
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ
СТАНДАРТ
РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р
*(Проект,
первая редакция)*

ГАЗОКОНДЕНСАТНАЯ СМЕСЬ
Часть 3. КОНДЕНСАТ ГАЗОВЫЙ НЕСТАБИЛЬНЫЙ
Определение компонентно-фракционного состава
методом газовой хроматографии
без предварительного разгазирования пробы

Настоящий проект стандарта
не подлежит применению до его утверждения



Москва
Стандартинформ
201...

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 ... № ...

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

5 Методика измерений компонентного состава газа сепарации методом газовой хроматографии, изложенная в настоящем стандарте, аттестована в ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева». Свидетельство об аттестации от ... №

Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0-2012 (раздел 8). Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в годовом (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе "Национальные стандарты", а официальный текст изменений и поправок - в ежемесячно издаваемом 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 национального органа Российской Федерации по стандартизации в сети Интернет (gost.ru).

©Стандартинформ, 201...

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения национального органа Российской Федерации по стандартизации.

Содержание

- 1 Область применения
- 2 Нормативные ссылки
- 3 Термины и определения. Сокращения
- 4 Требования к показателям точности
- 5 Метод измерений
- 6 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам и материалам
- 7 Требования безопасности и охраны окружающей среды
- 8 Требования к квалификации персонала
- 9 Требования к условиям измерений
 - 9.1 Общие условия выполнения хроматографических измерений
- 10 Отбор проб
- 11 Подготовка к проведению измерений
 - 11.1 Монтаж и подготовка аппаратуры
 - 11.2 Установка хроматографических колонок
 - 11.3 Кондиционирование и регенерация хроматографических колонок
 - 11.4 Настройка хроматографа
 - 11.5 Анализ холостой пробы
 - 11.6 Градуировка хроматографа
- 12 Определение компонентно-фракционного состава конденсата газового нестабильного
 - 12.1 Определение метана, этана, пропана, азота, диоксида углерода, сероводорода и метанола
 - 12.2 Определение компонентно-группового и компонентно-фракционного углеводородного состава
 - 12.3 Определение серосодержащих соединений

12.4 Обработка результатов измерений

13 Оформление результатов измерений

14 Контроль точности результатов измерений

Приложение А (обязательное) Требования к метрологическим характеристикам стандартных образцов – имитаторов состава нестабильного газового конденсата

Приложение Б (справочное) Физико-химические характеристики алканов

Приложение В (справочное) Примеры типовых хроматограмм

Библиография

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 распространяется на определение компонентно-фракционного состава газа сепарации, нестабильного газового конденсата и газоконденсатной смеси.

Часть 1 устанавливает методику определения молярной доли водорода, кислорода, гелия, азота, диоксида углерода, сероводорода, углеводородов C_1 - C_{8+} , серосодержащих соединений (серооксида углерода, сероуглерода, индивидуальных меркаптанов C_1 - C_4 , сульфидов, тиофена и его производных), метанола в газе сепарации методом газовой хроматографии.

Часть 2 устанавливает методику определения компонентно-фракционного состава конденсата газового нестабильного методом газовой хроматографии с предварительным разгазированием пробы.

Настоящая часть устанавливает методику хроматографического определения молярной (массовой) доли индивидуальных углеводородов от C_1 до C_5 , углеводородных фракций от C_6 до C_{44} (или до C_{12+} Высшие), азота, диоксида углерода, сероводорода, индивидуальных серосодержащих соединений и

метанола в пробах конденсата газового нестабильного прямым вводом пробы в хроматограф (без предварительного разгазирования).

Часть 4 устанавливает метод вычисления компонентно-фракционного состава газоконденсатной смеси на основе результатов экспериментального определения компонентного состава газа сепарации и компонентно-фракционного состава нестабильного газового конденсата.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГАЗОКОНДЕНСАТНАЯ СМЕСЬ.

Часть 1. КОНДЕНСАТ ГАЗОВЫЙ НЕСТАБИЛЬНЫЙ.

Определение компонентно-фракционного состава методом газовой хроматографии без предварительного разгазирования пробы

Gas-condensate mixture. Part 3. Unstable gas condensate.

Component-fraction composition definition by means of gas chromatography without test portion preliminary degasification.

Дата введения _____

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает методику измерений молярной (массовой) доли индивидуальных углеводородов от C_1 до C_5 , углеводородных фракций от C_6 до C_{44} (или до C_{12+} Высшие), неуглеводородных компонентов (азот, диоксид углерода), сероводорода, индивидуальных серосодержащих соединений (серооксид углерода, дисульфид углерода, метилмеркаптан, этилмеркаптан, диметилсульфид, *изо*-пропилмеркаптан, *н*-пропилмеркаптан, метилэтилсульфид, 2-метил-2-пропилмеркаптан, 2-метил-1-пропилмеркаптан, 1-метил-1-пропилмеркаптан, *н*-бутилмеркаптан, диэтилсульфид, диметилдисульфид, тетрагидротиофен, 2-этилтиофен, 2,5-диметилтиофен, метилэтилдисульфид, диэтилдисульфид) и метанола в конденсате газовом нестабильном методом газовой хроматографии прямым вводом пробы в хроматограф в диапазонах, приведенных в таблице 1.

1.2 Методика применяется для определения состава проб конденсата газового нестабильного в одну стадию без их предварительного разгазирования прямым вводом пробы в хроматограф под давлением.

1.3 Методика предназначена для применения в аналитических (испытательных) лабораториях и узлах измерений количества конденсата газового нестабильного газодобывающих и газоперерабатывающих предприятий и организаций при контроле состава конденсата газового нестабильного.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

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

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

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

ГОСТ 13861–89 Редукторы для газопламенной обработки. Общие технические условия

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

ГОСТ 17567–81 Хроматография газовая. Термины и определения

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

ГОСТ Р 8.563–2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений

ГОСТ Р 51330.19–99 Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 20. Данные по горючим газам и парам, относящиеся к эксплуатации электрооборудования

ГОСТ Р 51673–2000 Водород газообразный чистый. Технические условия

ГОСТ Р 55609–2013 Отбор проб газового конденсата, сжиженного углеводородного газа и широкой фракции легких углеводородов. Общие требования

ГОСТ Р 54910–2012 Залежи газоконденсатные и нефтегазо-конденсатные. Характеристики углеводородов газоконденсатные. Термины и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-1–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

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

ГОСТ Р ИСО 14001–2007 Системы экологического менеджмента. Требования и руководство по применению

П р и м е ч а н и е – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования – на официальном сайте национального органа Российской Федерации по стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячно издаваемого 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. Сокращения

3.1 В настоящем стандарте применены термины в соответствии с ГОСТ 17567, ГОСТ Р ИСО 5725-1, ГОСТ Р 8.563, ГОСТ Р 54910, а также следующие термины с соответствующими определениями и сокращениями:

нестабильный конденсат (газоконденсатных и нефтегазоконденсатных залежей): Конденсат, содержащий в растворенном виде газообразные углеводороды и неуглеводородные компоненты, выделяющиеся при приведении его к стандартным условиям. [ГОСТ Р 54910-2012, статья 17]
--

компонентно-фракционный состав конденсата газового нестабильного, КФС: Состав конденсата газового нестабильного, определяющий содержание в нем индивидуальных компонентов – легких углеводородов, неуглеводородных компонентов и серосодержащих соединений – и углеводородных фракций, ранжированных по числу атомов углерода (КФС_c) или по диапазонам температур кипения (КФС_t), выраженный в единицах массовой или молярной доли.

полезная площадь хроматограммы: Площадь хроматограммы, заключенная между линией хроматограммы и нулевой (базовой) линией.

нулевая (базовая) линия: Графическое отображение базового сигнала детектора, зафиксированное во время проведения холостого опыта и соответствующее нулевой концентрации анализируемых веществ в пробе.

баллон постоянного давления поршневого типа, БП-ПД:
Пробоотборник под высоким давлением, со свободно плавающим внутри поршнем, который разделяет пробоотборник на два разных отделения: камеру с продуктом и камеру с инертным газом.

[ГОСТ Р 55609-2013, статья 3.9]

3.2 В настоящем стандарте применены следующие сокращения:

АПХК – аппаратно-программный хроматографический комплекс;

БП-ПД – баллон постоянного давления поршневого типа;

ДТП – детектор по теплопроводности;

КГН – конденсат газовый нестабильный;

КФС – компонентно-фракционный состав;

КФС_c – КФС, при котором углеводородные фракции ранжированы по числу атомов углерода;

КФС_t – КФС, при котором углеводородные фракции ранжированы по диапазонам температур кипения;

ПДК – предельно допустимая концентрация;

ПИД – пламенно-ионизационный детектор;

ПФД – пламенно-фотометрический детектор;

ССС – серосодержащие соединения.

4 Требования к показателям точности

4.1 Диапазоны измерений молярной доли углеводородных компонентов и фракций, диоксида углерода, азота, сероводорода, серосодержащих соединений и метанола в анализируемой пробе КГН указаны в таблице 1.

4.2 Значения абсолютной расширенной неопределенности

результатов измерений $U(x)$ при коэффициенте охвата $k=2$ приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 1 – Диапазон измерений молярной доли компонентов и фракций в анализируемой пробе КГН на лабораторном хроматографе

Наименование компонента, фракции	Диапазон молярной доли компонента, x , %
Метан	0,05 – 25,00
Этан	0,05 – 25 ,00
Пропан	0,05 – 25,00
<i>изо</i> -бутан	0,1 – 15,0
<i>н</i> -бутан	0,1 – 15,0
<i>изо</i> -пентан	0,1 – 10,0
<i>н</i> -пентан	0,1 – 10,0
Неопентан	0,05 – 1,00
Углеводороды C_6	1 – 10
Углеводороды C_7	1 – 15
Углеводороды C_8	1 – 15
Углеводороды C_9	0,01 – 10,00
Углеводороды C_{10}	0,01 – 10,00
Углеводороды C_{11}	0,01 – 10,00
Углеводороды C_{12}	0,01 – 10,00
Углеводороды C_{13}	0,01 – 10,00
Углеводороды C_{14}	0,01 – 10,00
Углеводороды C_{15}	0,01 – 10,00
Углеводороды C_{16}	0,01 – 5,00
Углеводороды C_{17}	0,01 – 5,00
Углеводороды C_{18}	0,01 – 5,00

Продолжение таблицы 1

Наименование компонента, фракции	Диапазон молярной доли компонента, x, %
Углеводороды C ₁₉	0,01 – 5,00
Углеводороды C ₂₀	0,01 – 5,00
Углеводороды C ₂₁	0,01 – 5,00
Углеводороды C ₂₂	0,01 – 5,00
Углеводороды C ₂₃	0,01 – 5,00
Углеводороды C ₂₄	0,01 – 5,00
Углеводороды C ₂₅	0,01 – 5,00
Углеводороды C ₂₆	0,01 – 5,00
Углеводороды C ₂₇	0,01 – 5,00
Углеводороды C ₂₈	0,01 – 5,00
Углеводороды C ₂₉	0,01 – 5,00
Углеводороды C ₃₀	0,005 – 2,50
Углеводороды C ₃₁	0,005 – 2,50
Углеводороды C ₃₂	0,005 – 2,50
Углеводороды C ₃₃	0,005 – 2,50
Углеводороды C ₃₄	0,005 – 2,50
Углеводороды C ₃₅	0,005 – 2,50
Углеводороды C ₃₆	0,005 – 2,50
Углеводороды C ₃₇	0,005 – 2,50
Углеводороды C ₃₈	0,005 – 2,50
Углеводороды C ₃₉	0,005 – 2,50
Углеводороды C ₄₀	0,005 – 2,50
Углеводороды C ₄₁	0,005 – 2,50
Углеводороды C ₄₂	0,005 – 2,50
Углеводороды C ₄₃	0,005 – 2,50
Углеводороды C ₄₄	0,005 – 2,50

Окончание таблицы 1

Наименование компонента, фракции	Диапазон молярной доли компонента, <i>x</i> , %
Псевдокомпонент C _{12+Высшие}	0,01 – 10,00
Диоксид углерода	0,01 – 1,00
Азот	0,01 – 1,00
Сероводород (H ₂ S)	0,01 – 50,0
Карбонилсульфид (COS)	0,01 – 1,00
Дисульфид углерода (CS ₂)	0,01 – 0,10
Метилмеркаптан (CH ₃ SH)	0,01 – 0,25
Этилмеркаптан (C ₂ H ₅ SH)	0,01 – 0,15
Диметилсульфид (C ₂ H ₆ S)	0,01 – 0,10
<i>изо</i> -пропилмеркаптан (<i>i</i> -C ₃ H ₇ SH)	0,01 – 0,10
<i>н</i> -пропилмеркаптан (C ₃ H ₇ SH)	0,01 – 0,10
2-метил-2-пропилмеркаптан (<i>tert</i> -C ₄ H ₉ SH)	0,01 – 0,10
2-метил-1-пропилмеркаптан (<i>i</i> -C ₄ H ₉ SH)	0,01 – 0,10
1-метил-1-пропилмеркаптан (<i>sec</i> -C ₄ H ₉ SH)	0,01 – 0,10
Метилэтилсульфид (C ₃ H ₈ S)	0,01 – 0,10
<i>н</i> -бутилмеркаптан (C ₄ H ₉ SH)	0,01 – 0,10
Диметилдисульфид (C ₂ H ₆ S ₂)	0,01 – 0,10
Диэтилсульфид (C ₄ H ₁₀ S)	0,01 – 0,10
2-Этилтиофен (C ₆ H ₈ S)	0,01 – 0,10
2,5-Диметилтиофен (C ₆ H ₈ S)	0,01 – 0,10
Метилэтилдисульфид (C ₃ H ₈ S ₂)	0,01 – 0,10
Тетрагидротиофен (C ₄ H ₈ S)	0,01 – 0,10
Диэтилдисульфид (C ₄ H ₉ S ₂)	0,01 – 0,10
Метанол	0,002 – 0,500

Т а б л и ц а 2 – Значения абсолютной расширенной неопределенности результатов измерений для лабораторных хроматографов

Наименование компонента	Диапазон молярной доли, x , %	Абсолютная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата $k=2$, %
Индивидуальные углеводородные компоненты, азот, диоксид углерода, углеводородные фракции	0,005 – 0,100	$0,3 \cdot x$
	0,1 – 1,0	$0,19 \cdot x + 0,011$
	1 – 10	$0,14 \cdot x + 0,06$
	10 – 25	$0,07 \cdot x + 0,075$
Псевдокомпонент C_{12+} Высшие	0,01 – 10,0	$0,3 \cdot x$
Сероводород и серосодержащие соединения	0,01 – 1,00	$0,3 \cdot x$
	1 – 10	$0,14 \cdot x + 0,06$
	10 – 50	$0,07 \cdot x + 0,075$
Метанол	0,002 – 0,500	$0,3 \cdot x$
<p>П р и м е ч а н и е – Указанная расширенная неопределенность соответствует границам абсолютной погрешности результата измерений молярной доли компонента и фракции при доверительной вероятности $P = 0,95$.</p>		

5 Метод измерений

5.1 Измерение молярной доли компонентов и фракций КГН выполняют газохроматографическим методом, основанным на разделении компонентов в газоадсорбционном и/или газожидкостном вариантах хроматографии.

5.2 Для измерений молярной доли компонентов КГН используют лабораторные и потоковые хроматографы.

5.3 При определении компонентно-фракционного состава КГН проводят измерения молярной доли:

- азота, диоксида углерода, сероводорода (молярная доля более 0,1 %), метанола, углеводородов от C₁ до C₃;

- индивидуальных углеводородов от C₁ до C₅ и углеводородных фракций от C₆ до C₄₄ – на лабораторных хроматографах и от C₆ до C_{12+Высшие} – на потоковых приборах;

- индивидуальных серосодержащих соединений и сероводорода (молярная доля менее 0,1 %).

Перечисленные методы измерений могут быть реализованы с использованием одной или нескольких аналитических систем.

5.4 Градуировку хроматографов проводят методом абсолютной градуировки с использованием стандартных образцов состава КГН утвержденного типа (далее – градуировочная смесь).

5.5 Идентификацию компонентов проводят по хроматограмме градуировочной смеси.

5.6 Состав КГН в единицах массовой доли устанавливают вычислением, исходя из значений измеренных молярных долей и молярной массы компонентов и фракций.

6 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам и материалам

6.1 Основные средства измерений

Хроматографы газовые или потоковые, оснащенные:

а) блоками электронного управления хроматографом, обработки и хранения хроматографической информации с компьютерным программным обеспечением;

б) хроматографическими колонками (насадочными, микронасадочными или капиллярными), изготовленными из инертного по

отношению к компонентам КГН материала с неподвижной фазой, обеспечивающей удовлетворительное разделение конкретных компонентов пробы при условиях проведения анализа;

в) комплектом детекторов, состоящим из:

- для лабораторных хроматографов: ДТП для определения азота, диоксида углерода, сероводорода (молярная доля более 0,1 %), метанола, углеводородов C_1-C_3 , ПИД для определения углеводородов, ПФД для определения сероводорода (молярная доля менее 0,1 %) и ССС;

- для потоковых хроматографов: ДТП для определения азота, диоксида углерода, сероводорода (молярная доля более 0,1 %), метанола, углеводородов от C_1 до $C_{12+Высшие}$ и ПФД для определения сероводорода (молярная доля менее 0,1 %) и ССС.

Детекторы должны обеспечивать предел обнаружения молярной 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) одним или более термостатом, обеспечивающим программируемое регулирование скорости подъема температуры и поддержание заданной температуры с погрешностью не более 0,1 °С во всем интервале рабочих температур;

д) системой охлаждения термостата колонок до температуры 0 °С;

е) автоматической системой ввода постоянного количества пробы КГН в жидком однофазном состоянии под давлением до 10 МПа. Система ввода пробы может состоять из одного или более дозирующих устройств;

ж) системой охлаждения пробоотборной зоны дозирующих устройств для обеспечения жидкофазного состояния вводимой пробы КГН.

6.2 Средства градуировки

В качестве средств градуировки используют стандартные образцы состава конденсата газового нестабильного утвержденного типа с метрологическими характеристиками, приведенными в таблице А.1 (приложение А), в специализированных баллонах поршневого типа постоянного давления (далее – градуировочная смесь).

6.3 Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы

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

- специализированные баллоны поршневого типа постоянного давления, например, БП-ПД по ТУ 4389-018-12908609-10¹;

- манометр образцовый класса точности 0,4, например, манометр типа МО-160-0,6 МПа по ТУ 25-05-1664-74²;

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

- барометр-анероид с диапазоном измерений от 79,5 до 106,5 кПа и ценой деления 0,1 кПа, например, барометр-анероид БАММ-1 по ТУ 25-11.1513-79³;

- гигрометр (психрометр) с диапазоном измерений относительной влажности от 30 % до 90 %, пределом допускаемой абсолютной погрешности не более ± 5 °С, например, гигрометр психрометрический типа ВИТ-2 по ТУ 251-11.1645-84⁴;

¹ ТУ 4389-018-12908609-10 «Пробоотборники поршневые постоянного давления вместимостью 0,15; 1 и 2 дм³».

² ТУ 25-05-1664-74 «Манометры образцовые типа МО-160».

³ ТУ 25-11.1513-79 «Барометр-анероид метеорологический БАММ-1».

⁴ ТУ 251-11.1645-84 «Гигрометр психрометрический типа ВИТ-2».

- редуктор баллонный, например, типа БКО-25-2 или БКО-50-2 по ГОСТ 13861;
- гелий газообразный с массовой долей не менее 99,995 %, например, гелий марки А по ТУ 0271-135-31323949-05⁵;
- водород газообразный первого или высшего сорта по ГОСТ Р 51673;
- воздух сжатый класса 0 по ГОСТ 17433.

6.3.2 Допускается использование других вспомогательных средств измерений, устройств и материалов аналогичного назначения, технические характеристики которых не уступают указанным, а также материалов, обеспечивающих нормативы точности при проведении измерений.

П р и м е ч а н и е – Все газовые линии, а также все части основного и вспомогательного оборудования, контактирующие с конденсатом газовым нестабильным, должны быть изготовлены из материала, инертного по отношению к компонентам пробы КГН не приводящего к изменению его состава.

7 Требования безопасности и охраны окружающей среды

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

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

7.3 Предельно допустимые концентрации в воздухе рабочей зоны

⁵ ТУ 0271-135-31323949-05 «Гелий газообразный (сжатый)».

паров углеводородов установлены в ГОСТ 12.1.005 и гигиенических нормативах ГН 2.2.5.1313-03 [2].

7.4 Помещения, в которых проводятся работы с конденсатом газовым нестабильным, должны быть обеспечены вентиляцией, отвечающей требованиям ГОСТ 12.4.021.

7.5 Пары углеводородов образуют с воздухом горючие взрывоопасные смеси. Концентрационные пределы распространения пламени рассчитывают по ГОСТ Р 51330.19.

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

7.7 При работе с КГН должны соблюдаться требования Федеральных норм и правил в области промышленной безопасности [3] и требования ТР ТС 032/2013 [4].

7.8 При работе с метанолом должны соблюдаться санитарно-гигиенические требования СП 2.3.3.2892-11 [5].

7.9 Общие правила по обеспечению взрыво- и пожаробезопасности, меры предупреждения и средства защиты работающих от воздействия конденсатом газовым нестабильным, требования к личной гигиене, оборудованию и помещениям регламентируется системой стандартов безопасности труда, утвержденных в организации в установленном порядке.

8 Требования к квалификации персонала

К выполнению измерений и обработке результатов допускают лиц, имеющих квалификацию лаборанта химического анализа не ниже четвертого разряда, опыт работы с КГН, находящимся в баллонах под

давлением, 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 настоящую методику измерений.

Ремонт, наладку и подготовку к государственной поверке средств измерений осуществляет сервисный инженер, приборист или слесарь КИПиА, имеющий образование не ниже средне-специального и квалификацию не ниже третьего квалификационного разряда.

К обслуживанию потоковых хроматографов и анализаторов допускают лиц, имеющих образование не ниже средне-специального, квалификационную категорию по электробезопасности не ниже III, аттестованных в области общих требований промышленной безопасности.

9 Требования к условиям измерений

9.1 Общие условия выполнения хроматографических измерений

9.1.1 При выполнении хроматографических измерений на лабораторных хроматографах соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха от 15 °С до 25 °С;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм.рт.ст.);
- относительная влажность воздуха не выше 80 % при температуре 25 °С;
- напряжение переменного тока 220 В \pm 10 %;

- частота переменного тока (50 ± 1) Гц;
- механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля, влияющие на работу аппаратуры, должны отсутствовать;
- содержание химических веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать санитарно-гигиенические нормативы по ГОСТ 12.1.005.

9.1.2 При выполнении хроматографических измерений на потоковых хроматографах соблюдают условия, установленные в организацией-изготовителем в эксплуатационной документации на прибор. К применению допускают основные и вспомогательные средства измерения утвержденного типа, соответствующие требованиям Федерального закона № 102-ФЗ [6], внесенные в Федеральный реестр средств измерений и прошедшие поверку.

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

9.1.4 Вспомогательные средства измерений применяют в соответствии с требованиями руководства по эксплуатации и безопасности их применения.

9.1.5 Соотношение регистрируемого выходного сигнала (высота пика) индивидуального компонента и сигнала шума нулевой линии на участке хроматограммы, соответствующем времени выхода компонента, должно быть не менее:

- 10 для ДТП;
- 100 для ПИД;
- 100 для ПФД.

9.1.6 С целью обеспечения измерения молярной доли индивидуально определяемых компонентов пробы КГН устанавливают норматив на приемлемое разрешение для двух соседних пиков ($Z_{1,2}$) по формуле

$$Z_{1,2} = \frac{2 \cdot (\tau_2 - \tau_1)}{(\lambda_2 + \lambda_1)}, \quad (9.1)$$

где λ_1 и λ_2 – значения ширины пиков компонентов 1 и 2 в основании, с;
 τ_1 и τ_2 – время удерживания для компонентов 1 и 2, с.

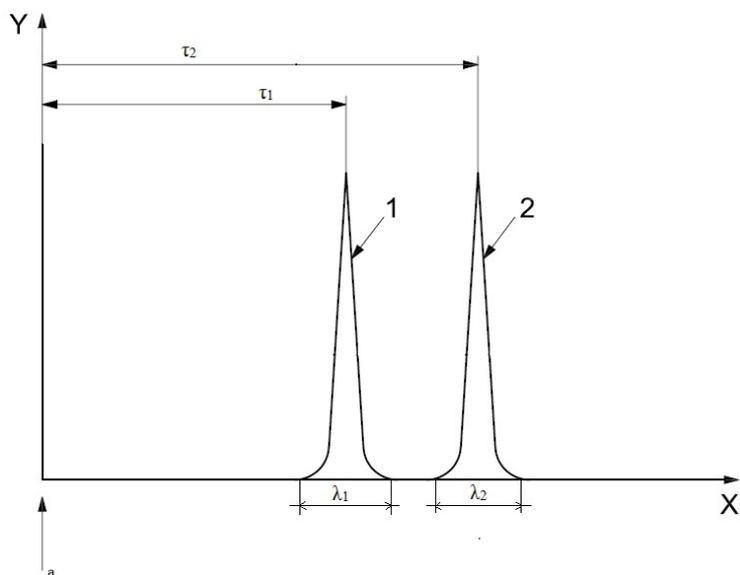
Значение норматива на приемлемое разрешение устанавливает сервисный инженер при проведении пуско-наладочных работ хроматографического оборудования и при внедрении методики измерений в лаборатории.

Норматив на приемлемое разрешение контролируют в соответствии с планом внутрилабораторного контроля, а также при проведении периодической поверки, при необходимости – корректируют.

Для установления норматива на приемлемое разрешение используют градуировочную смесь.

Пары компонентов для установления значения норматива на приемлемое разрешение выбираются в зависимости от типа применяемой колонки, количества колонок, используемой методики измерений.

В качестве парных компонентов рекомендуется использовать: азот – метан, метан – диоксид углерода, диоксид углерода – этан, пропан – изобутан, изобутан – *n*-бутан, гексадекан – октадекан, метилмеркаптан – этилмеркаптан, *изо*-пропилмеркаптан – *n*-пропилмеркаптан.



X – время в секундах; Y – выходной сигнал детектора; 1 – компонент 1;
2 – компонент 2; а – ввод пробы

Рисунок 9.1 – Параметры разделяющей способности колонки для определения норматива на приемлемое разрешение

9.1.7 Указанные в разделе 5 методы измерений могут быть реализованы с применением одного или нескольких АПХК различных конфигураций, с применением различных условий хроматографического разделения компонентов КГН.

Условия хроматографического разделения определяемых компонентов и фракций КГН зависят от модели используемого лабораторного или потокового хроматографа, детекторов и хроматографических колонок.

П р и м е ч а н и е – При измерении компонентно-фракционного состава КГН без предварительного разгазирования пробы рекомендуется не использовать деление потока пробы.

10 Отбор проб

10.1 Отбор проб конденсата газового нестабильного проводят в соответствии с ГОСТ Р 55609 в специализированные баллоны постоянного давления поршневого типа.

10.2 Отбор проб КГН должен обеспечить ее представительность и однофазность.

11 Подготовка к проведению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

- монтаж и подготовку аппаратуры;
- установку хроматографических колонок (в случае, если монтаж хроматографических колонок не проведен организацией–изготовителем);
- кондиционирование или регенерацию хроматографических колонок;
- настройку хроматографа;
- анализ холостой пробы;
- градуировку хроматографа.

11.1 Монтаж и подготовка аппаратуры

Монтаж электрических, газовых линий и подготовку аппаратуры к измерениям осуществляют согласно соответствующим разделам эксплуатационных документов организации-изготовителя.

Все линии подачи градуировочной смеси и анализируемого газа должны быть изготовлены из материалов, инертных по отношению к компонентам нестабильного газового конденсата.

11.2 Установка хроматографических колонок

Хроматографические колонки могут входить в комплект поставки и устанавливаться в хроматограф в организации-изготовителе. Установку или замену хроматографических колонок в лаборатории проводит сервисный инженер или специалист пользователя в соответствии с указаниями, приведенными в руководстве по эксплуатации хроматографа.

11.3 Кондиционирование и регенерация хроматографических колонок

11.3.1 Кондиционирование и регенерацию хроматографической колонки проводят непосредственно в рабочем хроматографе в соответствии с рекомендациями организации-изготовителя.

11.3.2 Регенерацию колонки в процессе эксплуатации проводят:

- при ухудшении разделительных характеристик хроматографической колонки, при котором разрешение двух соседних пиков выходит за установленные нормативы;
- при превышении более чем в три раза значения уровня шумов нулевой линии, приведенного в методике поверки;
- при изменении времени удерживания компонентов более границ временных окон, определенных при первичной настройке хроматографа и установленных в программе сбора и обработки хроматографических данных.

Нормативом удовлетворительного состояния хроматографической колонки является зафиксированное не превышение высоты в три уровня шума нулевой линии.

11.4 Настройка хроматографа

11.4.1 Первичная настройка хроматографического оборудования проводится в организации-изготовителе или при пуско-наладочных работах на месте эксплуатации.

11.4.2 Настройка рабочего режима хроматографического оборудования в лаборатории проводится сервисным инженером поставщика оборудования или оператором самостоятельно согласно эксплуатационной документации на хроматографическое оборудование.

11.5 Анализ холостой пробы

11.5.1 Анализ холостой пробы проводят для установления уровня дрейфа нулевой (базовой) линии при выбранных условиях хроматографического разделения (без ввода пробы и без участия системы ввода пробы).

11.5.2 Анализ холостой пробы проводят перед проведением серии измерений не менее одного раза в день.

Примечание – Результат холостой пробы вычитают из результата анализа пробы для исключения любых не связанных с пробой результатов.

11.6 Градуировка хроматографа

11.6.1 Градуировку хроматографа проводят методом абсолютной

градуировки.

11.5.3 Для градуировки используют градуировочные смеси по п. 6.2.

Для изомеров углеводородов от C_6 и выше значения градуировочных коэффициентов принимают равными значениям, установленным для соответствующего углеводорода нормального строения.

Номенклатура серосодержащих компонентов в градуировочной смеси должна соответствовать номенклатуре серосодержащих компонентов, подлежащих контролю в анализируемой пробе КГН.

П р и м е ч а н и е – Градуировочная смесь должна по возможности максимально отражать состав анализируемой пробы КГН в отношении углеводородов нормального строения, неуглеводородных компонентов и серосодержащих соединений. Целесообразно включать в состав градуировочной смеси соединения, присутствие которых в пробе КГН установлено в ходе предыдущих анализов, со значением молярной доли, соизмеримой со значением молярной доли углеводородов нормального строения.

11.6.4 Градуировку лабораторного хроматографа проводят в день проведения измерений в условиях, аналогичных условиям проведения анализа.

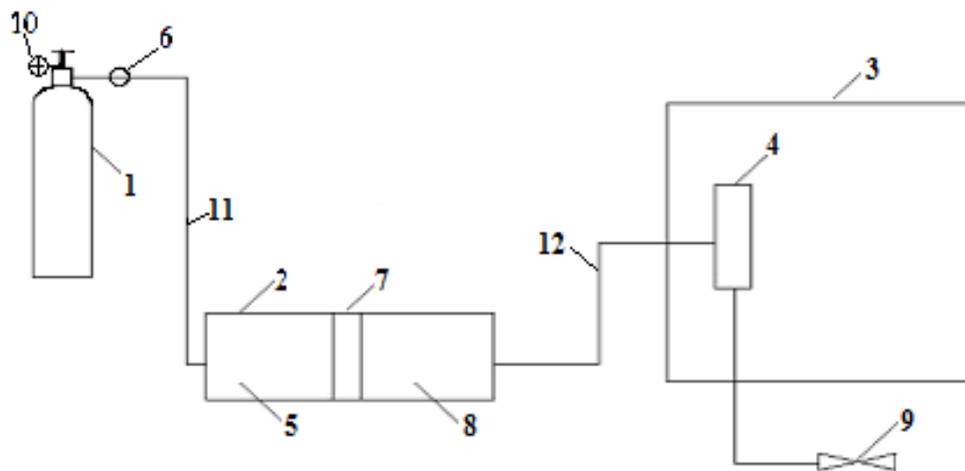
Потоковый хроматограф градуируют не реже, чем один раз в сутки.

11.6.5 При проведении градуировки устанавливают условия хроматографических измерений.

11.6.6 Проводят анализ холостой пробы и регистрируют нулевую (базовую) линию.

11.6.7 БП-ПД с градуировочной смесью подсоединяют к хроматографу.

Принципиальная схема ввода градуировочной смеси в хроматограф представлена на рисунке 11.1.



- 1 – баллон с рабочим газом (инертный газ, например, гелий); 2 – БП-ПД;
3 – хроматограф; 4 – автоматизированная система ввода пробы КГН;
5 – камера рабочего газа; 6 – редуктор; 7 – поршень; 8 – камера с градуировочной смесью (пробой КГН); 9 – запорный вентиль;
10 – манометр; 11 – линия подачи рабочего газа; 12 – линия подачи градуировочной смеси (пробы КГН).

Рисунок 11.1 – Принципиальная схема ввода градуировочной смеси

Подачу градуировочной смеси из БП-ПД в хроматограф осуществляют путем ее вытеснения с помощью рабочего газа при давлении, превышающем не менее, чем на 0,5 МПа давление насыщенных паров градуировочной смеси, указанное в паспорте на ГСО.

Приоткрывают выходной вентиль камеры пробы БП-ПД и заполняют линию, ведущую к дозирующему устройству. Запорный вентиль 9 используют для создания давления на выходе жидкой пробы с целью сохранения однофазного потока через систему дозирования.

После достижения на выходе из системы дозирования потока однофазного состояния (отсутствие в линии пузырьков газа) проводят ввод пробы в хроматограф. Закрывают выходной вентиль камеры пробы БП-ПД, вентиль газовой камеры БП-ПД и вентиль баллона с рабочим газом.

Примечание – Линию подачи градуировочной смеси в хроматограф и линию от системы ввода пробы (4) до запорного вентиля (9) следует изготавливать из прозрачного материала, позволяющего визуально контролировать однофазность подаваемой пробы.

11.6.8 Регистрируют хроматограммы градуировочной смеси не менее трех раз. Из хроматограммы вычитают нулевую (базовую) линию, полученную при проведении анализа холостой пробы, устанавливают полезную площадь ($A_{i_{1,2,3}}$), вычисляют текущие значения градуировочного коэффициента для каждого i -го компонента градуировочной смеси и проводят проверку приемлемости.

Проверку приемлемости значений градуировочных коэффициентов лабораторного хроматографа проводит оператор.

Проверка приемлемости потокового хроматографа осуществляется автоматически блоком электронного управления хроматографом.

11.6.8.1 Для детекторов с линейной градуировочной характеристикой (ПВД и ДТД) для вычисления текущего значения градуировочного коэффициента ($K_{i_{1,2,3}}$) используют формулу

$$K_{i_{1,2,3}} = \frac{x_i^{\text{ГСО}}}{A_{i_{1,2,3}}^{\text{ГСО}}}, \quad (11.1)$$

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

$A_{i_{1,2,3}}^{\text{ГСО}}$ – полезная площадь пика i -го компонента в градуировочной смеси, полученная при первом, втором и третьем вводе градуировочной смеси, единицы счета.

Проверку приемлемости проводят по значению относительного размаха (R_{K_i}), вычисляемого по формуле

$$R_{K_i} = \frac{K_{i_{\max}} - K_{i_{\min}}}{K_{i_{\text{cp}}}} \cdot 100, \quad (11.2)$$

где $K_{i_{\max}}, K_{i_{\min}}, K_{i_{\text{cp}}}$ – максимальное, минимальное и среднее значение градуировочного коэффициента для i -го компонента градуировочной смеси.

Результат градуировки хроматографа считают приемлемыми, если значение относительного размаха (R_{K_i}) полученных значений градуировочных коэффициентов (K_i) не превышает пределов допустимых значений (R'_{K_i}), вычисляемых для каждого i -го компонента по формуле

$$R'_{K_i} \leq 0,8 \cdot U_{oi}, \quad (11.3)$$

где U_{oi} – относительная расширенная неопределенность результата измерений по данной методике для значения молярной доли i -го компонента, равного значению его молярной доли в градуировочной смеси, %.

Значение относительной расширенной неопределенности (U_{oi}) вычисляют по формуле

$$U_{oi} = \frac{U(x_i)}{x_i} \cdot 100, \quad (11.4)$$

где $U(x_i)$ – значение абсолютной расширенной неопределенности значения молярной доли i -го компонента в градуировочной смеси, рассчитанное по формуле таблицы 2 для соответствующего значения молярной доли, указанного в паспорте на ГСО, %.

За результат определения градуировочного коэффициента (K_i) для i -го

компонента принимают среднеарифметическое значение из трех последовательно полученных значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости (11.3).

Если по результатам трех измерений не получен результат, удовлетворяющий требованиям норматива размаха, проводят дополнительное измерение и рассчитывают размах значений градуировочного коэффициента по результатам трех последовательно полученных значений.

В том случае, если совокупность последовательно полученных значений градуировочных коэффициентов для каждого для i -го компонента не имеет вид монотонно убывающего или возрастающего ряда значений, допускается за результат определения градуировочного коэффициента (K_i) принимать среднеарифметическое из пяти текущих значений.

П р и м е ч а н и е – Значения градуировочных коэффициентов для изомеров углеводородных компонентов КГН, отсутствующих в градуировочной смеси, принимают равными значениям градуировочных коэффициентов, установленным для углеводородов нормального строения с аналогичным числом атомов углерода.

11.6.8.2 Для определения положения температурных границ углеводородных фракций КГН, располагающихся на хроматограмме позднее $n-C_5$, строят график зависимости времени удерживания углеводородов от их температуры кипения (далее по тексту – график зависимости).

Для построения графика зависимости используют хроматограмму градуировочной смеси, полученную при градуировке хроматографа. На хроматограмме определяют время удерживания для каждого углеводорода. На графике откладывают зависимость времен удерживания углеводородов градуировочной смеси от их температур кипения.

Температуры кипения *n*-алканов приведены в таблице Б.1 (приложение Б).

Построенный график зависимости используется для разметки хроматограммы пробы КГН для получения КФС_т.

11.6.8.3 При использовании детектора, имеющего нелинейную градуировочную характеристику (ПФД), градуировку хроматографа проводят по двум точкам, соответствующим 20 % (x_1) и 80 % (x_2) от верхнего предела диапазона измерений.

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

Площадь пика и молярная доля каждого *i*-го серосодержащего компонента (x_i) связаны уравнением

$$A_i = k \cdot x_i^n, \quad (11.5)$$

где k и n — коэффициенты, определяемые по формулам:

$$k = \frac{A_2}{x_2^n}, \quad (11.6)$$

$$n = \frac{\lg \frac{A_1}{A_2}}{\lg \frac{x_1}{x_2}}, \quad (11.7)$$

где A_1 и A_2 – полезные площади *i*-го компонента в градуировочных смесях x_1 и x_2 , выраженные в единицах счета для большего и меньшего значения молярной доли соответственно.

Проверку приемлемости полученных значений полезных площадей пиков проводят по значению относительного размаха (R_{A_i}), вычисляемого по формуле

$$R_A = \frac{(A_{i_{\max}} - A_{i_{\min}})}{A_{i_{\text{cp}}}} \cdot 100, \quad (11.8)$$

где $A_{i_{\max}}$, $A_{i_{\min}}$, $A_{i_{\text{cp}}}$ – максимальное, минимальное и среднее значение полезной площади пика для i -го серосодержащего компонента градуировочной смеси.

Результат градуировки хроматографа считают приемлемыми, если значение относительного размаха (R_A) полученных значений полезной площади пика не превышает пределов допускаемых значений (R'_{A_i}), вычисляемых для каждого i -го серосодержащего компонента по формуле

$$R'_A = 0,6 \cdot U_{oi}, \quad (11.9)$$

где U_{oi} – относительная расширенная неопределенность результата измерений по данной методике для значения молярной доли i -го компонента, равного значению его молярной доли в градуировочной смеси, %.

Значение относительной расширенной неопределенности (U_{oi}) вычисляют по формуле (11.4).

За результат определения полезной площади пиков (A_1) и (A_2) принимают среднеарифметическое значение трех полученных значений, удовлетворяющих требованию приемлемости, рассчитываемому по формуле (11.9).

По значениям $\lg A_1$ и $\lg A_2$ вычисляют значения коэффициентов k по формуле (11.6) и n по формуле (11.7).

Если по результатам трех измерений не получен результат, удовлетворяющий требованиям норматива размаха, проводят дополнительное измерение и рассчитывают размах по результатам трех полученных значений.

В случае, если в серии из пяти измерений не получены удовлетворяющие нормативам значения, измерения прекращают, выясняют причину нестабильности показаний хроматографа и предпринимают мероприятия по ее устранению.

В том случае, если молярная доля компонентов в градуировочной смеси отличается от молярной доли компонентов в анализируемой пробе КГН не более, чем на 50 %, при применении детектора ПФД допускается использовать градуировочную зависимость вида $x = f(\sqrt{A})$.

12 Определение компонентно-фракционного состава конденсата газового нестабильного

12.1 Определение метана, этана, пропана, азота, диоксида углерода, сероводорода и метанола

12.1.1 Условия хроматографического разделения

Хроматографическое определение молярной доли азота, диоксида углерода, сероводорода (с молярной долей более 0,10 %), углеводородов C_1 – C_3 и метанола проводят в изотермическом режиме с использованием ДТП и

насадочной колонки. После регистрации на хроматограмме пика н-бутана применяют обратную продувку для удаления более тяжелых углеводородов.

Пример задания условий хроматографического разделения компонентов, реализуемый на лабораторном хроматографе с насадочной колонкой и ДТП:

- тип колонки (предколонки и основной) набивная
- адсорбент Porapak Q
- фракция, меш (мм) 80–100
(0,15–0,18)
- длина предколонки, м 1
- длина основной колонки, м 2,0
- внутренний диаметр колонки, мм 3,0
- газ-носитель гелий
- объемный расход газа-носителя, см³/мин 20
- тип детектора ДТП
- температура испарительной камеры, °С 200
- температурный режим термостата колонок изотермический
- температура дополнительного термостата
колонок, °С 120
- рабочая температура детектора, °С 200
- объем пробы, мм³ 1,2

Типовая хроматограмма, полученная при указанных условиях, представлена на рисунке В.1 (приложения В).

12.1.2 Выполнение измерений

12.1.2.1 К выполнению измерений молярной доли компонентов и

фракций в анализируемой пробе КГН приступают после получения положительных результатов градуировки хроматографа и снятия нулевой (базовой) линии.

12.1.2.2 Присоединение пробоотборника БП-ПД к хроматографу и ввод пробы проводят аналогично п.11.6.4.

12.1.2.3 На лабораторном хроматографе измерение молярной доли компонентов проводят дважды, на потоковом – единожды.

12.1.2.4 Идентификацию компонентов проводят путем сравнения с хроматограммой, полученной при анализе градуировочной смеси.

12.1.2.5 После завершения регистрации двух хроматограмм и их идентификации вычисляют значения молярной доли компонентов КГН в соответствии с формулой

$$x_i = K_i \cdot A_i, \quad (12.1)$$

где x_i – молярная доля i -го компонента в анализируемой пробе КГН, %;

K_i – градуировочный коэффициент для i -го компонента пробы КГН;

A_i – полезная площадь пика i -го компонента пробы КГН, единицы счета.

Примечание – При указанных условиях хроматографического разделения полезная площадь пика соответствует фактической площади пика компонента без вычитания нулевой (базовой) линии.

Проверку приемлемости результатов двух последовательных измерений для лабораторного хроматографа проводят по значению абсолютного расхождения (r_i), вычисляемого по формуле

$$r_i = |x_{i_1} - x_{i_2}| \quad (12.2)$$

Результаты считают приемлемыми, если значение абсолютного

расхождения (r_i) не превышает пределов допускаемых значений (r'_i), вычисляемых по формулам

для значений молярной доли более 10,0 %

$$r'_i \leq 0,8 \cdot U(x_i), \quad (12.3)$$

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

$$r'_i \leq 1,2 \cdot U(x_i), \quad (12.4)$$

для значений молярной доли менее 1,0 %

$$r'_i \leq 1,4 \cdot U(x_i) \quad (12.5)$$

где $U(x_i)$ – значение абсолютной расширенной неопределенности измерений молярной доли i -го компонента, вычисленное по формулам таблицы 2.

За результат измерений молярной доли компонентов в анализируемой пробе КГН на лабораторном хроматографе принимают среднеарифметическое значение из двух полученных значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости по формулам (12.3) – (12.5), и рассматривают его как ненормализованное (x_i^*).

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

В том случае, если совокупность последовательно полученных значений градуировочных коэффициентов для каждого i -го компонента не имеет вид монотонно убывающего или возрастающего ряда значений, допускается за результат определения градуировочного коэффициента (K_i) принимать среднеарифметическое из пяти текущих значений.

12.2 Определение компонентно-группового и компонентно-фракционного углеводородного состава

12.2.1 Условия хроматографического разделения

12.2.1.1 Хроматографическое определение индивидуальных углеводородов C_4 , C_5 и углеводородных фракций от C_6 до C_{44} проводят на лабораторном хроматографе в режиме температурного программирования с использованием ПИД и капиллярной хроматографической колонки. Определение углеводородов от C_4 до C_{44} может быть осуществлено одновременно (параллельно) с определением компонентов по п.12.5 на одном АПХК.

Хроматографическое определение индивидуальных углеводородов C_4 , C_5 и углеводородных фракций от C_6 до C_{12+} Высшие проводят на потоковом хроматографе.

12.2.1.2 Пример задания условий хроматографического разделения индивидуальных углеводородов C_1 - C_5 и фракций углеводородов от C_6 и выше с использованием капиллярной колонки и ПИД, реализуемых на лабораторном хроматографе

- тип 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)

- 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, см³/мин 25
- расход воздуха, см³/мин 250
- газ-носитель гелий
- расход газа-носителя, см³/мин 10
- объем дозирования пробы, мм³ 1,2

Типовая хроматограмма, полученная при указанных условиях, приведена на рисунке В.2 (приложение В).

12.2.2 Выполнение измерений

12.2.2.1 Подсоединение пробоотборника, ввод пробы и идентификация пиков – в соответствии с пп. 12.1.2.1 – 12.1.2.4.

12.2.2.2 Запись хроматограммы ведут до полного выхода из колонки всех компонентов введенной пробы КГН, что устанавливается по возвращению сигнала детектора на уровень нулевой (базовой) линии или выхода псевдокомпонента C_{12+Высшие}.

Полученную хроматограмму корректируют с учетом нулевой (базовой) линии и фиксируют полезные площади индивидуальных компонентов и фракций.

Далее проводят разметку полезной площади хроматограммы по одному из способов в зависимости от формы представления компонентно-фракционного состава КГН:

а) КФС_с – в компонентно-фракционном виде с выделением углеводородов до *n*-пентана в виде индивидуальных компонентов, углеводородов от C₆ и выше – в виде фракций по числу атомов углерода в молекуле углеводорода. Определяют полезную площадь пиков индивидуальных углеводородов до *n*-C₅. Полезную площадь, соответствующую компонентам старше *n*-C₅, размечают на участки, соответствующие фракциям по числу атомов углерода в молекуле углеводорода. Границей фракции принимают минимум сигнала детектора после выхода соответствующего *n*-парафина, например, последним пиком во фракции C₆ является *n*-C₆, во фракции C₇ является *n*-C₇ и так далее.

б) КФС_т – в компонентно-фракционном виде с выделением углеводородов от до *n*-C₅ в виде индивидуальных компонентов, углеводородов от C₆ и выше – в виде фракций, ранжированных по температурам кипения. Определяют площадь пиков индивидуальных углеводородов до *n*-C₅. Полезную площадь, соответствующую компонентам старше *n*-C₅, размечают на участки, соответствующие 10-градусным фракциям. Разметку хроматограммы на фракции проводят с использованием графика зависимости времени выхода от температуры кипения углеводорода.

Вычисляют значения молярной доли индивидуальных компонентов (x_i) по формуле (12.1) и углеводородных фракций (x_f) КГН по формуле

$$x_f = K_f \cdot \sum_f A_i, \quad (12.6)$$

где K_f – градуировочный коэффициент для температурной фракции

принимается в соответствии с положением пиков индивидуальных углеводородов, попадающих в данную фракцию, на хроматограмме градуировочной смеси по отношению к *n*-алкану, по которому установлен градуировочный коэффициент;

$\sum_f A_i$ – сумма полезных площадей пиков углеводородов, попадающих во температурную фракцию.

Если в температурную фракции попадают компоненты, подлежащие учету с различными градуировочными коэффициентами, то молярную долю фракции вычисляют сложением молярных долей, рассчитанных с использованием соответствующих градуировочных коэффициентов.

Проверку приемлемости результатов двух последовательных измерений проводят по значению абсолютного расхождения (r_i), вычисляемого по формуле

$$r_{i,f} = |x_{i,f1} - x_{i,f2}| \quad (12.7)$$

Результаты считают приемлемыми, если значение абсолютного расхождения ($r_{i,f}$) не превышает пределов допусаемых значений ($r'_{i,f}$), вычисляемых по формуле

для значений молярной доли более 10,0 %

$$r'_{i,f} \leq 0,8 \cdot U(x_i), \quad (12.8)$$

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

$$r'_{i,f} \leq 1,2 \cdot U(x_i), \quad (12.9)$$

для значений молярной доли менее 1,0 %

$$r'_{i,f} \leq 1,4 \cdot U(x_i) \quad (12.10)$$

За результат измерений молярной доли компонентов или фракций в анализируемой пробе КГН на лабораторном хроматографе принимают среднеарифметическое значение из двух полученных значений,

удовлетворяющих требованиям приемлемости, рассчитываемым по формулам (12.8) – (12.10), и рассматривают его как ненормализованное (x_i^*).

При несоответствии полученных результатов измерений молярной доли требованиям приемлемости проводят дополнительные измерения. Проверку приемлемости полученных результатов измерений проводят по результатам двух последовательно проведенных измерений.

В том случае, если совокупность последовательно полученных значений градуировочных коэффициентов для каждого i -го компонента не имеет вид монотонно убывающего или возрастающего ряда значений, допускается за результат определения градуировочного коэффициента (K_i) принимать среднеарифметическое из пяти текущих значений.

12.3 Определение серосодержащих соединений

12.3.1 Условия хроматографического разделения

12.3.1.1 Молярную долю сероводорода (молярная доля менее 0,10 %) и индивидуальных серосодержащих соединений определяют газожидкостной хроматографией с использованием капиллярной колонки и сероселективного детектора (ПФД) на лабораторных или потоковых хроматографах.

12.3.1.2 Пример задания условий хроматографического разделения серосодержащих соединений и сероводорода, реализуемый на лабораторном хроматографе:

- тип колонки капиллярная
GS-GasPro
- материал кварц

- внутренний диаметр, мм 0,32
- длина колонки, м 30
- температурный режим программируемый
- начальная температура термостата колонок (время выдержки, мин) , °С 60 (2)
- 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
- объемный расход газа-носителя, см³/мин... 2-5
- расход водорода, см³/мин 120
- расход воздуха, см³/мин 50
- объем дозирования пробы, мм³ 0,5

Типовая хроматограмма, полученная при указанных условиях, приведена на рисунке 9.5 (условно разделена на два фрагмента: А и Б).

12.3.2 Выполнение измерений

12.3.2.1 Подсоединение пробоотборника, ввод пробы и идентификация пиков – в соответствии с пп. 12.1.2.1 – 12.1.2.4.

12.3.2.2 Запись хроматограммы ведут до полного выхода из колонки всех компонентов введенной пробы КГН, что констатируется по возвращению уровня сигнала детектора на уровень нулевой (базовой) линии.

После завершения регистрации двух хроматограмм и их идентификации вычисляют значения молярной доли серосодержащих компонентов КГН (x_i) в соответствии с формулой

$$\lg x_i = \frac{\lg A_i - \lg k_i}{n_i} \quad (12.11)$$

где k_i и n_i — коэффициенты, определяемые по формулам (11.6) и (11.7) для каждого i -го компонента;

A_i — полезная площадь пика i -го серосодержащего компонента пробы КГН, единицы счета.

П р и м е ч а н и е – При указанных условиях хроматографического разделения полезная площадь пика соответствует фактической площади пика компонента без вычитания нулевой (базовой) линии.

$$x_i = 10^{\lg x_i} \quad (12.12)$$

Молярную долю серосодержащих компонентов (x_i) в пробе КГН при нелинейной градуировочной зависимости вида $x = f(\sqrt{A})$ вычисляют для каждого определяемого компонента по формуле

$$x_i = x_i^{\text{ГСО}} \cdot \frac{\sqrt{A_i}}{\sqrt{A_i^{\text{ГСО}}}}, \quad (12.13)$$

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

Проверку приемлемости результатов двух последовательных измерений для лабораторного хроматографа проводят по значению абсолютного размаха (r_i) по формуле

$$r_i = |x_{i_{\max}} - x_{i_{\min}}| \quad (12.14)$$

Результаты считают приемлемыми, если значение абсолютного размаха (r_i) не превышает допустимых значений (r'_i), вычисляемых по формуле

$$r'_i = 1,5 \cdot U(x_i) \quad (12.15)$$

где $U(x_i)$ – значение расширенной неопределенности измерений молярной доли i -го серосодержащего компонента, вычисленное по формулам таблицы 2.

За результат измерений молярной доли сероводорода и серосодержащих компонентов в анализируемой пробе на лабораторном хроматографе принимают среднеарифметическое значение из двух полученных результатов, удовлетворяющих требованиям приемлемости, рассчитанным по формуле (12.15), и рассматривают его как ненормализованное (x_i^*).

При несоответствии полученных результатов измерений молярной доли требованиям приемлемости проводят дополнительное измерение и рассчитывают размах по результатам трех полученных значений.

В случае, если в серии из трех измерений не получены удовлетворяющие нормативам значения, измерения прекращают, выясняют причину нестабильности показаний хроматографа и предпринимают мероприятия по ее устранению.

12.4 Обработка результатов измерений

12.4.1 Вычисление компонентно-фракционного состава КГН осуществляют путем сложения измеренных значений молярной доли индивидуальных углеводородов C₁-C₅, неуглеводородных компонентов (азот и диоксид углерода), углеводородных фракций (по температурам кипения или числу атомов углерода), сероводорода, серосодержащих соединений и метанола с последующей нормализацией.

Нормализацию ненормализованных значений молярной доли всех определенных компонентов КГН проводят по формуле

$$x_{i,f} = \frac{\overline{x_{i,f}^*}}{\sum \overline{x_{i,f}^*}} \cdot 100, \quad (12.16)$$

где $x_{i,f}$ – нормализованное значение молярной доли i -го компонента или f -ой фракции КГН, %;

$\overline{x_{i,f}^*}$ – среднее ненормализованное значение молярной доли i -го компонента или f -ой фракции КГН, %.

12.4.2 Состав КГН в единицах массовой доли ($w_{i,f}$) устанавливают вычислением, исходя из измеренных значений молярной доли индивидуальных компонентов или фракций и их молярных масс в соответствии с формулой

$$w_{i,f} = \frac{x_{i,f} \cdot M_{i,f}}{\sum_{i,f=1}^N x_{i,f} \cdot M_{i,f}} \cdot 100, \quad (12.17)$$

где $M_{i,f}$ – молярная масса i -го компонента (f -ой фракции), г/моль;

$x_{i,f}$ – молярная доля i -го компонента (f -ой фракции), %;

N – количество индивидуальных компонентов и фракций в пробе КГН.

Молярную массу индивидуальных компонентов устанавливают в соответствии с таблицей Б.1 (приложение Б).

В качестве молярной массы углеводородных фракций, ранжированных по числу атомов углерода, принимают значение для соответствующего n -алкана.

Молярную массу углеводородных фракций, ранжированных по температурам кипения, рассчитывают по формуле:

$$M_f = \frac{\sum x_i \cdot M_i}{100}, \quad (12.18)$$

где x_i , M_i – соответственно молярная доля и молярная масса i -го компонента, входящего в f -ую температурную фракцию.

Молярная масса углеводорода принимается равной молярной массе соответствующего n -алкана.

Вычисление молярной массы температурной фракции, в состав которой вошли углеводороды с разной молярной массой, аналогично вычислению молярной доли температурной фракции (экспликация к формуле (12.6)).

Молярную массу псевдокомпонента $C_{12+\text{Высшие}}$ устанавливают по результатам лабораторного (полного, расширенного анализа), проведенного для данного объекта не менее пяти раз.

13 Оформление результатов измерений

13.1 Результат измерения молярной доли компонентов и фракций в анализируемой пробе КГН записывают в виде

$$[x \pm U(x)] \%, \quad (13.1)$$

где $U(x)$ – абсолютная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата $k=2$, вычисляемая по формулам таблицы 2.

13.2 Результат измерений массовой доли компонентов и фракций записывают в виде

$$[w \pm U(w)] \%, \quad (13.2)$$

где $U(w)$ – абсолютная неопределенность, вычисляемая по формуле

$$U(w) = \frac{U(x)}{x} \cdot w, \quad (13.3)$$

13.3 Результат определения молярной (массовой) доли индивидуальных компонентов и фракций КГН 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 $U(w_i)$.

13.4 Полученные результаты оформляют в виде протокола, форма которого принята на предприятии.

14 Контроль точности результатов измерений

Контроль точности включает ежедневный контроль, периодический контроль и контроль правильности результатов измерений.

13.5 Ежедневный контроль точности

13.5.1 Ежедневный контроль точности по данной методике включает в себя:

- проверку приемлемости результатов градуировки;
- проверку приемлемости результата измерений молярной доли

компонентов в пробе КГН.

13.5.2 Контроль стабильности результатов определения градуировочных коэффициентов выполняют с использованием контрольных карт одним из способов, изложенных в ГОСТ Р ИСО 5725-6.

13.6 Периодический контроль проводят при изменении условий проведения измерений, после ремонта оборудования, а также в соответствии с планом внутрилабораторного контроля.

13.7 Контроль правильности результатов измерений молярной доли компонентов КГН

В качестве контрольной пробы используют градуировочные смеси – стандартные образцы состава КГН, близкого по составу анализируемой пробе КГН.

Требования к метрологическим характеристикам градуировочных смесей приведены в таблице А.1 (приложение А).

Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия:

$$\left| x_i - x_i^{FCO} \right| \leq U(x_i) \quad (14.1)$$

$$\left| w_i - w_i^{\text{ГСО}} \right| \leq U(w_i) \quad (14.2)$$

где x_i, w_i – соответственно молярная и массовая доля i -го компонента контрольной пробы – градуировочной смеси, %;

$x_i^{\text{ГСО}}, w_i^{\text{ГСО}}$ – соответственно молярная и массовая доля i -го компонента контрольной пробы – градуировочной смеси, указанная в паспорте на ГСО, %;

$U(x_i), U(w_i)$ – соответственно значение абсолютной расширенной неопределенности значения молярной или массовой доли i -го компонента, рассчитанное по формуле таблицы 2 для соответствующего значения молярной доли, указанного в паспорте на ГСО, %.

Приложение А

(обязательное)

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

Т а б л и ц а А.1 – Метрологические характеристики стандартных образцов имитатора состава конденсата газового нестабильного

Наименование компонентов	Диапазон молярной доли, x , %	Расширенная неопределенность при коэффициенте охвата $k=2$, %
Углеводороды, азот, диоксид углерода сероводород, метанол, серосодержащие компоненты	от 0,005 до 0,100 вкл.	$0,1 \cdot x + 0,00026$
	от 0,10 до 1,00 вкл.	$0,065 \cdot x + 0,005$
	от 1,0 до 10,0 вкл.	$0,025 \cdot x + 0,045$
	от 10,0 до 50,0 вкл.	$0,011 \cdot x + 0,19$
П р и м е ч а н и е – В качестве стандартного образца могут использоваться ГСО 10087-2012, 10086-2012		

Приложение Б

(справочное)

Физико-химические характеристики алканов

Т а б л и ц а Б.1 – Температуры кипения и молярные массы алканов

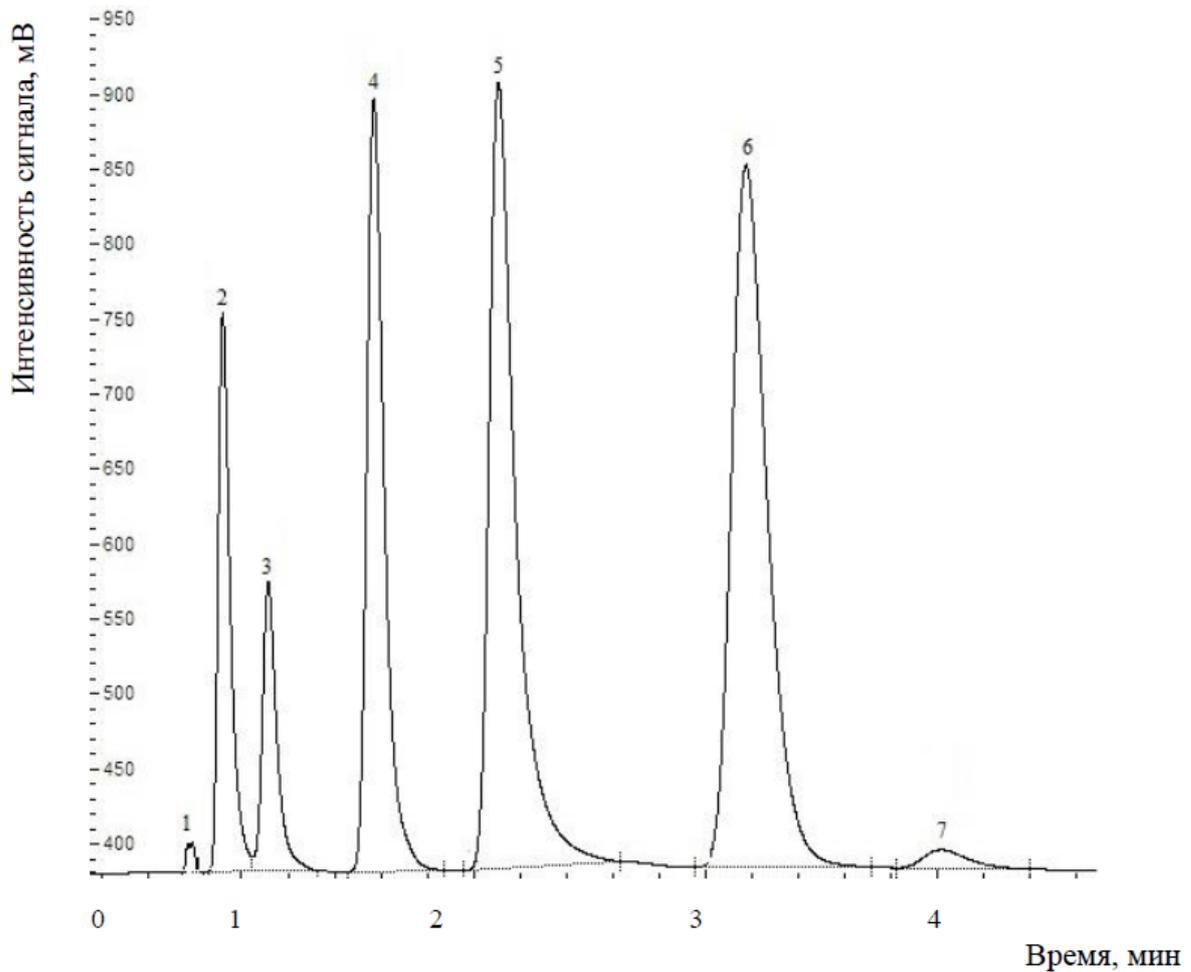
Компоненты и фракции	Температура кипения, °С	Молярная масса, г/моль
C ₁	-162	16,043
C ₂	-89	30,070
C ₃	-42	44,097
изо-C ₄	-12	58,124
н-C ₄	0	58,124
изо-C ₅	28	72,151
н-C ₅	36	72,151
н-C ₆	69	86,178
н-C ₇	98	100,205
н-C ₈	126	114,232
н-C ₉	151	128,259
н-C ₁₀	174	142,286
н-C ₁₁	195,9	156,313
н-C ₁₂	216,3	170,340
н-C ₁₃	235,4	184,367
н-C ₁₄	253,5	198,394
н-C ₁₅	270,7	212,421
н-C ₁₆	286,9	226,448
н-C ₁₇	302,5	240,475
н-C ₁₈	317,3	254,502
н-C ₁₉	331,4	268,529
н-C ₂₀	345,0	282,556
н-C ₂₁	358,1	296,583
н-C ₂₂	370,7	310,610
н-C ₂₃	382,7	324,637
н-C ₂₄	394,4	338,664
н-C ₂₅	405,7	352,691
н-C ₂₆	416,6	366,718

Окончание таблицы Б.1

Компоненты и фракции	Температура кипения, °С	Молярная масса, г/моль
Н-С ₂₇	427,1	380,745
Н-С ₂₈	437,4	394,772
Н-С ₂₉	447,3	408,799
Н-С ₃₀	456,9	422,826
Н-С ₃₁	466,3	436,853
Н-С ₃₂	475,4	450,880
Н-С ₃₃	484,2	464,907
Н-С ₃₄	492,8	478,934
Н-С ₃₅	501,2	492,961
Н-С ₃₆	509,4	506,988
Н-С ₃₇	517,4	521,015
Н-С ₃₈	525,2	535,042
Н-С ₃₉	532,8	549,069
Н-С ₄₀	540,3	563,096
Н-С ₄₁	547,6	577,123
Н-С ₄₂	554,7	591,150
Н-С ₄₃	561,7	605,177
Н-С ₄₄	568,6	619,204

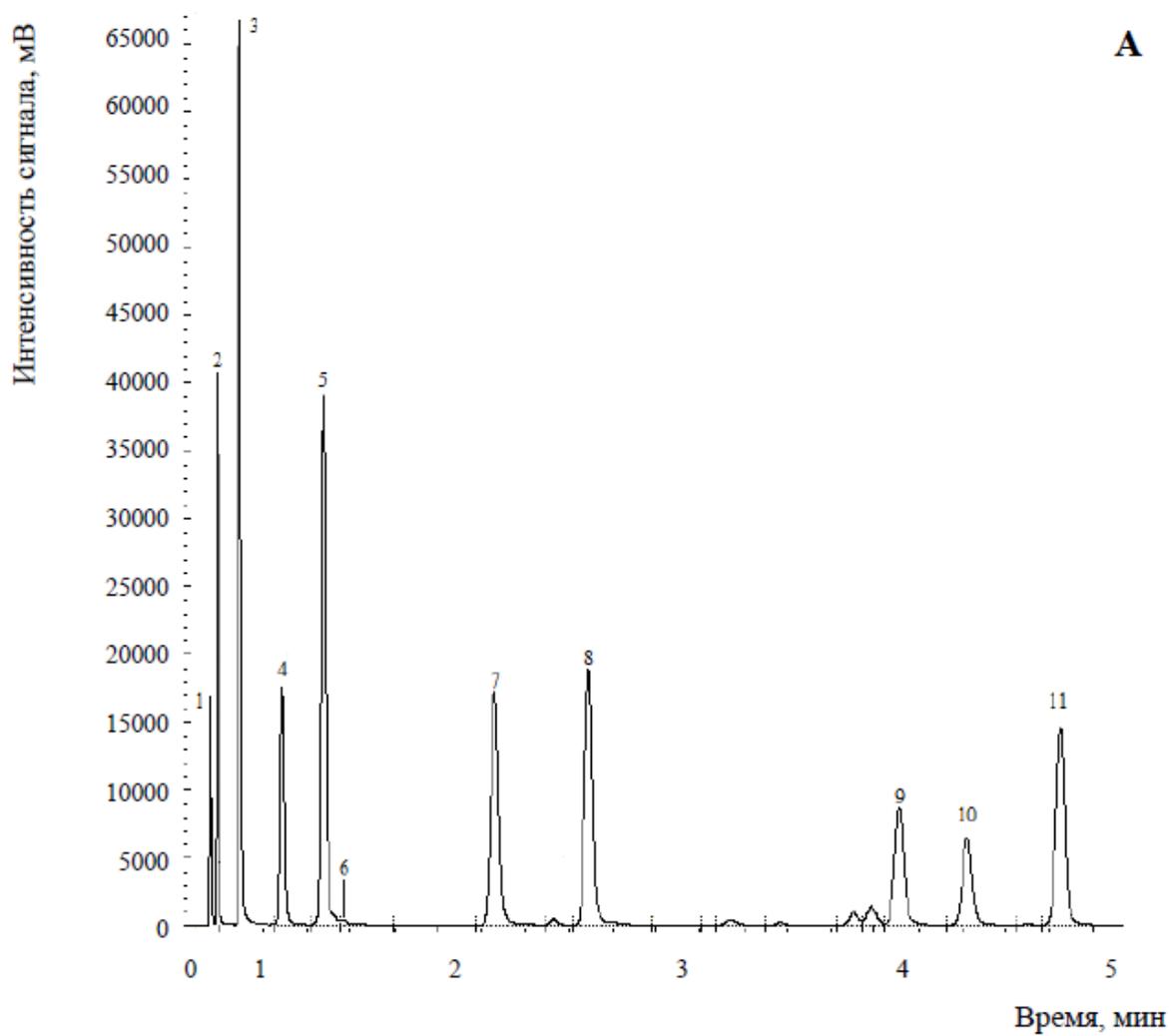
Приложение В (справочное)

Примеры типовых хроматограмм



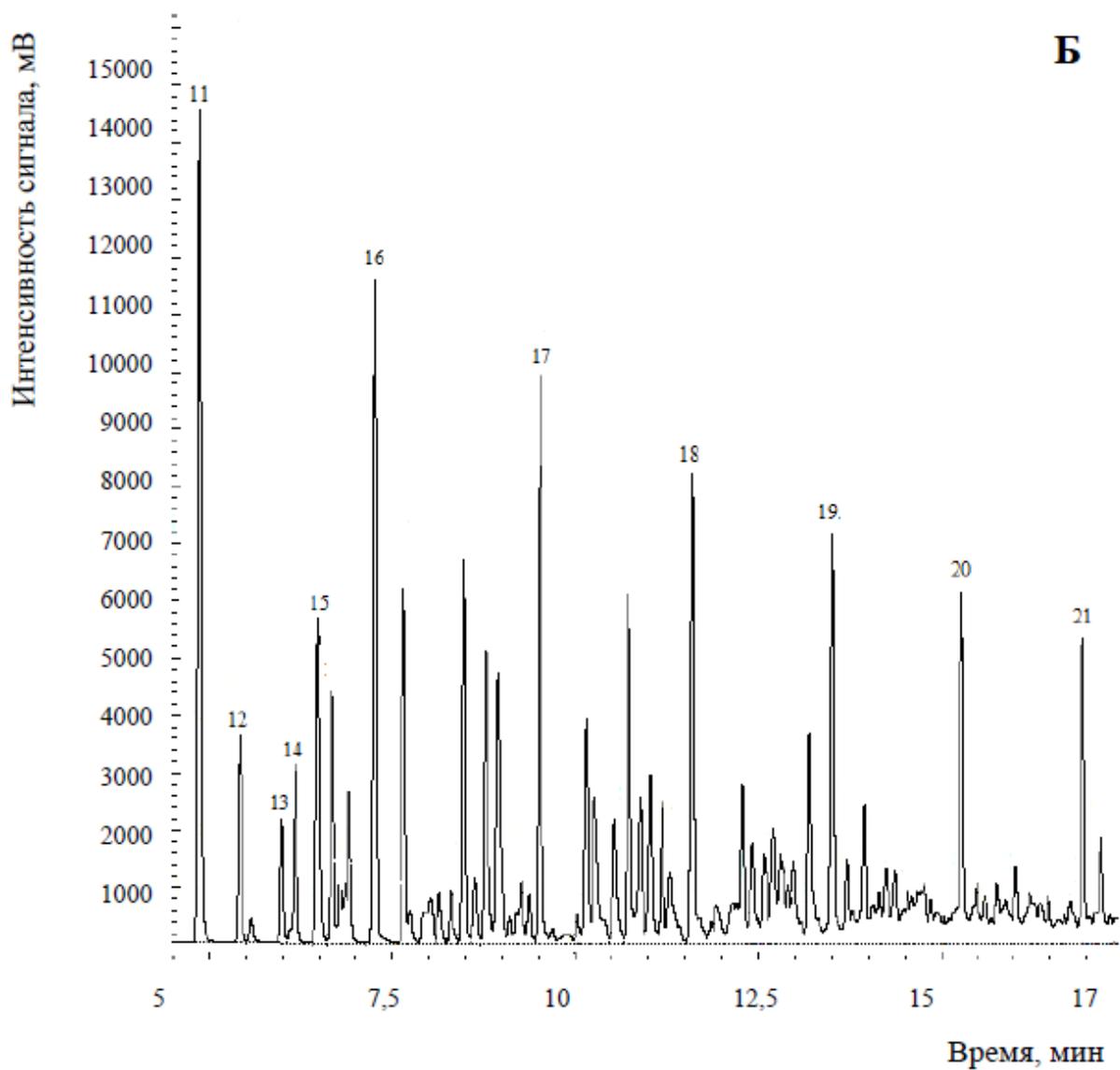
1 – азот; 2 – метан; 3 – диоксид углерода; 4 – этан; 5 – сероводород;
6 – пропан; 7 – метанол

Рисунок В.1 – Типовая хроматограмма пробы КГН, полученная на насадочной колонке (Porapak Q) и ДТП при изотермическом режиме (условия хроматографического разделения приведены 12.5.1)



1 – метан; 2 – этан; 3 – пропан; 4 – *изо*-бутан; 5 – *н*-бутан; 6 – неопентан;
7 – *изо*-пентан; 8 – *н*-пентан; 9 – *2-метилпентан*; 10 – *3-метилпентан*; 11 – гексан

Рисунок В.2 (фрагмент А)



11 – гексан; 12 – метилциклопентан; 13 – бензол; 14 – циклогексан; 15 – *изо*-гептан;
16 – гептан; 17 – октан; 18 – нонан; 19 – декан; 20 – ундекан; 21 – додекан

Рисунок В.2 (фрагмент Б)

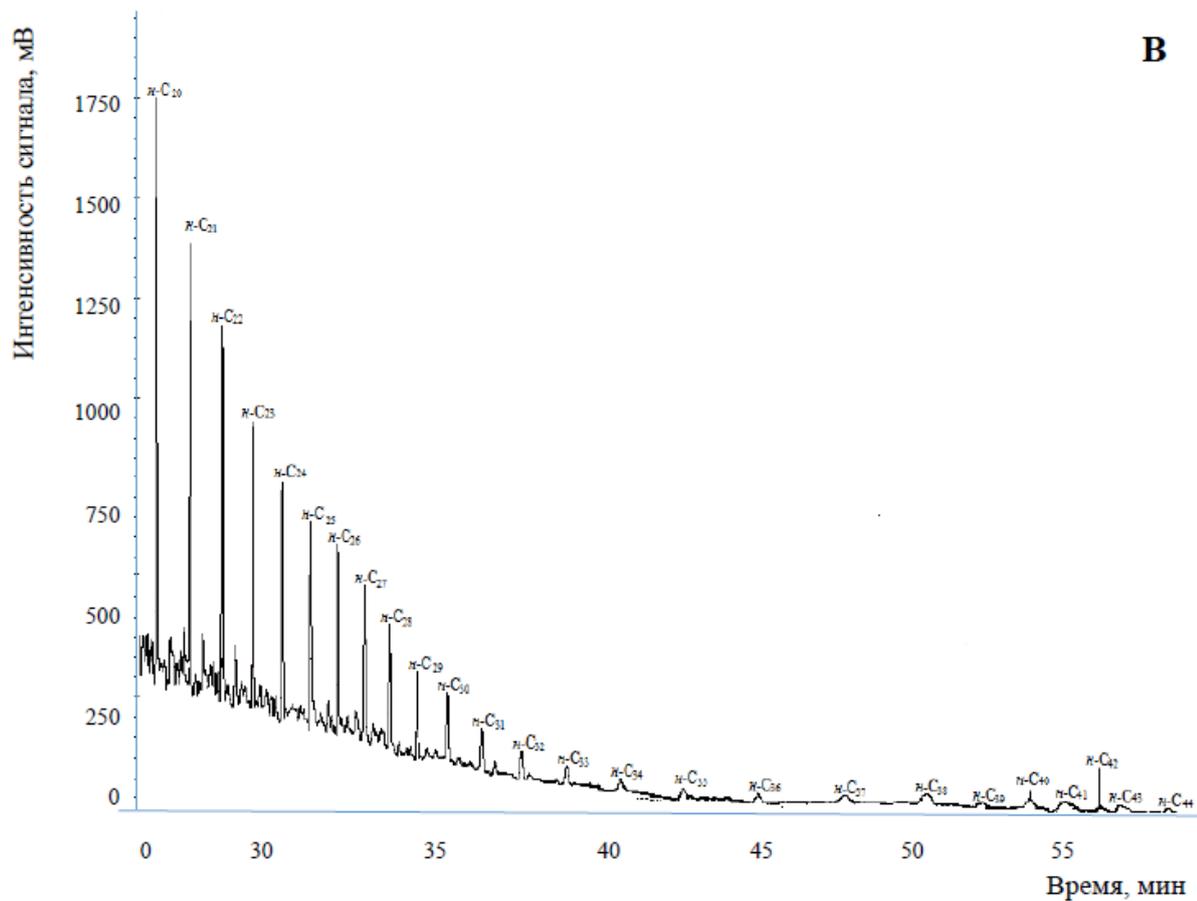
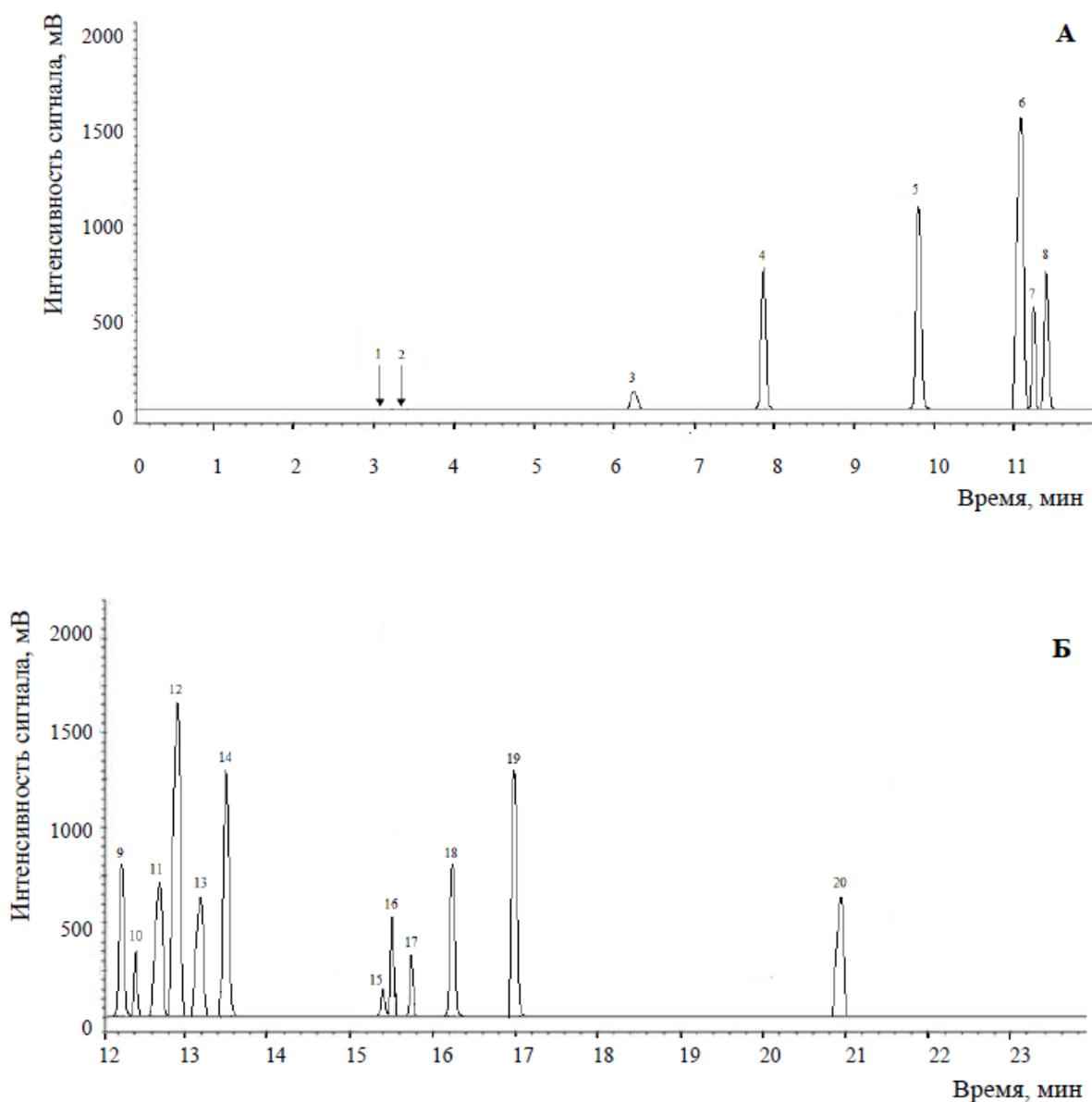


Рисунок В.2 – Хроматограмма КГН, полученная на капиллярной колонке и ПИД в режиме программирования температуры (условия хроматографического разделения приведены 12.5.2) (условно разделена на три фрагмента (А), (Б) и (В))



1 – карбонилсульфид, 2 – сероводород, 3 – дисульфид углерода, 4 – метилмеркаптан, 5 – этилмеркаптан, 6 – диметилсульфид, 7 – *изо*-пропилмеркаптан, 8 – *n*-пропилмеркаптан, 9 – 2-метил-2-пропилмеркаптан, 10 – 2-метил-1-пропилмеркаптан, 11 – 1-метил-1-пропилмеркаптан, 12 – метилэтилсульфид, 13 – *n*-бутилмеркаптан, 14 – диметилдисульфид, 15 – диэтилсульфид, 16 – 2-этилтиофен, 17 – 2,5-диметилтиофен, 18 – метилэтилдисульфид, 19 – тетрагидротиофен, 20 – диэтилдисульфид

Рисунок В.3 – Хроматограмма серосодержащих соединений в КГН, полученная на капиллярной колонке и ПФД (условия хроматографического разделения приведены в п.12.5.3) (условно разделена на два фрагмента (А) и (Б))

Библиография

- [1] ASTM D 2887-14 Стандартный метод определения распределения диапазонов кипения нефтяных фракций (построение кривых разгонки ИТК). Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography
- [2] Гигиенические нормативы Предельно допустимые Российской Федерации концентрации (ПДК) вредных ГН 2.2.5.1313-03 веществ в воздухе рабочей зоны
- [3] 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
- [4] Технический регламент Таможенного союза «О безопасности оборудования, работающего под избыточным давлением» ТР ТС 032/2013
- [5] Санитарные правила Санитарно-гигиенические СП 2.3.3.2892-11 требования к организации и проведению работ с метанолом
- [6] Федеральный закон от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ "Об обеспечении единства измерений"

ОКС 75.060

Ключевые слова: нестабильный газовый конденсат, компонентный состав, компонентно-фракционный состав, массовая доля, газохроматографический метод
