot I0^5$ (I,4)
II. Коэффициент деления потока газа-носителя для капиллярной колонки		I/30
I2. Расход водорода, $см^3$/мин.		30
I3. Расход воздуха, $см^3$/мин.	240	240
I4. Объем вводимой пробы, $см^3$	I,0	0,6
I5. Скорость подачи диаграммной ленты, мм/ч	720	720
I6. Продолжительность анализа, мин	20	20
I7. Время охлаждения термостата колонок, мин	I5	I5

3.5. При необходимости использовать объем пробы 0,7 $см^3$ и более количественное содержание примесей определяют методом абсолютной градуировки по смесям с известной концентрацией примеси углеводородов (Приложение 2).

4. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

4.I. Хроматограф должен обслуживать сотрудник с квалификацией не ниже техника КИП и А.

4.2. Проведение измерений состава ШФЛУ должно производиться специалистом с квалификацией не ниже лаборанта IУ разряда.

5. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении измерений плотности ШФЛУ хроматографом должны быть соблюдены требования следующих действующих документов:

5.I. "Правила безопасности в газовом хозяйстве", утвержденные Госгортехнадзором 26.06.78 г. (М.: Недра, I980).

5.2. "Правила технической эксплуатации электроустановок потребителем" (М.: Энергия, I969).

5.3. Требования безопасности, приведенные в инструкциях по эксплуатации к хроматографам.

5.4. Помещения, в которых проводят работы с ШФЛУ, должны быть оборудованы средствами пожаротушения в соответствии с ГОСТ I2.4.009-75. В них запрещается применять открытый огонь. Помещения должны быть оснащены общеобменной проточной и вытяжной вентиляцией.

5.5. Приготовление градуировочных смесей необходимо проводить в вытяжном шкафу с соблюдением мер предосторожности.

5.6. Разрешается работать с поверенными опломбированными приборами, имеющими клеймо или паспорт с соответствующими отметками.

6. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ СОСТАВА ШФЛУ

При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы.

6.I. Проверяют наличие требуемой технической документации на все средства измерений и вспомогательные устройства (паспорт, техническое описание, инструкции по обслуживанию, свидетельства об аттестации или поверке и т.д.).

6.2. Подготавливают хроматографические колонки к работе.

6.2.I. Подготовка насадочной колонки.

6.2.I.I. Приготовление сорбента.

Полисорб-I требуемой фракции в фарфоровой чашке выдерживают в течение 8 часов в сушильном шкафу при I50 °С. На охлажденный в эксикаторе с хлористым кальцием полисорб наносят стационарную "жидкую" фазу в раствор полиэтиленгликоля ПЭГ-40000 в ацетоне методом испарения из расчета I,5 - 2,0 % от массы полисорба. Для этого в круглодонную колбу помещают определенное количество твердого носителя (адсорбента) и наливают раствор ПЭГ-40000 в ацетоне в соотношении I:250 (300). Объем ацетона должен быть таким, чтобы весь полисорб-1 был покрыт раствором "жидкой" фазы. Содержание колбы тщательно перемешивают и испаряют ацетон на водяной бане при 50 °С, осторожно перемешивая при помощи слабой струи воздуха (0,2-0,3 $см^3/с$). Готовый сорбент отсеивают от пылевидных частиц и хранят в закрытой склянке.

6.2.I.2. Подготовка колонки.

6.2.I.2.I. Перед заполнением колонки сорбентом ее промывают I%-ым раствором ОП-7 (ОП-I0, твин-60, твин-80) в дистиллированной воде, затем дистиллированной водой и этиловым спиртом (или ацетоном). После промывки колонку сушат в сушильном шкафу при температуре 200 °С в течение 1 часа.

6.2.I.2.2. Заполнение колонки производят через стеклянную воронку соединенную с колонкой отрезком резинового шланга. Другой конец колонки закрывают тампоном из проволочной сетки или стекловаты и подсоединяют к вакуумному насосу через резиновый шланг. Для лучшего заполнения колонки ее слегка постукивают при добавлении порции полисорба.

6.2.I.2.3. Заполненную колонку устанавливают в термостате хроматографа и, не присоединяя к детектору, стабилизируют сорбент при I00 °С, продувая газом-носителем (0,5 $см^3/с$) в течение I00 мин. Затем колонку охлаждают до комнатной температуры, присоединяют ее

выходной конец к детектору и проверяют герметичность газовой линии. Рекомендуется устанавливать в термостаты две идентичные колонки. На трехметровую колонку требуется примерно 5,5 - 6,0 г сорбента.

Дрейф нулевой линии самописца после продувки колонки не должен превышать 2 % от шкалы самописца при температуре 200 °С. При необходимости стабилизацию колонки повторяют. Для регенерации колонки ее продувают при 260-280 °С в течение I часа.

6.2.2. Подготовка капиллярной колонки.

6.2.2.I. Приготовление раствора жидкой фазы

В качестве неподвижной жидкой фазы при анализе ШФЛУ используется сквалан. Для нанесения пленки сквалана на поверхность колонки готовят его I0%-й раствор в пентане в количестве 5-I0 $см^3$ и хорошо фильтруют.

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

6.2.2.3. В наполнительное устройство помещают I $см^3$ I0%-го раствора сквалана в пентане. Капилляр вводится до дна пробирки. Процесс заполнения осуществляется в течение I,5-2 часов при постепенном увеличении давления продуваемого через колонку газа до 0,I МПа (I,0 $кгс/см^2$). После выхода последней капли раствора колонка продувается при этом же давлении в течение I2-I4 часов при комнатной температуре.

6.2.2.4. Дальнейшая стабилизация фазы осуществляется в термостате хроматографа без подсоединения к детектору при давлении газа-носителя (гелия) перед колонкой $I,4 \cdot I0^5$ Па (I,4 $кг/см^2$), выставленного с помощью редуктора в блоке подготовки газов, при повышении температуры от 25 °С до I20 °С со скоростью 20 °С/ч.

При достижении 120 °С продувку газом-носителем ведут в течение 12-14 часов, затем подсоединяют выходной конец колонки.

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

6.3. Установку и включение хроматографа производят в соответствии с "Техническим описанием и инструкцией по эксплуатации хроматографа ЛХМ-8МД" I.550.0I7.70.

6.4. Поверку хроматографа производят в соответствии с ГОСТ 8.485-83 "Хроматографы аналитические, газовые, лабораторные. Методы и средства поверки".

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ШФЛУ

7.I. Включают хроматограф и после стабилизации нулевой линии на максимально-чувствительной шкале прибора при начальной температуре проводят холостой опыт по заданной программе (или вводят пробу воздуха). Затем, установив на лимбе расхода-задатчика начальную температуру, при стабильной нулевой линии приступают к выполнению анализа. Пробу ШФЛУ отбирают из термостатированного при 20 °С металлического пробоотборника микрошприцем и вводят сразу в испаритель. Одновременно включают программу. Запись хроматограммы производят, устанавливая масштаб в зависимости от концентрации и условий наибольшего значения высоты пика.

После выхода последнего компонента отключают программу и нагрев, открывают дверку термостата, чтобы ускорить охлаждение колонки.

8. ОБРАБОТКА И ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

8.I. Качественный состав ШФЛУ, прошедших через насадочную колонку, устанавливают по времени и температуре удерживания, приведенным в таблице П3.I Приложения 3.

8.2. Количественный состав пробы определяют методами внутренней нормализации площадей пиков или абсолютной градуировки.

При величине используемой пробы 0,2-0,5 $см^3$ массовую долю каждого компонента C_i в процентах вычисляют по формуле

$$C_i = \frac{S_i}{\Sigma S_i} \cdot 100 , \qquad (I)$$

где S_i - приведенная площадь пика компонента, $мм^2$;

ΣS_i - сумма приведенных площадей пиков всех углеводородов, $мм^2$.

Приведенную площадь пика углеводородов (S_i) вычисляют по формуле

$$S_i = \mu_{0,5} \cdot h_i \cdot K_i \cdot M \cdot m_n , \qquad (2)$$

где $\mu_{0,5}$ - ширина хроматографического пика, измеренная на половине его высоты, мм;

h_i - высота хроматографического пика, мм;

K_i - коэффициент чувствительности (коэффициенты чувствительности для детектора по теплопроводности при использовании гелия в качестве носителя приведены в табл.П.3.2 Приложения 3);

M - масштаб регистратора хроматографа;

m_n - коэффициент, учитывающий скорость диаграммной ленты $m_n = 3$ при 240 мм/ч и $m_n = I$ при 720 мм/ч.

8.3. Качественный состав ШФЛУ, прошедший через капиллярную колонку, определяют при строгом соблюдении условий анализа (п.3.3 настоящей инструкции) с учетом относительных времен

удерживания t_{Ri} отн., порядка выхода компонентов, характеристических температур ($T_к$) и относительных массовых коэффициентов чувствительности, приведенных в таблице П.4.1 Приложения 4.

Относительное время удерживания отдельных компонентов определяется по формуле

$$t_{Ri\,отн.} = \frac{t_{Ri}}{t_{Rст}}, \qquad (3)$$

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

$t_{Rст}$ - время удерживания стандарта (гексана при анализе ШФЛУ), с.

Количественный состав определяют с помощью метода внутренней нормализации. Массовая доля каждого компонента в % рассчитывается по формуле

$$C_i = \frac{S_i K_i}{\sum_1^n S_i K_i} A, \qquad (4)$$

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

$\sum_1^n S_i K_i$ - значение суммы приведенных площадей всех определяемых компонентов, в условных единицах;

A - массовая доля фракции ШФЛУ с температурой начала кипения 174 °С ($A = \frac{100-g}{100}$ 100 % = 100 - g, где g - остаток навески ШФЛУ в г, полученный в результате отгонки из 100 г общей массы отобранной ШФЛУ фракции с температурой конца кипения 174 °С);

K_i - массовый коэффициент чувствительности для пламенноионизационного детектора (таблица П.3.2 Приложение 3).

8.4. Вычисляют плотность ШФЛУ при температуре 20 °С по формуле

$$\rho_{20} = \sum x_i \rho_i, \qquad (5)$$

где ρ_i - плотность чистого i-го компонента при температуре жидкости 20 °С, г/см³; (Приложение 7)

x_i – массовая доля i-го компонента.

Массовые доли в % компонентов, полученные на хроматограмме с помощью насадочной колонки, включая компонент C_5, определяются по п.8.2 настоящей инструкции.

Массовые доли компонентов (в %), полученные на хроматограмме с помощью капиллярной колонки определяются следующим образом:

а) Сначала на хроматограмме, полученной с помощью насадочной колонки, определяют состав проб без детальной расшифровки состава тяжелых компонентов (например, после пика компонента C_5).

б) Процентное содержание компонента C_5, ($\%C_5н$), полученное на хроматограмме с помощью насадочной колонки, равное величине площади "а", приравнивается к величине площади "в", равной процентному содержанию компонента C_5 ($\%C_5н$), полученному на хроматограмме с помощью капиллярной колонки.

в) Для суммарное описание всех компонентов тяжелой части пробы по данным, полученным на насадочной колонке, простым пересчетом определяют содержание всех компонентов в пробе. Для этого определяют

$$X_{iк} = \frac{C_5н \cdot S_{iк}}{b}, \qquad (6)$$

где X_i – массовая доля i-го компонента;

$S_{iк}$ – площадь i-го пика, равная массовой доле i-го компонента на хроматограмме, полученной с помощью капиллярной колонки.

Идентификация компонентов производится по типовой хроматограмме, приведенной на рис. П.5.I Приложения 5.

Типовая хроматограмма получена при следующих условиях: температура испарения I50 °С, температура колонки 50 °С, скорость программирования I °С/мин, расход воздуха 240 см^3/мин, расход водорода 30 см^3/мин .

8.5. Вычисляют плотность при температуре и давлении в трубопроводе

$$\rho_{Pt} = \rho_{20} + \alpha (t_i - 20) + \beta P_i , \qquad (7)$$

где t_i, P_i – значения температуры и давления ШФЛУ в трубопроводе;

α, β – коэффициенты термического расширения и сжимаемости ШФЛУ.

8.6. Результаты хроматографического определения состава и плотности записывают в журнал.

9. НОРМЫ ТОЧНОСТИ

9.I. Погрешность определения плотности ШФЛУ хроматографическим методом определяют по результатам параллельных измерений плотности ШФЛУ образцовым средством – напорным металлическим пикнометром. Относительная погрешность определения плотности ШФЛУ не должна превышать I,0 % при P = 0,95 в диапазоне измерения от 500 до 700 кг/м^3 при условии введения поправки, определенной в результате индивидуальной аттестации громатографа.

Примечание: Нормы точности предполагается уточнить после апробации временной инструкции на предприятиях отрасли.

IO. ПЕРЕЧЕНЬ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ, ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ИНСТРУКЦИИ

IO.I. РД 39-32-I3I7-85 Газохроматографическое определение компонентного состава углеводородов (до C_{IO}) газоконденсата и газа. Краснодар, ВНИПИгазпереработка, I985.

IO.2. ТУ 38-40I8-88. Сероводород сжиженный. Технические условия на опытные партии.

IO.3. ГОСТ 24313-80, ГСИ. Хроматографы аналитические газовые лабораторные. Основные параметры, технические требования, методы

испытаний.

IO.4. ГОСТ 8.485-83, ГСИ. Хроматографы аналитические газовые лабораторные. Методы и средства поверки.

IO.5. ГОСТ I7567-8I. Хроматография газовая. Термины и определения.

IO.6. ГОСТ 14921-78. Газы углеводородные сжиженные. Метод отбора проб.

IO.7. ГОСТ I89I7-82. Газ горючий природный. Метод отбора проб.

IO.8. ГОСТ I4920-79. Газ сухой. Метод определения компонентного состава.

IO.9. ГОСТ 8.0IO-72, ГСИ. Общие требования к стандартизации и аттестации методик выполнения измерений.

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

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

IO.I2. МИ 2I6-80. ГСИ. Методика метрологической аттестации градуировочных смесей для хроматографии, приготовленных на основе стандартных образцов состава исходных веществ.- М.:Госстандарт,I980.

IO.I3. МИ I37-77. Методика по нормированию метрологических характеристик, градуировке, поверке хроматографических приборов универсального назначения и оценке точности результатов хроматографических измерений.- М.:Госстандарт,I977.

IO.I4. Чак Нейр Г., Бонели З. Введение в газовую хроматографию. М., Мир, I970, 273 с.

Приложение I
Обязательное

Описание работы системы отбора пробы ШФЛУ из трубопровода

Отбор проб следует производить в соответствии с ГОСТ 2517-80 в месте, обеспечивающем усредненный состав пробы. Количество трубок в пробозаборном устройстве для Ду 300 мм - 3 шт., а для Ду 300 мм - 5 шт. Центральное отверстие должно размещаться по центру трубопровода, а промежуточные отверстия посередине между крайними и центральными отверстиями.

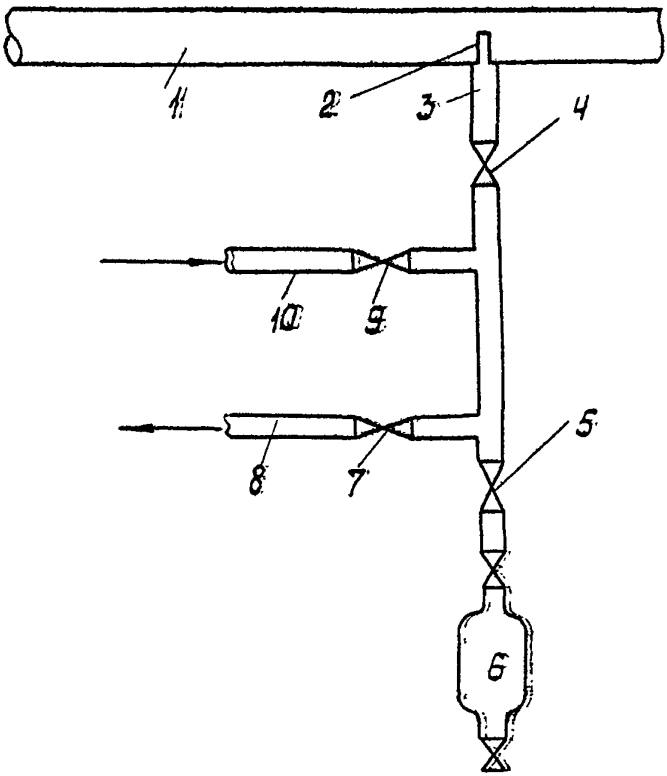
Схема пробоотборной системы представлена на черт. III.

Пробоотборная система (ПС) должна быть установлена в утепленном блок-боксе с вентиляцией. Отбор пробы ШФЛУ должен производиться в герметичный металлический пробоотборник в соответствии с ГОСТ 14291-78. Проба ШФЛУ маркируется и должна храниться в холодильнике не более 3-х суток. При необходимости ШФЛУ отделяют от водной части и фильтруют.

В процессе отбора проб (в начальном положении все вентили закрыты) предварительно осуществляют продувку ШФЛУ в линию сброса 8, открыв вентили 4 и 7. По окончании продувки закрывают вентиль 7, подсоединяют пробоотборник 6 к системе отбора проб и, открыв вентиль 5, заполняют пробоотборник ШФЛУ.

После заполнения пробоотборника закрывают вентили на пробоотборнике, вентили 4,5 и отсоединяют пробоотборник 6. Затем, открыв вентили 9 и 7, продувают линию отбора инертным газом через продувочные линии 10 и 8. После продувки вентили 9 и 7 закрывают и проверяют положение остальных вентилей (все вентили должны быть закрыты).

Схема пробоотборной системы



I - трубопровод; 2 - пробоотборный зонд; 3 - трубка; 4,5,7,9 - вентиль; 6 - пробоотборник; 8,10 - продувочные линии.

Черт. II.I

Приложение 2
Обязательное

Приготовление градуировочной смеси и определение градуировочного коэффициента

При отсутствии станцартных смесей градуировочные смеси готовят в стеклянной таре по ГОСТ I7768-86 весовым методом. В качестве градуировочной смеси может быть использован раствор н-пентана (н-гексана) в н-гептане (н-октане) с массовой долей н-пентана 0,02-0,60 %.

Смесь н-пентана (н-гексана) в н-гептане (н-октане) готовят в стеклянной таре по ГОСТ I7768-86, плотно закрытой мягкой резиновой пробкой, выдерживающей несколько проколов иглой микрошприца. Для герметичности пробку плотно прикрепляют к горловине пузырька тонкой проволокой.

После стабилизации режима прибора микрошприцем вводят I-2 мкл ($см^3 \cdot 10^{-3}$) градуировочной смеси при температуре удерживания н-пентана (н-гексана).

Градуировочный коэффициент приготовленной смеси по н-пентану (н-гексану) А в $г/мм^2$ вычисляют по формуле

$$A = \frac{V \cdot \rho \alpha}{S_r \cdot 100}, \qquad (I)$$

где V – объем градуировочной смеси, введенной в хроматограф, $см^3$;

ρ – плотность н-гептана (н-октана), $г/см^3$;

α – массовая доля н-пентана (н-гексана) в градуировочной смеси, %;

S_r – приведенная площадь пика н-пентана (н-гексана) на хроматограмме градуировочной смеси, $мм^2$.

За градуировочный коэффициент А принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных анализов градуировочной смеси.

Градуировочный коэффициент проверяют каждый день.

Приложение 3
Обязательное

Таблица П3.1 Характеристика удерживания компонентов на колонке с полисорбом, модифицированным 1,75 % ПЭГ-40000 10.1

Наименование показателей	Характеристика удерживания	
	время, с	температура, °С
Воздух (азот+кислород)	41	66
Метан	45	68
Диоксид углерода	73	79
Этан	90	95
Сероводород	153	111
Пропан	210	134
Вода	220	138
2-Метилпропан	270	158
н-Бутан	300	160
2-Метилбутан	370	200
н-Пентан	390	200
н-Гексан	460	200
н-Гептан	540	200
н-Октан	615	200
н-Нонан	745	200
н-Декан	1019	200

Таблица П3.2 Коэффициенты чувствительности (по отношению к бензолу, коэффициент чувствительности которого принят равным единице) для детектора по теплопроводности (газ-носитель гелий) [10.14]

Наименование компонентов	Коэффициент чувствительности
Метан	0,45
Диоксид углерода	0,915
Этан	0,59
Сероводород	0,89
Пропан	0,68
Вода	0,55
2-Метилпропан	0,71
н-Бутан	0,68
2-Метилбутан	0,707
н-Пентан	0,69
н-Гексан	0,70
н-Гептан	0,70
н-Октан	0,71
н-Нонан	0,71
н-Декан	0,71

Приложение 4
Обязательное

Таблица 4.I

Сведения о порядке выхода компонентов в их характеристиках

Наименование компонентов	Характеристические температуры, °С	Относительное время удерживания (стандарт-гексан)	Относительные массовые коэффициенты чувствительности ($K_{бенз.}$=I,00)
I	2	3	4
I. Пропан	35	0,56	I,I3
2. Изо-бутан	35	0,59	I,I2
3. Н-бутан	35	0,60	I,I2
4. Изо-пентан	35	0,66	I,II
5. Н-пентан	35	0,70	I,II
6. 2,2 - диметилбутан	35	0,78	I,I0
7. Циклопентан	35	0,85	I,08
8. 2,3 - диметилбутан	35	0,85	I,I0
9. 2 - метилпентан	35	0,87	I,I0
I0.3 - метилпентан	35	0,93	I,I0
II.Н-гексан	35	I,00	I,II
I2.Метилциклопентан	35	I,I3	I,08
I3.2,2 - диметилпентан	35	I,I7	I,I0
I4.2,4 - диметилпентан	35	I,23	I,I0
I5.Бензол	35	I,26	I,00
I6.3,3 - диметилпентан	35	I,38	I,I0
I7.Циклогексан	35	I,40	I.08
I8.2- метилгексан	35	I,47	I,I0
I9.2,3 -диметилпентан + I,I диметилциклопентан	35	I,5I	I,I0
20.3 -метилгексан	35	I,57	I,I0
2I.I,3-диметилциклопентан-цис	35	I,62	I,08
22.I,3-диметилциклопентан-транс	35	I,66	I,08
23.3 - этилпентан	35	I,67	I,I0
24.I,2-диметилциклопентан-транс	35	I,69	I,08
25.2,2,4-триметилпентан	35	I,69	I,I0
26.Н-гептан	35	I,88	I,I0
27.I,2-диметилциклопентан-цис	39	2,I3	I,08

I	2	3	4
28.2,2-диметилгексан	40	2,I6	I,I0
29.I,I,3-триметилциклопентан	40	2,I6	I,08
30.Метилциклогексан	4I	2,25	I,08
3I.2,5-диметилгексан	42	2,30	I,I0
32.2,4-диметилгексан+этилциклопентан	43	2,38	I,09
33.2,2,3-триметилпентан	44	2,40	I,I0
34.I,2,4-триметилциклопентан-транс- транс	46	2,43	I,08
35.3,3-диметилгексан	46	2,5I	I,I0
36.I,2,3-триметилциклопентан-транс- транс	47	2,57	I,08
37.Толуол	48	2,65	I,0I
38.2,3,4 - триметилпентан	48	2,66	I,I0
39.2,3-диметилгексан	5I	2,83	I,I0
40.2,3,3-триметилпентан+2-метил-3-этилпентан	5I	2,85	I,I0
4I.2-метилгептан+I,I,2-триметилциклопентан	52	2,94	I.09
42.4-метилгептан	53	2,98	I,I0
43.3,4-диметилгексан+I,2,3-триметилциклопентан-цис,цис	53	3,0I	I,09
44.3-этилгексан+3метилгептан	54	3,07	I,I0
45.I,2,4-триметилциклопентан-цис,транс+2,2,5-триметилциклогексан	54	3,09	I,08
46.I,2,3-триметилциклопентан-цис,транс+I,I,3,3-тетраметилциклопентан	55	3,I3	I,08
47.I,3-диметилциклогексан-цис +I,4-диметилциклогексан-транс	56	3,24	I,08
48.I,I-диметилциклогексан	57	3,26	I.08
49.I-метил-3-этилциклопентан--цис	58	3,32	I,08
50.I-метил-3-этилциклопентан--транс+I-метил-2-этилциклопентан-транс	59	3,33	I,08
5I.I-метил-I этилциклопентан	60	3,38	I,08
52.I,2,3,4-тетраметилциклопентан-транс,транс-транс	62	3,52	I.08
53.Н-октан	62	3,57	I,I0
54.I,2-диметилциклогексан-транс	63	3,6I	I,08

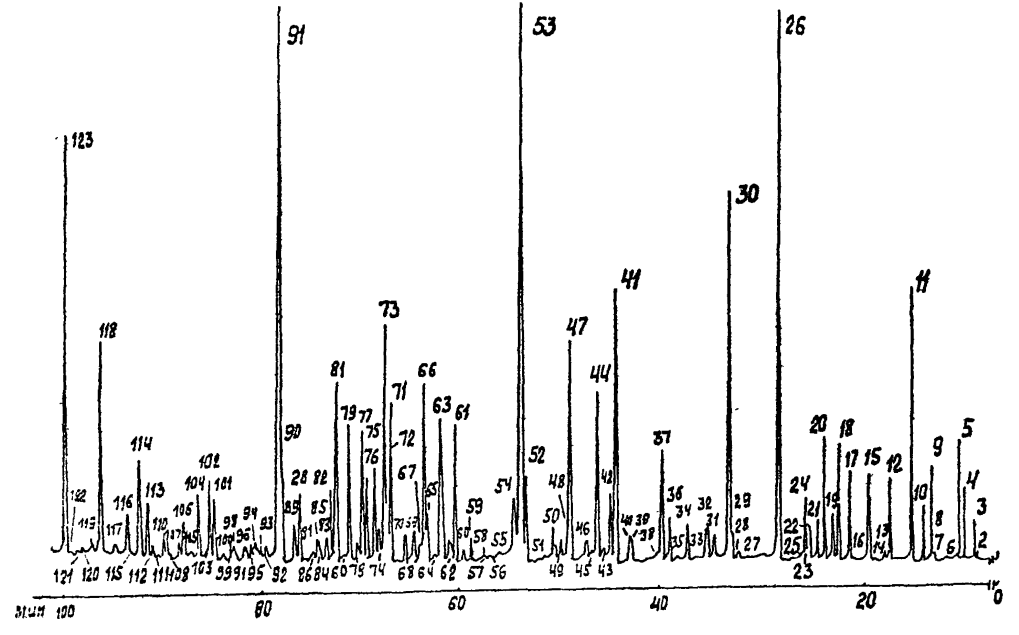
I	2	3	4
55. I,3-диметилциклогексан+ +I,4-диметилциклогексан	64	3,68	I,08
56. 2,3,5-триметилгексан	65	3,72	I,08
57. I,I,2,4-триметилциклопентан-транс,цис	66	3,76	I,08
58. 2,2-диметилгептан	67	3,82	I,08
59. 2,4-диметилгептан	68	3,9I	I,08
60. 2-метил-4-этилгексан	69	3,97	I,08
6I. 2,6-диметилгептан+I,I-диметил-3-этилциклопентан	70	3,99	I,09
62. 3,5-диметилгептан+2,5-диметилгептан	70	4,00	I,09
63. Этилциклогексан+пропилциклопентан	7I	4,09	I,08
64. I,2-диметилциклогексан-цис	72	4,II	I,08
65. Этилбензол	73	4,I8	I,02
66. I,I,3-триметилциклогексан+ +I,3-диметил-I-этилциклопентан	73	4,I9	I,08
67. I,4-диметил-2-этилциклопентан,транс,транс	73	4,2I	I,08
68. I,3,5-триметилциклогексан-цис,цис	74	4,23	I,08
69. I,I,4-триметилциклогексан+ +I,3-диметил-2-этилциклопентан,транс,транс	74	4,26	I,08
70. I,2-диметил-3-этилциклопентан,транс,транс	75	4,30	I,08
7I. П-ксилол	76	4,42	I,02
72. 2,3-диметилгептан	77	4,44	I,09
73. М-ксилол	77	4,46	I,02
74. 3,4 -диметилгептан	78	4,50	I,09
75. 4-этилгептан	78	4,55	I,09
76. 4-метилоктан	79	4,58	I,09
77. 2-метилоктан	80	4,60	I,09
78. 3-этилгептан+I,2,4-триметилциклогексан-транс, цис	80	4,65	I.09
79. 3-метилоктан	8I	4,70	I,09
80. I,2-диметил-3-этилциклопентан,транс,цис	82	4,73	I,08

I	2	3	4
8I.О-ксилол	82	4,79	I,02
82.I,2-диметил-3-этилциклопентан,цис,транс	83	4,8I	I,08
83.I-метил-3-пропилциклопентан-цис	83	4,84	I,08
84.I,2,3-триметилциклогексан-транс,транс	84	4,86	I,08
85.I-метил-3-пропилциклопентан-цис	84	4,89	I,08
86.I-метил-3-пропилциклопентан-транс	85	4,9I	I,08
87.I,I,2-триметилциклогексан	86	4,96	I,08
88.I,2-диэтилциклопентан-транс+I,I,3,5-тетраметилциклогексан	86	5,02	I,08
89.I-метил-3-этилциклогексан-цис	87	5,05	I,08
90.Кумол	88	5,I5	I,03
9I,Н-нонан	89	5,I7	I,09
92.I-метилбицикло 3,2,I-октан	90	5,26	I,08
93.I-метил-2-этилциклогексан-трэнс	90	5,29	I,08
94.I-метил-3-этилциклогексан-транс	9I	5,33	I,08
95.Нафтены C_{I0}	92	5,37	I,09
96.2,4-диметилоктан	93	5,39	I,09
97.Нафтены C_{I0}	93	5,46	I,08
98.I,I,3,4-тетраметилциклогексан-транс	94	5,47	I,08
99.2,5-диметилоктан	94	5,47	I,09
I00.Н-пропилбензол	95	5,59	I,03
I0I.Изопропилциклогексан	95	5,52	I,08
I02.2,6-диметилоктан+бицикло-пентан	96	5,53	I,08
I03.3,6-диметилоктан	97	5,65	I,09
I04.Пропилциклогексан	97	5,70	I,03
I05.3-метил-4-этилгептан	98	5,74	I,09
I06.М-этилтолуол	99	5,8I	I,03
I07.П-этилтолуол	I00	5,82	I,03
I08.I,I-диметил-3-этилциклогексан	I00	5,90	I,08
I09.2,3-диметилоктан	I00	5,92	I,09

1	2	3	4
110. 3,4-диметилоктан	101	5,93	1,09
111. Нафтен C_{10}	101	5,98	1,08
112. 5-метилнонан	102	6,00	1,09
113. 4-метилнонан	103	6,03	1,09
114. О-этилтолуол+2-метилнонан	104	6,08	1,08
115. 3-метилнонан	103	6,14	1,09
116. Мезитилен	105	6,17	1,03
117. Трет-бутилбензол+1,4-диметил-2-этилциклопентан-транс, цис	107	6,30	1,09
118. Псевдокумол	108	6,35	1,03
119. 1-метил-3-изопропилциклогексан-изобутиленбензол	109	6,42	1,09
120. Нафтены C_{10}	110	6,47	1,08
121. Нафтены C_{10}	110	6,51	1,08
122. 1-метил-4-изопропилциклогексан	111	6,52	1,08
123. Н-декан	112	6,60	1,09

ПРИЛОЖЕНИЕ 5
Обязательное

ТИПОВАЯ ХРОМАТОГРАММА ПЕПЛУ



Черт. П.5.1

Приложение 6
Обязательное

Периодический контроль погрешности измерений состава ШФЛУ

I. Один раз в месяц определяют эффективность хроматографической колонки (N) и степень разделения (R) по ГОСТ I7567-8I. При проверке должны выполняться условия:

$N \geq$ I2000 (для н-гексана) и $R \geq 0,95$ (для пары пиков 2-метилгептан- 4-метилгептан).

Допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений, получаемых одним исполнителем, использующим одну и ту же аппаратуру (сходимость), не должны превышать значений, указанных в таблице П6.I. Допускаемые расхождения между результатами анализа одной и той же пробы, полученными в двух лабораториях (воспроизводимость), не должны превышать значений, указанных в таблице П6.I.

Таблица П6.I

Допускаемые значения (в %) сходимости и воспроизводимости в зависимости от массовой доли углеводородов в пробе ШФЛУ

Массовая доля углеводородов в пробе ШФЛУ, %	Допускаемые значения (в %)	
	сходимость	воспроизводимость
Свыше I0,000 до I0,000 включительно	0,400	0,600
" 2,000 до I0,000 -"-	0,300	0,400
" 0,500 до 2,000 -"-	0,200	0,350
" 0,I00 до 0,500 -"-	0,050	0,I50
" 0,0I0 до 0,I00 -"-	0,0I0	0,020
" 0,00I до 0,0I0 -"-	0,002	0,004

2. Контроль стабильности коэффициентов чувствительности проводят один раз в шесть месяцев по искусственным смесям наиболее

доступных углеводородов (пентана, гексана, циклогексана, октана, нонана, декана, толуола, о-,м-,п- ксилолов, кумола, этилбензола, пропилбензола) по отношению к бензолу, коэффициент чувствительности которого принят за единицу.

Контрольные смеси готовят весовым методом, смешиванием равных количеств (по I $см^3$) вышеназванных компонентов при помощи шприца в стеклянной таре по ГОСТ I7768-86. Взвешивание производят с точностью до 0,00I г.

Концентрация i -го компонента градуировочной смеси определяется по формуле

$$C_i = \frac{m_i}{\sum_1^n m_i} \cdot 100 \quad , \qquad (I)$$

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

$\sum_1^n m_i$ – общая масса всех индивидуальных углеводородов, взятых для приготовления градуировочной смеси, в г.

Предел основной допускаемой погрешности приготовления градуировочной смеси, определенной по [I0,I2], не должен превышать 0,5 %. Полученная смесь углеводородов может храниться в стеклянной таре по ГОСТ I7768-86 в прохладном месте не более трех суток.

Коэффициенты чувствительности определяют по формуле

$$K_i = \frac{S_{ст} \cdot C_i}{S_i \cdot C_{ст}} \quad , \qquad (2)$$

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

$S_{ст}$ – значение площади пика стандарта (бензола), в условных единицах;

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

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

Коэффициенты стабильности определяют по формуле

$$K_c = \frac{K_i - K_{гр}}{K_{кр}} \quad , \qquad (3)$$

где K_i - значение коэффициента чувствительности, получаемое в процессе периодического контроля;

$K_{гр}$ - значение коэффициента чувствительности, определяемое согласно [10,13] .

При этом должно выполняться неравенство: $K_c \leq 2\sigma_{гр}$, где $\sigma_{гр}$ - погрешность измерения градуировочного коэффициента А (приложение 2), определяемая по [10.13] .

Приложение 7

Справочное

П Л О Т Н О С Т Ь

углеводородов в жидком состоянии в зависимости от температуры в г/см^3

$t°C$	C_2	C_3	C_4	nC_4	C_5	nC_5	C_6
20	0,4200	0,5017	0,5573	0,5789	0,6146	0,6252	0,6590

Подписано к печати 18.07.88 г.
Формат 90х60/16. Уч.-изд.л. 1,4. Тираж 120 экз.
Заказ 155
Ротапринт ВНИИСПТнефти

gost.e-ecolog.ru