
**ЕВРАЗИЙСКИЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(EASC)**

**EURO-ASIAN COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(EASC)**



**МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ**

**ГОСТ
14920—
202__**
Проект RU

**ГАЗЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ
И ГАЗОПЕРЕРАБОТКИ**

**Определение компонентного состава
методом газовой хроматографии**

Настоящий проект стандарта не подлежит применению до его утверждения

Минск

Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации

202__

Предисловие

Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации (ЕАСС) представляет собой региональное объединение национальных органов по стандартизации государств, входящих в Содружество Независимых Государств. В дальнейшем возможно вступление в ЕАСС национальных органов по стандартизации других государств.

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Непубличным Акционерным обществом «Волжский научно-исследовательский институт углеводородного сырья» (АО «ВНИИУС»)

2 ВНЕСЁН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 52 «Природный и сжиженные газы»

3 ПРИНЯТ Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации по результатам голосования в АИС МГС (протокол от «___»_____202_ г. №_)

За принятие стандарта проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Сокращённое наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Армения	AM	ЗАО «Национальный институт стандартов» Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызстан	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Институт стандартизации Молдовы
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Туркменистан	TM	Главгосслужба «Туркменстандартлары»
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 ВЗАМЕН ГОСТ 14920 — 79.

Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от «__» _____202__г. №_____межгосударственный стандарт ГОСТ 14920 – 202_ введён в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с «__» _____202__г.

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных (государственных) стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных (государственных) органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет на сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты».

©ФГБУ «РСТ», 202_

Исключительное право опубликования настоящего стандарта на территории указанных выше государств принадлежит национальным (государственным) органам по стандартизации этих государств.

Содержание

1	Область применения.....	1
2	Нормативные ссылки.....	1
3	Термины, определения, обозначения и сокращения.....	3
4	Показатели точности измерений.....	5
5	Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам и реактивам.....	7
6	Метод измерений.....	10
7	Требования к обеспечению безопасности выполняемых работ и охраны окружающей среды.....	11
8	Требования к квалификации исполнителей.....	12
9	Требования к условиям выполнения измерений.....	12
10	Отбор и хранение проб.....	14
11	Подготовка к выполнению измерений.....	15
12	Проведение измерений.....	21
13	Обработка результатов измерений.....	22
14	Оформление результатов измерений	30
15	Контроль точности результатов измерения.....	31
Приложение А	(рекомендуемое) Примеры задания условий работы хроматографической системы при проведении измерений компонентного состава.....	33
Приложение Б	(обязательное) Требования к метрологическим характеристикам стандартных образцов – имитаторов состава газов нефтепереработки и газопереработки.....	42
Приложение В	(рекомендуемое) Подготовка насадочных колонок.....	45
Приложение Г	(рекомендуемое). Определение относительных поправочных коэффициентов.....	50
Приложение Д	(справочное) Формулы расчёта плотности, пересчёта значений состава газовых смесей, справочные данные.....	52
Приложение Е	(справочное) Значения молярной массы, плотности серосодержащих компонентов.....	54
Библиография		55

Введение

Настоящий стандарт разработан на основе аттестованной методики измерения «Газы нефтепереработки и газопереработки, попутные нефтяные газы. Определение компонентного состава методом газовой хроматографии. Методика (метод) измерений».

Свидетельство об аттестации № RA.RU.313391/3906-23 от 19.04.23 г, методика внесена в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений Российской Федерации (регистрационный номер ФР.1.31.2023.45867).

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГАЗЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И ГАЗОПЕРЕРАБОТКИ

Определение компонентного состава методом газовой хроматографии

Gases of petroleum refining and gas processing
Determination of the component composition by gas chromatography

Дата введения — 202_ — ... —

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на газы нефтепереработки и газопереработки, образующиеся при термических, каталитических процессах переработки нефтяного и газового сырья, состав которых зависит от схемы переработки нефти и газа на данном предприятии, а также на попутные нефтяные газы, поступающие с нефтяных месторождений, используемые в качестве сырья и промышленного потребления.

Стандарт устанавливает газохроматографический метод измерения компонентного состава газов нефтепереработки и газопереработки, содержащие углеводороды C_1 - C_5 , незначительное количество углеводородов C_{6+} , а также неуглеводородные и серосодержащие компоненты в единицах массовой (молярной и объёмной) доли в диапазонах, указанных в таблицах 1 и 2.

Примечание — Настоящий стандарт не предназначен для использования в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений при операциях коммерческого учёта.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 8.315 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

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

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

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

ГОСТ 12.1.018 Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие требования

ГОСТ 12.1.030 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Защитное заземление, зануление.

ГОСТ 12.2.091 (IEC 61010-1:2001) Безопасность электрического оборудования для измерения, управления и лабораторного применения. Часть 1. Общие требования

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

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

ГОСТ 3022 Водород технический. Технические условия

ГОСТ 3118 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3164 Масло вазелиновое медицинское. Технические условия

ГОСТ 4461 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 6613 Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками.

Технические условия

ГОСТ 8136 Оксид алюминия активный. Технические условия

ГОСТ 9147 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые.

Технические условия

ГОСТ 9293 (ИСО 2435) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 10146 Ткани фильтровальные из стеклянных крученых комплексных нитей. Технические условия

ГОСТ 10157 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 13861 Редукторы для газопламенной обработки. Общие технические условия

ГОСТ 14921 Газы углеводородные сжиженные. Методы отбора проб

ГОСТ 17310 Газы. Пикнометрический метод определения плотности

ГОСТ 17433 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязнённости

ГОСТ 18954 Прибор и пипетки стеклянные для отбора и хранения проб газа.
Технические условия

ГОСТ 24363 Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 25336 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы,
основные параметры и размеры

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

ГОСТ 31369 (ISO 6976:2016) Газ природный. Вычисление теплоты сгорания,
плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного
состава

ГОСТ 31370 (ISO 10715) Газ природный. Руководство по отбору проб

ГОСТ OIMLR 76-1 Государственная система обеспечения единства
измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и
технические требования. Испытания

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно
проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов на официальном
интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и
сертификации (www.easc.by) или по указателям национальных стандартов, издаваемых в
государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих
органов по стандартизации. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует
использовать документ, действующий на текущий момент, с учётом всех внесённых в
него изменений. Если заменён ссылочный документ, на который дана датированная
ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если после
принятия настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная
ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это
положение применяется без учёта данного изменения. Если ссылочный документ
отменён без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части,
не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины, определения, обозначения и сокращения

3.1 В настоящем стандарте применены следующие термины с
соответствующими определениями:

3.1.1 газы нефтепереработки и газопереработки, ГНГП: Смесь газов,
образующихся при прямой перегонке нефти, термических, каталитических процессах

нефтяного сырья или выделенных в процессе добычи и подготовки нефти, состоящая из парафиновых углеводородов C_1 – C_5 с незначительным количеством углеводородов C_6 и выше, непредельных углеводородов, неуглеводородных компонентов (водород, гелий, азот, кислород, оксид углерода, диоксид углерода) и серосодержащих компонентов (сероводород, карбонилсульфид и меркаптаны C_1 – C_4).

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

3.1.3 предел детектирования: Минимальное количество анализируемого вещества, которое можно зарегистрировать при помощи данного детектора.

3.2 В настоящем стандарте использованы следующие символы и сокращения:

ВМ – вазелиновое масло;

ДТП – детектор по теплопроводности;

Микро – ДТП – микродетектор по теплопроводности (микрокатарометр);

ПИД – пламенно-ионизационный детектор;

ПФД – пламенно-фотометрический детектор;

СИ – средство измерений;

СКО – среднее квадратическое отклонение, σ_r ;

СО – стандартный образец утверждённого типа, обеспечивающий требуемую точность измерений – газовые смеси в баллонах под давлением;

РПС – регулируемое пневмосопротивление, вентиль тонкой регулировки расхода газа;

C_{6+} – сумма углеводородов C_6 и выше;

w_i – массовая доля i -го компонента ГНГП, %;

V_i – объёмная доля i -го компонента ГНГП, %;

X_i – молярная доля i -го компонента ГНГП, %;

$\bar{w}_i$ – среднее арифметическое значение двух последовательных измерений массовой доли i -го компонента ГНГП, %;

$\bar{V}_i$ – среднее арифметическое значение двух последовательных измерений объёмной доли i -го компонента ГНГП, %;

$\bar{X}_i$ – среднее арифметическое значение двух последовательных измерений

молярной доли i -го компонента ГНГП, %.

Примечание — Остальные символы указаны в тексте стандарта.

4 Показатели точности измерений

4.1 Диапазоны измерений и значения абсолютной расширенной неопределённости измерений массовой $U(\bar{w}_i)$, молярной $U(\bar{x}_i)$ или объёмной $U(\bar{v}_i)$ доли компонентов в анализируемой пробе ГНГП при коэффициенте охвата $k = 2$ приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения расширенной неопределённости компонентов газа нефтепереработки и газопереработки

Компоненты	Диапазоны измерений массовой (молярной, объёмной) доли $w_i (x_i, v_i)$, %	Абсолютная расширенная неопределённость, (при коэффициенте охвата $k = 2$)* $U(\bar{w}_i, \bar{x}_i, \bar{v}_i)$, %
Водород	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	$0,235 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,0007$ $0,114 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,122$ $10,300 - 0,090 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i)$
Метан	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	$0,300 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,0003$ $0,089 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,210$ $7,711 - 0,061 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i)$
Этан, этилен	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	$0,274 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,0004$ $0,080 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,194$ $6,738 - 0,051 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i)$
Пропан, пропилен, пропadiен	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	$0,234 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,0009$ $0,077 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,157$ $6,807 - 0,056 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i)$
Бутаны, бутилены, бутадиены	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	$0,244 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,0008$ $0,089 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,155$ $7,595 - 0,060 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i)$
Пентаны, пентены	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 15,00 включ.	$0,252 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,0006$ $0,190 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,062$
Гексаны, C_{6+}	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 10,00 включ.	$0,278 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,0014$ $0,155 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,124$
Диоксид углерода	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	$0,305 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,0009$ $0,135 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,172$ $12,579 - 0,113 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i)$
Оксид углерода	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ.	$0,266 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,0004$ $0,126 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,140$

Окончание таблицы 1

Компоненты	Диапазоны измерений массовой (молярной, объёмной) доли $W_i (X_i, V_i), \%$	Абсолютная расширенная неопределённость, (при коэффициенте охвата $k = 2$)* $U(\bar{w}_i, \bar{x}_i, \bar{v}_i), \%$
Сероводород**	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	$0,326 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,0009$ $0,144 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,183$ $13,373 - 0,120 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i)$
Кислород	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 15,00 включ.	$0,310 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,0009$ $0,158 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,153$
Азот	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	$0,261 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,0009$ $0,090 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,171$ $8,048 - 0,067 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i)$
Гелий	От 0,01 до 0,10 включ.	$0,361 \bar{w}_i (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,0006$
*Соответствует доверительным границам абсолютной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$. **Определение сероводорода на ДТП и микро-ДТП.		

4.2 Диапазоны измерений и значения абсолютной расширенной неопределённости измерений массовой $U(\bar{w}_i)$ и молярной $U(\bar{x}_i)$ доли индивидуальных серосодержащих компонентов в ГНГП при коэффициенте охвата $k = 2$ приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Значения расширенной неопределённости индивидуальных серосодержащих компонентов газа нефтепереработки и газопереработки

Компоненты	Диапазоны измерений массовой (молярной) доли $W_i (X_i), \%$	Абсолютная расширенная неопределённость, (при коэффициенте охвата $k = 2$)* $U(\bar{w}_i, \bar{x}_i), \%$
Сероводород**, карбонилсульфид	От 0,0002 до 0,0020 включ. Св. 0,0020 до 0,0200 включ. Св. 0,0200 до 0,0600 включ.	$0,3218 \bar{w}_i (\bar{x}_i) + 0,0001$ $0,2963 + \bar{w}_i (\bar{x}_i) 0,0001$ $0,1831 + \bar{w}_i (\bar{x}_i) 0,0024$
Метилмеркаптан	От 0,0002 до 0,0040 включ. Св. 0,0040 до 0,0400 включ. Св. 0,0400 до 0,1000 включ.	$0,3177 \bar{w}_i (\bar{x}_i)$ $0,2210 \bar{w}_i (\bar{x}_i) + 0,0004$ $0,1120 \bar{w}_i (\bar{x}_i) + 0,0048$
Этилмеркаптан	От 0,0002 до 0,0040 включ. Св. 0,0040 до 0,0400 включ. Св. 0,0400 до 0,1000 включ.	$0,3579 \bar{w}_i (\bar{x}_i)$ $0,1839 \bar{w}_i (\bar{x}_i) + 0,0007$ $0,1840 + \bar{w}_i (\bar{x}_i) 0,0007$
изо-Пропилмеркаптан, н-пропилмеркаптан	От 0,0003 до 0,0050 включ. Св. 0,0050 до 0,0500 включ. Св. 0,0500 до 0,1200 включ.	$0,3267 \bar{w}_i (\bar{x}_i)$ $0,1860 \bar{w}_i (\bar{x}_i) + 0,0007$ $0,1682 \bar{w}_i (\bar{x}_i) + 0,0017$

Окончание таблицы 2

Компоненты	Диапазоны измерений массовой (молярной) доли $w_i (X_i)$, %	Абсолютная расширенная неопределённость, (при коэффициенте охвата $k = 2$)* $U(\bar{w}_i, \bar{X}_i)$, %
трет-Бутилмеркаптан, н-бутилмеркаптан, втор-бутилмеркаптан, изо-бутилмеркаптан	От 0,0003 до 0,0060 включ. Св. 0,0060 до 0,0550 включ. Св. 0,0550 до 0,1400 включ.	$0,3257 \bar{w}_i (\bar{X}_i)$ $0,1863 + \bar{w}_i (\bar{X}_i) 0,0009$ $0,1064 + \bar{w}_i (\bar{X}_i) 0,0052$
*Соответствует доверительным границам абсолютной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$. **Определение сероводорода на ПФД.		

4.3 Компоненты, подлежащие определению, каждое предприятие устанавливает на основании имеющихся статистических данных или предварительного расширенного анализа.

5 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам и реактивам

5.1 Основные средства измерений

5.1.1 Хроматографы газовые лабораторные должны быть оснащены:

а) независимыми аналитическими линиями с комплектом детекторов. Комплект детекторов может состоять из одного или более ДТП (микро – ДТП) в коррозионностойком исполнении, ПИД и ПФД;

б) хроматографическими колонками (насадочными, микронасадочными и капиллярными), изготовленными из инертного материала по отношению к компонентам ГНГП, обеспечивающими удовлетворительное разделение компонентов анализируемой пробы при условиях выполнения измерений;

в) термостатом колонок, обеспечивающим программируемое регулирование скорости подъёма температуры и/или поддержание заданной температуры во всём диапазоне рабочих температур;

г) системой захлаживания термостата любого типа (при необходимости);

д) программным обеспечением, выполняющим функции управления хроматографом и обработки хроматографических данных, предусматривающим автоматизированную и (или) ручную обработку хроматограмм, позволяющим получать графическое изображение хроматограммы, идентификацию пиков, определение площади хроматографического пика, расчёт результатов анализа

методом абсолютной градуировки, внутренней нормализации, а также представление и хранение данных;

е) дозирующими (предпочтительно обогреваемыми) устройствами автоматического или неавтоматического действия. Объем дозируемой пробы выбирают в зависимости от комплектации хроматографа и содержания компонентов в пробе газа;

ж) обогреваемым (при необходимости) трубопроводом для подачи газовой пробы в кран-дозатор;

Примечание — Допускается вводить пробу ГНГП и СО в хроматограф шприцем, при этом хроматограф должен быть оснащён испарителем.

з) обогреваемым краном – переключателем обратной продувки (при необходимости) для обеспечения измерений суммы углеводородов C₆₊.

5.2 Средства градуировки

Средствами градуировки являются стандартные образцы состава ГНГП утверждённого типа – газовые смеси в баллонах под давлением, обеспечивающие градуировку и проверку градуировки хроматографа в диапазоне молярной доли измеряемых компонентов в рабочих пробах или установленных нормативной документацией, с метрологическими характеристиками и требованиями по диапазону измерений, приведёнными в таблицах Б.1 – Б.5 приложения Б.

5.3 Вспомогательные средства измерений, устройства

– Барометр-анероид с диапазоном измерений от 80 до 106 кПа (от 600 до 800 мм рт. ст.), ценой деления 0,1 кПа и пределами допускаемой основной погрешности $\pm 0,2$ кПа;

– гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 20 % до 90 % и абсолютной погрешностью не более 7 %;

– термометр лабораторный с ценой деления 1,0 °С по ГОСТ 28498;

– расходомер (ротаметр поплавкового типа или электронный регулятор (измеритель) расхода газа);

– пробоотборник металлический или металлокомпозитный по ГОСТ 31370 или ГОСТ 14921-2018 (раздел 5). Выбор объема пробоотборника зависит от

давления газа в системе и количества измеряемых показателей качества;

- пипетки стеклянные для отбора проб газа по ГОСТ 18954;
- пробоотборные пакеты ПП-1-5,0;
- вентиль тонкой регулировки расхода газа (РПС) или регулятор давления с продувочным вентилем для регулировки потока газовой пробы из баллона или пробоотборника под давлением до 10 МПа;
- редуктор по ГОСТ 13861 или регулятор давления баллонный;
- кожух обогреваемый для пробоотборников или газовых баллонов;
- шкаф сушильный любого типа, обеспечивающий нагрев до температуры 150°C;
- шприц газовый с фторопластовым поршнем вместимостью от 0,25 до 1 см³;
- шприц газонепроницаемый из стекла или политетрафторэтилена вместимостью от 50 до 100 см³;
- склянка СН-1-100 или СН-1-200 по ГОСТ 25336.

5.4 Реактивы и материалы

- Гелий газообразный (сжатый) с содержанием основного вещества не менее 99,995 %;
- азот особой чистоты или повышенной чистоты по ГОСТ 9293;
- аргон газообразный высокой чистоты по ГОСТ 10157;
- водород, марка А по ГОСТ 3022. Допускается использовать генератор водорода, обеспечивающий получение водорода для питания хроматографов с пламенными детекторами;
- воздух сжатый, класс 1 по ГОСТ 17433. Допускается использовать компрессор любого типа, обеспечивающий получение сжатого воздуха для питания хроматографов с пламенными детекторами;
- калия гидроокись по ГОСТ 24363;
- аскарит;
- натронная известь;
- кальций хлористый обезвоженный, ч.

Примечания

1 Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств аналогичного назначения, технические и метрологические характеристики которых не

уступают указанным, а также материалов, обеспечивающих нормативы точности при проведении измерений.

2 Все газовые линии, а также все части основного и вспомогательного оборудования, контактирующие с компонентами ГНГП, должны быть изготовлены из коррозионностойких, инертных по отношению к компонентам газа материалов.

3 СИ, применяемые для измерения компонентного состава ГНГП, должны соответствовать требованиям нормативных актов, законов стран-участников Соглашения¹⁾.

6 Метод измерений

Измерение содержания компонентов в пробе ГНГП выполняют газохроматографическим методом, основанным на разделении компонентов в газоадсорбционном и/или газожидкостном вариантах хроматографии.

Обработку выходной хроматографической информации проводят:

– методом внутренней нормализации с применением массовых (молярных, объёмных) поправочных коэффициентов относительно *n*-Бутана;

Примечание — Для углеводородов C_7 и выше применяют поправочный коэффициент *n*-Гексана относительно *n*-Бутана.

– методом абсолютной градуировки с использованием коэффициентов, полученных в результате градуировки в единицах молярной доли. Полученные значения на всех аналитических линиях нормализуют на 100 %.

Молярная доля компонента, составляющая более 70 %, может быть вычислена, как разность между 100 % и суммой значений молярной доли всех остальных компонентов ГНГП (измеренных методом абсолютной градуировки, включая серосодержащие компоненты, измеренные на ПФД, и неизмеряемые компоненты, значение молярной доли которых измерено другими способами или принято как условно-постоянное).

Молярную долю компонентов ГНГП допускается измерять косвенным методом путём сравнения площади пика определяемого компонента с площадью пика компонента СО, выбранного в качестве компонента сравнения, и с применением соответствующего относительного коэффициента

¹⁾ В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 14001-2016 «Система экологического менеджмента. Требования и руководство по применению», соответствующий Федеральному закону от 26 июня 2008г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений».

чувствительности, скорректированного относительно коэффициента чувствительности компонента сравнения.

При использовании обогреваемого крана-переключателя обратной продувки углеводороды C_6+ рассматривают как единый псевдокомпонент и его массовую (молярную, объёмную) долю вычисляют с использованием относительного поправочного коэффициента для *n*-Гексана методом внутренней нормализации или методом абсолютной градуировки в единицах молярной доли с использованием градуировочного коэффициента, установленного для *n*-Гексана.

7 Требования к обеспечению безопасности выполняемых работ и охраны окружающей среды

7.1 Средства измерений должны применяться в соответствии с требованиями эксплуатационной документации по безопасности их применения.

7.2 При работе с газами и газовыми смесями в баллонах под давлением следует руководствоваться нормативными правовыми актами стран-участников Соглашения¹⁾.

7.3 Помещение лаборатории, в котором проводят работы с ГНГП, должно быть оснащено приточно-вытяжной вентиляцией в соответствии с требованиями ГОСТ 12.4.021.

7.4 При выполнении измерений должны соблюдаться требования безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.004 и ГОСТ 12.1.018.

7.5 По токсикологическим характеристикам компоненты, входящие в состав ГНГП, согласно ГОСТ 12.1.007 относятся к веществам II, III, IV классов опасности. Содержание химических веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать санитарно-гигиенические нормативы для химических веществ, установленные в ГОСТ 12.1.005 или указанные в нормативных актах стран-участников Соглашения²⁾.

¹⁾ В Российской Федерации действуют «Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением» (утверждены приказом Ростехнадзора от 15 декабря 2020 г. № 536).

²⁾ В Российской Федерации также действуют СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания».

7.6 При выполнении измерений на хроматографах должны соблюдаться требования по электробезопасности в соответствии ГОСТ 12.1.030 и ГОСТ 12.2.091.

7.7 Места проведения работ должны быть оборудованы первичными средствами пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

7.8 При проведении работ с ГНГП должны выполняться общие требования охраны окружающей среды¹⁾.

7.9 Общие правила по пожаровзрывобезопасности, меры предупреждения, средства защиты работающих от воздействия ГНГП, требования к их личной гигиене, оборудованию и помещениям регламентированы системой стандартов безопасности труда, утверждённых в установленном порядке.

Примечание — Работы с ГНГП должны соответствовать требованиям безопасности, действующим на данном предприятии.

8 Требования к квалификации исполнителей

К выполнению измерений и обработке результатов допускаются лица, ознакомившиеся с руководством по эксплуатации применяемых средств измерений и настоящей методикой измерений, владеющие техникой хроматографического анализа и процедурами обработки результатов.

9 Требования к условиям выполнения измерений

9.1 Общие условия выполнения измерений

9.1.1 При выполнении измерений соблюдают условия, установленные в эксплуатационной документации на измерительное оборудование.

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

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

¹⁾ В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 14001—2016 «Системы экологического менеджмента. Требования и руководство по применению».

9.2 Условия выполнения хроматографического анализа

9.2.1 При выполнении измерений допускается использовать аналитические системы, обеспечивающие соблюдение требований 5.1.

9.2.2 Применяемая аналитическая система должна обеспечить необходимую степень разделения основных компонентов ГНГП. При настройке хроматографа в соответствии с конкретной измерительной задачей с целью обеспечения измерений содержания индивидуально определяемых компонентов проверяют норматив на приемлемое разрешение для двух соседних пиков.

Значение норматива для компонентов с близкими значениями времени удерживания устанавливают в ходе пуско-наладочных работ на месте эксплуатации хроматографа или при внедрении методики измерений и контролируют при проведении работ в соответствии с планом внутреннего лабораторного контроля. За норматив на приемлемое разрешение двух соседних пиков принимается разрешение, при котором высота точки пересечения двух пиков не превышает $1/3$ высоты минимального из неразделенных пиков.

9.2.3 Применяемая аналитическая система для измерения серосодержащих компонентов должна обеспечить разделения серосодержащих компонентов и отделение их от углеводородных компонентов.

9.2.4 В таблицах А.1 – А.3 приложения А приведены примеры аналитических систем и рекомендуемые условия проведения измерений компонентного состава ГНГП.

Допускается выполнять измерения при других условиях с использованием других колонок. В зависимости от используемой аналитической системы условия измерений оптимизируют с целью обеспечения разделения компонентов не хуже, чем на типовых хроматограммах, приведённых в приложении А, удовлетворяющих условию 9.2.2 и соблюдения нормативов точности при проведении измерений в диапазонах, указанных в таблицах 1 и 2.

Примечание — Хроматографическая колонка может входить в комплект поставки и устанавливаться непосредственно в хроматограф на предприятии-изготовителе или подготовлена согласно приложению В. Замену хроматографической колонки проводят в соответствии с рекомендациями, указанными в руководстве по эксплуатации хроматографа.

10 Отбор и хранение проб

10.1 Пробы ГНГП отбирают из движущегося потока газа и хранят в соответствии с требованиями ГОСТ 31370.

10.2 Отбор проб производят в специальных пробоотборных узлах (точках отбора), обеспечивающих представительный отбор пробы газа.

10.3 Пробы ГНГП отбирают в пробоотборники из металлокомпозитных материалов, нержавеющей стали, алюминия или изготовленных из других материалов. Материалы пробоотборника должны быть инертны к компонентам пробы и обеспечивать сохранность состава пробы от момента отбора пробы до момента выполнения анализа.

Пробы ГНГП отбирают в двухвентильные ПГО без сливной трубки в выходном штуцере или ПУ по ГОСТ 14921 (пункт 5.1), БДП, БМК или другие пробоотборники, рассчитанные на давление не ниже 3,4 МПа (34 кгс/см²).

Пробоотборник подсоединяют к точке отбора, открывают вентили и продувают от 1 до 2 мин, затем закрывают вентиль на выходе и ждут, когда давление в пробоотборнике сравняется с давлением в газовой магистрали, далее закрывают вентиль на входе в пробоотборник и вентиль на точке отбора.

10.4 При давлении газа в системе, близком к атмосферному, допускается отбирать пробы в вакуумированные пробоотборники или стеклянные газовые пипетки в соответствии с ГОСТ 31370, пробоотборные пакеты.

Примечание — Отбор проб в резиновые камеры допускается для проб, не содержащих углеводороды C₆₊ и серосодержащие компоненты. Ввиду ограниченного времени хранения пробы (не более 30 мин после отбора), результат измерения этой пробы является единичным и не проходит проверку приемлемости по 13.5.

10.5 Допускается для отбора проб ГНГП применять поршневые пробоотборники постоянного давления. При использовании пробоотборника поршневого типа (постоянного давления/переменного объема) отбор пробы осуществляют в соответствии с его инструкцией по эксплуатации. Вид рабочего инертного газа выбирают в зависимости от состава определяемого ГНГП и учитывают при проведении измерений.

10.6 Пробу маркируют, указывают место, время и условия отбора, (температуру и давление при необходимости).

10.7 Измерение (анализ) отобранной пробы ГНГП следует проводить не позднее чем через 24 ч после его отбора. При не выполнении этого условия, время анализа указывают в протоколе испытания.

10.8 При отборе пробы при температуре ниже 0°C пробоотборник или баллон с пробой перед выполнением измерений выдерживают при комнатной температуре не менее часа.

10.9 В протоколе испытаний указывают тип пробоотборного устройства.

Примечание — Для измерения содержания гелия и водорода рекомендуется применять пробоотборники по 10.3 или 10.5.

11 Подготовка к выполнению измерений

11.1 Подготовка хроматографической колонки

11.1.1 Подготовка насадочных колонок

Подготовку, установку и кондиционирование насадочных хроматографических колонок выполняют согласно руководству по эксплуатации хроматографа, паспорту на колонку и приложению В.

11.1.2 Подготовка капиллярных хроматографических колонок

Установку и кондиционирование капиллярных колонок выполняют согласно рекомендациям, приведённым в инструкции по работе с колонкой.

11.1.3 Регенерация хроматографических колонок

Регенерацию хроматографической колонки проводят, если при эксплуатации прибора превышен уровень шумов нулевой линии или изменились характеристики удерживания компонентов, установленные программой сбора и обработки хроматографических данных. Регенерацию колонок проводят в условиях, аналогичных кондиционированию или согласно инструкции по работе с колонкой.

11.2 Подготовка хроматографа

Подключение хроматографа к сети, проверку на герметичность и вывод на режим выполняют согласно руководству по эксплуатации хроматографа (см. 9).

11.3 Ввод стандартного образца и газа нефтепереработки и газопереработки

С целью ограничения и регулирования потока перед выполнением измерений на баллон или пробоотборник устанавливают РПС путём присоединения гайки РПС к вентилю и подключают к входу кран-дозатора, а к выходу подсоединяют барботёр (склянку или подобную ёмкость), на треть объёма заполненный поглотительным раствором гидроокиси калия с массовой долей от 2 % до 5 % (для проб ГНГП, содержащих сероводород) или водой. Выход барботёра или выход кран-дозатора без барботёра соединяют со сбросной линией. Устанавливают кран-дозатор в положение «отбор». Открывают вентиль баллона или пробоотборника с измеряемым образцом и продувают дозирующую систему через кран-дозатор в течение от 2 до 3 мин с расходом от 20 до 30 см³/мин (требуемый расход газа устанавливают с помощью расходомера на выходе из кран-дозатора). Объём градуировочного газа или ГНГП должен быть не менее 20–кратного объёма дозирующих петель и подводящих газовых линий во избежание эффекта памяти аналитической системы или попадания воздуха в систему.

После продувки дозирующей системы вентиль баллона или пробоотборника закрывают, выравнивают давление газа в петле кран-дозатора до атмосферного (определяют по прекращению выделения пузырьков) и переводят кран-дозатор в положение «анализ». Барботёр отсоединяют, чтобы поглотительный раствор не попал в хроматограф.

11.4 Градуировка детекторов с линейной градуировочной характеристикой при измерении углеводородных и неуглеводородных компонентов ГНГП.

При измерении содержания компонентов ГНГП методом абсолютной градуировки используют СО, соответствующие требованиям приложения Б.

Ввод СО осуществляют по 11.3.

11.4.1 Определение градуировочных характеристик углеводородных и неуглеводородных компонентов ГНГП.

Градуировку хроматографа проводят на основании измерения двух и более СО, молярная доля компонентов в которых между собой отличается не более, чем в 10 раз, при условиях, указанных в таблицах А.1 и А.2 приложения А.

Для каждого i -го компонента j -го СО и объёма пробы (градуировочного уровня κ) получают три воспроизводимых по площади последовательных определения, удовлетворяющих условию:

$$\frac{A_{ijk}^{2max} - A_{ijk}^{2min}}{\bar{A}_{ijk}^2} \leq R_{Aijk}, \quad (1)$$

где A_{ijk}^{2max} , A_{ijk}^{2min} и $\bar{A}_{ijk}^2$ – максимальное, минимальное и среднее значения площадей пиков, соответственно, единицы площади;

R_{Aijk} – показатель приемлемости вычисляют по формуле

$$R_{Aijk} = \frac{3,31 \cdot \sigma_{r_i}}{\chi_{ij}^2}, \quad (2)$$

где 3,31 – значение коэффициента критического диапазона для трёх измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ [1];

σ_{r_i} – показатель повторяемости в виде СКО для данного диапазона измерений вычисляют по формуле

$$\sigma_{r_i} = \frac{r_i}{2,77}, \quad (3)$$

где r_i – предел повторяемости, вычисляют по формулам таблицы 4 для молярной доли χ_{ij}^2 i -го компонента j -го СО;

2,77 – коэффициент критического диапазона для двух измерений [1].

Среднее значение площади вычисляют по формуле

$$\bar{A}_{ijk}^2 = \frac{\sum_{i=1}^3 A_{ijk}^2}{3}, \quad (4)$$

где A_{ijk}^2 – площадь пика i -го компонента j -го СО, единицы площади.

Если по результатам трёх измерений не получен результат, удовлетворяющий требованиям норматива R_{Aijk} , проводят дополнительные измерения (1-2) и вычисляют размах выходных сигналов по результатам трёх полученных значений.

Расчёт градуировочных коэффициентов для каждого i -го компонента проводят по формуле

$$K_i^e = \frac{\sum_{k=1}^n (V_{ijk}^e \cdot \bar{A}_{ijk}^e \cdot x_{ij}^e)}{\sum_{k=1}^n (\bar{A}_{ijk}^e)^2}, \quad (5)$$

где V_{ijk}^e – объём вводимой пробы i -го компонента j -го СО, см³;

n – число градуировочных уровней.

Градуировка компонента по одной точке допускается при условии линейности детектора и выполнении требований таблиц Б.1 – Б.3 приложения Б. Градуировочный коэффициент вычисляют по формуле

$$K_i^e = \frac{x_i^e}{\bar{A}_i^e}, \quad (6)$$

где $\bar{A}_i^e$ – среднее значение площади i -го компонента в СО, единицы площади. Проверку приемлемости полученных площадей проводят по формулам (1-3). Предел повторяемости r_i вычисляют по формулам таблицы 4 для молярной доли x_i^e i -го компонента СО.

Примечание — Проверку линейности детектора осуществляет организация-изготовитель хроматографа при первичной настройке хроматографа или при проведении пуско-наладочных работ.

Градуировочную зависимость проверяют в день проведения измерений перед их выполнением или в начале проведения серии измерений, но не реже 1 раза в 10 дней при непрерывной работе хроматографа. Измеряют молярную долю компонента (одного градуировочного уровня) одного или более СО (13.3.2, 13.3.4).

Полученное значение молярной доли компонента не должно отличаться от аттестованного значения на величину, превышающую значение расширенной неопределённости, вычисляемой по формулам, приведённым в таблице 1. При получении результата за пределами установленной точности, градуировочный график корректируют или выясняют причины неудовлетворительных результатов.

11.4.2 Градуировка детекторов с нелинейной градуировочной характеристикой при измерении серосодержащих компонентов ГНГП.

Градуировочные характеристики хроматографа получают на основании измерения не менее двух СО, массовая или молярная доля компонентов в которых

между собой отличается не более, чем в 10 раз при условиях, указанных в таблице А.3 приложения А.

Процедуру ввода равных объемов СО повторяют до получения трёх последовательных воспроизводимых по площади пиков серосодержащих компонентов. Градуировочный график должен содержать не менее четырёх экспериментально полученных точек (градуировочных уровней n) для различных масс каждого серосодержащего компонента двух и более СО.

Проверку приемлемости полученных площадей проводят по 11.4.1 формулам (1-3). Предел повторяемости r_i вычисляют по формулам таблицы 5 для массовой (молярной) доли i -го компонента j -го СО.

Массу i -го серосодержащего компонента во введённом объеме j -го СО m_{ijk}^e , нг, вычисляют по формулам

$$m_{ijk}^e = 10^4 \cdot w_{ij}^e \cdot V_{ijk}^e \cdot \rho_j^e; \quad (7)$$

$$m_{ijk}^e = 10^4 \cdot x_{ij}^e \cdot V_{ijk}^e \cdot \rho_{ij}^e, \quad (8)$$

где w_{ij}^e – массовая доля серосодержащего компонента в СО, %;

x_{ij}^e – молярная доля серосодержащего компонента в СО, %;

V_{ijk}^e – объем СО, введённый в хроматограф, см³;

ρ_j^e – плотность СО, кг/м³, вычисляют по ГОСТ 31369 на основе данных о компонентном составе по паспорту СО (при стандартных условиях). Допускается в качестве плотности принимать плотность газа-разбавителя (матрицы);

ρ_{ij}^e – плотность i -го серосодержащего компонента в СО, кг/м³, приведена в таблице Е. 1 приложения Е.

По полученным данным строят градуировочную зависимость логарифма среднего арифметического значения площади пика серосодержащего компонента $lg(\bar{A}_{ijk}^e)$ от логарифма массы серосодержащего компонента $lg(m_{ijk}^e)$, введённой в хроматограф.

Примечание — При выполнении измерений необходимо контролировать, чтобы детектор не был перегружен большим количеством серосодержащих компонентов, о чём может свидетельствовать появление на хроматограмме пиков неправильной формы или зашкаленных. В этом случае необходимо уменьшить объем вводимой пробы

или использовать градуировочные образцы с меньшим содержанием серосодержащего компонента.

Зависимость отклика ПФД от количества вещества имеет нелинейный характер, градуировочную характеристику строят в логарифмических осях, определяя для каждого i -го компонента градуировочные коэффициенты $K1_i$ и $K0_i$.

Формула зависимости имеет вид:

$$\lg(m_i^2) = K1_i \lg(A_i^2) + K0_i. \quad (9)$$

Значение $K1_i$ вычисляют по формуле

$$K1_i = \frac{\sum_{k=1}^n \left[\left(\lg(\bar{A}_{ijk}^2) - \lg^{cp}(A_{ijk}^2) \right) \cdot \lg(m_{ijk}^2) \right]}{\sum_{k=1}^n \left(\lg(\bar{A}_{ijk}^2) - \lg^{cp}(A_{ijk}^2) \right)^2}, \quad (10)$$

где $\lg^{cp}(A_{ijk}^2)$ – среднее арифметическое значение десятичных логарифмов площадей пиков i -го компонента всех градуировочных уровней всех СО, вычисляют по формуле

$$\lg^{cp}(A_{ijk}^2) = \frac{\sum_{k=1}^n \left[\lg(\bar{A}_{ijk}^2) \right]}{n}. \quad (11)$$

Значение $K0_i$ вычисляют по формуле

$$K0_i = \lg^{cp}(m_{ijk}^2) - K1_i \cdot \lg^{cp}(A_{ijk}^2), \quad (12)$$

где $\lg^{cp}(m_{ijk}^2)$ – среднее арифметическое значение десятичных логарифмов массы i -го компонента всех градуировочных уровней всех СО, вычисляют по формуле

$$\lg^{cp}(m_{ijk}^2) = \frac{\sum_{k=1}^n \left[\lg(m_{ijk}^2) \right]}{n}. \quad (13)$$

Градуировочную зависимость проверяют по окончании построения градуировочного графика и в начале проведения серии измерений, но не реже 1 раза в 10 дней, измеряя массовую или молярную долю серосодержащего компонента в СО по 13.4. Полученное при этом значение массовой (молярной) доли серосодержащих компонентов не должно отличаться от аттестованного

значения на величину, превышающую значение расширенной неопределённости, вычисляемой по формулам, приведённым в таблице 2. При получении результата за пределами установленной точности, градуировочный график корректируют или выясняют причины неудовлетворительных результатов.

Примечание — При подтверждении стабильности рабочих характеристик хроматографа и состава пробы на предприятии может быть принято решение об изменении периодичности проверки градуировочной зависимости прибора и количества СО (но не реже одного раза в месяц).

12 Проведение измерений

12.1 Включают хроматограф согласно прилагаемой к нему инструкции и устанавливают заданный режим выполнения измерений.

12.2 Перед выполнением измерений рекомендуется проводить контрольное («холостое») измерение при соблюдении условий измерений согласно приложению А. Данная процедура позволит получить информацию о работе оборудования, проконтролировать возможное наличие (накопление) в аналитической системе остаточных нелетучих компонентов от предыдущих проб или из газа-носителя, минимизировать дрейф сигнала детектора вследствие программирования температуры колонки в ходе анализа.

12.3 После стабилизации нулевой линии приступают к выполнению измерений.

12.4 Выполнение измерений и градуировка хроматографа должны проводиться при одинаковых условиях.

12.5 Ввод пробы ГНГП в хроматограф проводят по 11.3.

Примечания

1 Газы деструктивных процессов нефтепереработки и газы прямой гонки могут содержать в своём составе тяжёлые углеводороды, которые при отборе в пробоотборник могут конденсироваться и оседать на его поверхности в виде жидкой фазы, поэтому необходимо их перевести в газообразное состояние. Для этого пробоотборник с пробой нагревают в термостатируемой водяной бане, сушильном шкафу или обогреваемом кожухе для пробоотборников до температуры газов в точке отбора газопровода от 30 до 40 мин. Пробу газа вводят в хроматограф через обогреваемый трубопровод для подачи газовой пробы в кран-дозатор.

2 При выполнении измерений с использованием пробоотборника поршневого типа

(постоянного давления/переменного объёма) ввод пробы осуществляют в соответствии с его инструкцией по эксплуатации.

13 Обработка результатов измерений

13.1 Первичную обработку результатов хроматографических измерений компонентов в пробе ГНГП осуществляют с помощью программного обеспечения.

13.2 Идентификацию компонентов анализируемого образца ГНГП проводят, сравнивая хроматограмму с полученными при идентичных условиях измерений хроматограммами СО, чистых компонентов или с типовыми хроматограммами, приведёнными на рисунках А.1 – А.11 приложения А.

13.3 Количественный состав анализируемой пробы ГНГП вычисляют:

- методом внутренней нормализации, основанном на определении соотношения площадей компонентов с применением относительных массовых, объёмных или молярных поправочных коэффициентов;
- методом абсолютной градуировки, базирующимся на предварительно установленной зависимости сигнала детектора от содержания компонента в пробе с последующей нормализацией полученных данных;
- методом измерения основного компонента по разности при его содержании в пробе более 70 % молярных.

13.3.1 При обработке хроматографической информации методом внутренней нормализации с использованием массовых, объёмных или молярных поправочных коэффициентов в качестве определяющего параметра используют приведённую площадь пика компонента, принимая сумму приведённых площадей пиков всех измеряемых компонентов на всех аналитических линиях за 100 %. Приведённую площадь пика i -го компонента находят, вводя соответствующий поправочный коэффициент, на который умножают определённое по хроматограмме значение площади пика i -го компонента.

Приведённые площади пиков компонентов на хроматограмме, полученной на колонке с молекулярным ситом (цеолитом), умножают на коэффициент B , учитывающий различие условий измерений и количество введённой пробы на других используемых колонках.

Коэффициент B вычисляют по формулам

$$B = \frac{k_{wi} A_{CH_4}}{k_{wi} A_{CH_4}^M}, \quad B = \frac{k_{vi} A_{CH_4}}{k_{vi} A_{CH_4}^M}, \quad B = \frac{k_{xi} A_{CH_4}}{k_{xi} A_{CH_4}^M}, \quad (14)$$

где A_{CH_4} – площадь пика метана, полученная на основной колонке, единицы площади;

$A_{CH_4}^M$ – площадь пика метана, полученная на колонке с молекулярными ситами;

k_{wi} , k_{vi} , k_{xi} – значение массового, объёмного и молярного относительного поправочного коэффициента к площади пика i -го компонента приведены в таблице 3;

Значение массовой w_i , объёмной v_i или молярной x_i доли i -го компонента, %, вычисляют по формулам

$$w_i = \frac{k_{wi} A_i}{\sum_{i=1}^N k_{wi} A_i} \cdot 100, \quad (15)$$

$$v_i = \frac{k_{vi} A_i}{\sum_{i=1}^N k_{vi} A_i} \cdot 100, \quad (16)$$

$$x_i = \frac{k_{xi} A_i}{\sum_{i=1}^N k_{xi} A_i} \cdot 100, \quad (17)$$

где A_i – значение площади пика i -го компонента в пробе ГНГП, единицы площади;

$\sum_{i=1}^N k_{wi} A_i$, $\sum_{i=1}^N k_{vi} A_i$, $\sum_{i=1}^N k_{xi} A_i$ – сумма приведённых площадей пиков компонентов ГНГП на всех аналитических линиях (с учётом коэффициента B для колонки с молекулярными ситами, без метана), единицы площади;

N – количество компонентов ГНГП.

Наличие на хроматограмме, полученной на колонке с цеолитом, пика кислорода может свидетельствовать о внесении в пробу газа атмосферного воздуха (при отборе пробы или при введении её в хроматограф шприцем). Во избежание ошибки, при количественном определении состава газа, допускается вводить поправку к площади пика азота. В этом случае истинную приведённую

площадь пика азота $k_{wi}A_{N_2}$ или $k_{vi}A_{N_2}$ вычисляют по формулам

$$k_{wi}A_{N_2} = k_{wi}A_{N_2}^M - 3,2k_{wi}A_{O_2}, \quad (18)$$

$$k_{vi}A_{N_2} = k_{vi}A_{N_2}^M - 3,2k_{vi}A_{O_2}, \quad (19)$$

$$k_{xi}A_{N_2} = k_{xi}A_{N_2}^M - 3,2k_{xi}A_{O_2}, \quad (20)$$

где $A_{N_2}^M$ и A_{O_2} – площади пиков азота и кислорода соответственно на хроматограмме, полученной на колонке с цеолитом, единицы площади;

3,2 – коэффициент получен делением приведённой площади пика азота на приведённую площадь пика кислорода при измерении атмосферного воздуха (величину коэффициента устанавливают в день проведения измерений и корректируют при необходимости или рассчитывают согласно справочным данным о составе атмосферного воздуха). Содержание кислорода в этом случае не учитывают.

При наличии в пробе не измеряемых компонентов или компонентов, значение массовой, объёмной или молярной доли которых принято как условно-постоянное и составляет более 0,01%, значение массовой w_i , объёмной v_i или молярной x_i доли i -го компонента, %, вычисляют по формулам

$$w_i = \frac{k_{wi} \cdot A_i}{\sum_{i=1}^N k_{wi} \cdot A_i} \left(100 - \sum_{i=1}^N w^* \right), \quad (21)$$

$$v_i = \frac{k_{vi} \cdot A_i}{\sum_{i=1}^N k_{vi} \cdot A_i} \left(100 - \sum_{i=1}^N v^* \right), \quad (22)$$

$$x_i = \frac{k_{xi} \cdot A_i}{\sum_{i=1}^N k_{xi} \cdot A_i} \left(100 - \sum_{i=1}^N x^* \right), \quad (23)$$

где w^* (v^* , x^*) – массовая (объёмная, молярная) доля не измеряемого компонента или компонента, значение массовой или объёмной доли которого принято как условно-постоянное, %.

Примечание — Измерение гелия осуществляют методом абсолютной градуировки и учитывают при нормализации компонентов ГНГП.

Значения поправочных коэффициентов для компонентов ГНГП, установленные теоретически и/или экспериментально относительно *n*-Бутана, приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Значения массовых, объёмных и молярных поправочных коэффициентов для ДТП и ПИД (газ - носитель гелий)*

Компонент	ПВД		ДТП		
	Массовый	Объёмный	Массовый	Молярный	Объёмный
Метан	1,10	3,98	0,66	2,36	2,39
Диоксид углерода	—		1,34	2,02	1,77
Этен	0,97	2,00	0,86	1,77	1,78
Этан	1,03	2,00	0,87	1,66	1,68
Сероводород	—		1,31	4,48	2,23
Пропен	0,97	1,32	0,96	1,35	1,32
Пропан	1,01	1,33	1,00	1,31	1,32
Пропадиен	0,92	1,32	1,12	—	1,63
Изобутан(2-метилпропан)	1,00	1,00	1,04	1,03	1,04
Бутен-1 (метилпропен-1)	0,97	1,00	1,02	1,05	1,06
Изобутен (2-метилпропен-1)	0,97	1,00	1,02	1,03	1,06
Бутадиен-1,3	0,93	1,00	0,99	1,09	1,06
<i>n</i> -Бутан	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
<i>транс</i> -Бутен-2	0,97	1,00	0,97	1,00	1,00
<i>цис</i> -Бутен-2	0,97	1,00	0,95	0,98	0,98
3-Метилбутен-1	0,97	1,00	1,04	0,86	0,86
Неопентан (2,2-диметилпропан)	0,99	0,80	1,06	0,83	0,85
Изопентан(2-метилбутан)	0,99	0,80	1,04	0,83	0,84
Пентен-1	0,97	0,80	1,04	0,86	0,86
2-Метилбутен-1	0,97	0,80	1,04	0,86	0,86
<i>n</i> -Пентан	0,99	0,80	1,01	0,81	0,81
<i>транс</i> -Пентен-2	0,97	0,80	0,99	0,81	0,82
<i>цис</i> -Пентен-2	0,97	0,80	1,04	0,86	0,86
2-Метилбутен-2	0,97	0,80	1,04	0,86	0,86
2,2- Диметилбутан	0,99	0,67	1,09	0,70	0,70
2,3-Диметилбутан	0,99	0,67	1,09	0,70	0,70
2-Метилпентан	0,99	0,67	1,07	0,71	0,71
3-Метилпентан	0,99	0,67	1,06	0,72	0,72
<i>n</i> -Гексан	0,99	0,67	1,03	0,70	0,69
<i>C</i> ₆₊	0,99	0,67	1,03	0,70	0,69
Водород	—		2,02	58,6	58,58
Кислород	—		1,18	2,12	2,14
Азот	—		0,98	2,02	2,03
Оксид углерода	—		0,98	1,77	2,03
*Э. Лейбниц, Х.Г. Штруппе. Руководство по газовой хроматографии — М., Мир, 1988 — 510					

Примечания

1 Указанные значения коэффициентов рекомендуется уточнять, используя СО, при этом расхождение между значениями относительного поправочного коэффициента, указанного в таблице и вычисленного на основе СО, не должно быть более 0,10. Алгоритм определения значений относительных поправочных коэффициентов с использованием СО приведён в Приложении Г.

2 Для не идентифицированных компонентов ГНГП или компонентов, не указанных в таблице 3, используют относительные поправочные коэффициенты компонента, ближайшего по времени выхода на хроматограмме.

13.3.2 При обработке хроматографической информации методом абсолютной градуировки, ненормализованное значение молярной доли i -го компонента X_i' , %, вычисляют по формуле

$$X_i' = \frac{K_i^z A_i}{V}, \quad (24)$$

где K_i^z – градуировочный коэффициент i -го компонента;

V – объём введённой пробы ГНГП, см³.

При проведении градуировки хроматографа по одной точке ненормализованное значение молярной доли i -го компонента X_i' , %, вычисляют по формуле

$$X_i' = K_i^z \cdot A_i, \quad (25)$$

где K_i^z – градуировочный коэффициент, определённый по формуле (6).

Сумма измеренных ненормализованных значений молярной доли компонентов не должна отличаться более чем на 2 % от 100 % при учёте всех компонентов с молярной долей более 0,01 %. Полученные значения нормализуют до 100 %. Молярную долю X_i , %, вычисляют по формуле

$$X_i = \frac{X_i'}{\sum_{i=1}^N X_i'} 100. \quad (26)$$

При невыполнении данного требования, следует провести расширенный анализ ГНГП для уточнения компонентного состава и значений молярной доли компонентов, которые не анализируют и рассматривают как компоненты с условно-постоянным значением молярной доли x^* , %.

Нормализованное значение молярной доли x_i , %, вычисляют по формуле

$$x_i = \left(100 - \sum_{i=1}^N x^* \right) \frac{x_i'}{\sum_{i=1}^N x_i'}. \quad (27)$$

13.3.3 Молярную долю основного компонента по разности x %, при его содержании в пробе газа более 70 %, вычисляют как разность между 100 % и суммой молярных долей всех компонентов по формуле

$$x = 100 - \sum_{i=2}^{N_i} x_i - x^*, \quad (28)$$

где x^* – значения молярной доли компонентов, которые не анализируют и рассматривают как компоненты с принятым условно-постоянным значением молярной доли.

При вычислении молярной доли основного компонента учитывают молярные доли всех измеряемых и неизмеряемых компонентов ГНГП, в том числе серосодержащих компонентов.

Примечание — В случае, если используемый метод не позволяет проводить измерение содержания отдельных компонентов, информация об их содержании должна быть получена из других источников и учтена при нормировании на 100 %. Информация о содержании неизмеряемых компонентов должна проверяться с установленной периодичностью в соответствии с системой качества предприятия, но не реже одного раза в квартал, и приниматься в течение установленного периода времени как условно-постоянная.

13.3.4 При измерении компонентного состава методом косвенных измерений ненормализованное значение молярной доли i -го компонента x_i' %, вычисляют по формуле

$$x_i' = K_i^z \cdot K_i^k \cdot A_i, \quad (29)$$

где K_i^z – градуировочный коэффициент, определённый по формуле (6);

K_i^K – относительный молярный коэффициент чувствительности измеряемого компонента, скорректированный относительно коэффициента чувствительности компонента сравнения.

Полученные значения нормализуют по формуле (26).

13.4 Массовую, w_i , или молярную, x_i , долю индивидуального i -го серосодержащего компонента ГНГП, %, вычисляют по формулам

$$w_i = \frac{m_i}{V \cdot \rho} 10^{-4}, \quad (30)$$

$$x_i = \frac{m_i}{V \cdot \rho_i} 10^{-4}, \quad (31)$$

где m_i – значение массы серосодержащего компонента, нг, вычисляют по формуле

$$m_i = 10^{\lg(m_i)}, \quad (32)$$

где $\lg(m_i)$ – величина, определённая по градуировочной зависимости (формула 9) для логарифма значения площади i -го серосодержащего компонента ГНГП A_i ;

V – объём введённой пробы ГНГП, см³;

ρ – плотность пробы ГНГП, кг/м³, вычисляют по формулам Д.2 – Д.3 приложения Д, или по ГОСТ 31369 (при стандартных условиях) на основании данных о компонентном составе, или измеряют с помощью пикнометров по ГОСТ 17310;

ρ_i – плотность i -го серосодержащего компонента ГНГП, кг/м³, приведена в таблице Е.1 приложение Е.

Масса вводимых в хроматограф серосодержащих компонентов должна соответствовать диапазону градуировочного графика.

Примечание — Источником информации о содержании неизмеряемых компонентов и компонентов, значение содержания которых принято как условно-постоянное, может быть накопленный объём статистических данных об их содержании для измеряемого ГНГП; результаты измерений, полученные в аккредитованной лаборатории.

13.5 За результат измерений принимают среднее арифметическое значение двух последовательных единичных определений, расхождение между которыми не превышает значения предела повторяемости r , приведённого в таблицах 4 и 5. При невыполнении этого условия проводят третье измерение.

Результаты измерений признают приемлемыми, если

$$w_i^{max} - w_i^{min} \leq 3,31 \sigma_r, \quad (33)$$

где w_i^{max} , w_i^{min} – максимальное и минимальное значения, %; из трёх последовательных результатов измерений массовой доли i -го компонента в пробе ГНГП.

За окончательный результат измерений принимают среднее арифметическое значение трёх последовательных единичных измерений.

При измерении компонентного состава в единицах молярной или объёмной доли алгоритм проверки приемлемости полученных результатов аналогичен.

При получении результатов измерений, превышающих критический диапазон, следует прекратить измерения и устранить причины получения отрицательных результатов проверки приемлемости.

Примечание — Для результатов двух измерений при превышении значения r допускается повторить процедуру отбора и измерения пробы ГНГП.

Таблица 4 — Значение предела повторяемости (сходимости) компонентов газа нефтепереработки и газопереработки

Компоненты	Диапазон измерений массовой (молярной, объёмной) доли $W_i, (X_i, V_i), \%$	Предел повторяемости (сходимости) $r, \%$
Водород	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	$0,168 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,0005$ $0,081 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,087$ $7,029 - 0,057 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i)$
Метан	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	$0,213 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,0002$ $0,063 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,150$ $5,227 - 0,038 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i)$
Этан, этилен	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	$0,195 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,0003$ $0,057 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,139$ $4,537 - 0,031 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i)$
Пропан, пропилен, пропadiен	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	$0,167 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,0006$ $0,056 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,112$ $4,609 - 0,034 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i)$
Бутаны, бутилены, бутадиены	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	$0,174 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,0006$ $0,064 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,111$ $5,231 - 0,039 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i)$
Пентаны, пентены	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 15,00 включ.	$0,179 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,0004$ $0,135 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,044$
Гексаны, C_{6+}	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 10,00 включ.	$0,199 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,0010$ $0,111 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,089$
Диоксид углерода	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	$0,218 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,0006$ $0,096 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,122$ $8,525 - 0,073 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i)$
Оксид углерода	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ.	$0,190 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,0003$ $0,090 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,100$
Сероводород	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	$0,233 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,0007$ $0,103 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,130$ $9,240 - 0,079 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i)$
Кислород	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 15,00 включ.	$0,221 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,0007$ $0,113 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,109$
Азот	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	$0,186 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,0006$ $0,065 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,122$ $5,454 - 0,042 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i)$
Гелий	От 0,01 до 0,10 включ.	$0,257 \bar{w}_i, (\bar{x}_i, \bar{v}_i) + 0,0004$

Таблица 5 – Значение предела повторяемости (сходимости) серосодержащих компонентов газа нефтепереработки и газопереработки

Компоненты	Диапазон измерений массовой (молярной) доли, w_i , (X_i), %	Предел повторяемости (сходимости) r , %
Сероводород, карбонилсульфид	От 0,0002 до 0,0020 включ. Св. 0,0020 до 0,0200 включ. Св. 0,0200 до 0,0600 включ.	$0,2850 \bar{w}_i (\bar{X}_i)$ $0,2439 \bar{w}_i (\bar{X}_i) + 0,0001$ $0,1516 \bar{w}_i (\bar{X}_i) + 0,0020$
Метилмеркаптан	От 0,0002 до 0,0040 включ. Св. 0,0040 до 0,0400 включ. Св. 0,0400 до 0,1000 включ.	$0,2269 \bar{w}_i (\bar{X}_i)$ $0,1578 \bar{w}_i (\bar{X}_i) + 0,0003$ $0,0800 \bar{w}_i (\bar{X}_i) + 0,0034$
Этилмеркаптан	От 0,0002 до 0,0040 включ. Св. 0,0040 до 0,0400 включ. Св. 0,0400 до 0,1000 включ.	$0,2560 \bar{w}_i (\bar{X}_i)$ $0,1313 \bar{w}_i (\bar{X}_i) + 0,0005$ $0,1314 \bar{w}_i (\bar{X}_i) + 0,0005$
изо-Пропилмеркаптан, н-пропилмеркаптан	От 0,0003 до 0,0050 включ. Св. 0,0050 до 0,0500 включ. Св. 0,0500 до 0,1200 включ.	$0,2333 \bar{w}_i (\bar{X}_i)$ $0,1143 \bar{w}_i (\bar{X}_i) + 0,0006$ $0,1300 \bar{w}_i (\bar{X}_i)$
трет-Бутилмеркаптан, втор-бутилмеркаптан, изо-бутилмеркаптан, н-бутилмеркаптан	От 0,0003 до 0,0060 включ. Св. 0,0060 до 0,0550 включ. Св. 0,0550 до 0,1400 включ.	$0,2327 \bar{w}_i (\bar{X}_i)$ $0,1060 \bar{w}_i (\bar{X}_i) + 0,0008$ $0,0800 \bar{w}_i (\bar{X}_i) + 0,0022$

14 Оформление результатов измерений

14.1 Результат измерений массовой (молярной, объёмной) доли, %, компонентов ГНГП записывают в виде

$$\bar{w}_i \pm U(\bar{w}_i), \quad (34)$$

$$\bar{x}_i \pm U(\bar{x}_i), \quad (35)$$

$$\bar{v}_i \pm U(\bar{v}_i), \quad (36)$$

где $U(\bar{w}_i)$, $U(\bar{x}_i)$ и $U(\bar{v}_i)$ – расширенная неопределённость результата измерения массовой (молярной, объёмной) доли i -го компонента ГНГП, соответственно выраженная в процентах, при коэффициенте охвата $k = 2$ (соответствует границе абсолютной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$).

$U(\bar{w}_i)$, $U(\bar{x}_i)$ и $U(\bar{v}_i)$ вычисляют по формулам, приведённым в таблицах 1 и 2.

14.2 Результат измерения массовой (молярной, объёмной) доли компонентов ГНГП округляют следующим образом.

Сначала проводят округление вычисленного значения расширенной неопределённости до значащей цифры, при этом сохраняют:

- две цифры, если первая значащая цифра равна 1 или 2;
- одну цифру, если первая значащая цифра равна 3 и более;
- сохраняемую значащую цифру в значении расширенной неопределённости при округлении увеличивают на единицу, если отбрасываемая цифра более или равна пяти, и не изменяют, если она менее пяти.

Затем проводят округление. Результат округляют до того же десятичного знака, которым заканчивается округлённое значение неопределённости $U(\bar{w}_i)$, $U(\bar{x}_i)$, $U(\bar{v}_i)$.

Примечание — Допускается проводить округление результата согласно принятым в лаборатории правилам.

14.3 При получении значения массовой (молярной, объёмной) доли компонента в пробе ГНГП менее нижней (или более верхней) границы диапазона измерений, приведённого в таблицах 1 и 2, результат представляют в виде «менее» (или «более») и указывают нижнюю (или верхнюю) границу диапазона измерений.

14.4 Полученный результат измерения оформляют по форме, принятой в лаборатории.

15 Контроль точности результатов измерений

15.1 Идентификацию компонентов в измеряемой пробе ГНГП проводят в соответствии с 13.2. Отклонение от установленных характеристик удерживания для конкретной аналитической системы должно быть не более 10%. Превышение этого показателя указывает на нарушение процедуры выполнения измерений.

15.2 Постоянный контроль точности включает в себя:

- проверку приемлемости результатов градуировки в соответствии с 11.4.1 и 11.4.2;
- проверку приемлемости результата измерений молярной доли компонентов ГНГП в соответствии с 13.5.

Примечание — Рекомендуется осуществлять контроль стабильности значений градуировочных коэффициентов с использованием контрольных карт¹⁾.

¹⁾ На территории Российской Федерации действуют ГОСТ Р 5725-6-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике» и ГОСТ Р ИСО 7870-2-2015 Статистические методы. Контрольные карты. Часть 2. Контрольные карты Шухарта.

15.3 Периодический контроль точности результатов измерений проводят в соответствии с планом внутреннего лабораторного контроля не реже одного раза в год, используя в качестве контрольного образца СО состава, близкого по составу к измеряемой пробе, который не применялся при градуировке, с метрологическими характеристиками, обеспечивающими запас по точности не менее двух, с последующей оценкой расширенной неопределённости (абсолютной погрешности) измерений и её составляющих по [1]. Алгоритм проведения внутреннего контроля точности приведён в [2].

15.4 Контроль правильности результатов измерений проводят с применением контрольной пробы СО в отношении компонентов, молярная доля которых превышает 0,1 % (для серосодержащих компонентов – 0,001 %).

Результаты контроля (для всех компонентов) считают удовлетворительными при выполнении двух условий:

- расхождение результатов двух последовательных измерений в контрольном образце не превышает допустимого значения предела повторяемости, указанного в таблицах 4 и 5;

- отклонение среднего арифметического значения двух последовательных измерений в контрольном образце от значения, указанного в паспорте на контрольный образец, не превышает значения расширенной неопределённости

$$|x_{изм} - x_{наcn}| \leq U(x_{изм}), \quad (37)$$

где $x_{изм}$ – результат измерений молярной доли компонентов в СО, %;

$x_{наcn}$ – значение молярной доли компонента в СО, указанное в паспорте, %;

$U(x_{изм})$ – значение абсолютной расширенной неопределённости измерений молярной доли компонента, %, вычисленное по формулам, приведённым в таблицах 1 и 2.

При измерении компонентного состава в единицах массовой или объёмной доли алгоритм проверки контроля правильности результатов измерений аналогичен.

Приложение А (рекомендуемое)

Примеры задания условий работы хроматографической системы при проведении измерений компонентного состава

Измерение содержания неуглеводородных компонентов (водород, кислород, гелий, азот, оксид углерода) проводят с использованием одного или нескольких ДТП (микро-ДТП) с пределом детектирования $2 \cdot 10^{-9}$ г/мл.

Измерение содержания углеводородных компонентов C_1 - C_{6+} проводят с использованием ПИД с пределом детектирования $2 \cdot 10^{-12}$ г/мл или ДТП.

Измерение содержания серосодержащих соединений (от 0,0002 % до 0,1400 %) проводят с использованием ПФД с пределом детектирования $1 \cdot 10^{-12}$ гС/с.

Измерение содержания сероводорода (от 0,01 % до 99,98%) проводят с использованием ДТП (микро-ДТП).

Измерение содержания суммарного пика углеводородов C_{6+} проводят с использованием ДТП или ПИД и обогреваемого крана обратной продувки колонки с переключением потока газа – носителя с прямого на обратное направление.

А.1 Рекомендуемые насадочные колонки:

– для определения компонентного состава ГНГП, содержащего предельные C_1 - C_6 , непредельные углеводороды C_2 - C_5 , сероводород и диоксид углерода, применяют насадочные колонки из нержавеющей стали, заполненные сорбентом диатомитовый носитель, модифицированный *n*-гептадеканом (*n*-гексадеканом);

– для определения углеводородного состава ГНГП, содержащего предельные C_1 - C_6 и непредельные углеводороды C_2 - C_5 , применяют насадочные колонки из нержавеющей стали, заполненные сорбентами оксид алюминия, модифицированный вазелиновым маслом или диатомитовый носитель, модифицированный себаконитрилом;

– для определения компонентного состава ГНГП, содержащего предельные углеводороды C_1 - C_6 , сероводород и диоксид углерода, применяют насадочные колонки из нержавеющей стали, заполненные сорбентом Hayesep R, фракция 80/100 меш, или сорбентом Hayesep N, фракция 80/100 меш;

– для определения неуглеводородных компонентов (водород, кислород, азот, оксид углерода, гелий) и метана применяют насадочные колонки из нержавеющей стали, заполненные сорбентом молекулярные сита NaX или CaA фракции от 0,125 до 0,160 мм или от 0,160 до 0,250 мм или от 0,250 до 0,315 мм;

Примечание – Для увеличения срока службы колонки с молекулярными ситами NaX рекомендуется установить фильтры (стеклянная трубка – длина от 100 до 120 мм; внутренний диаметр от 3 до 4 мм):

- на входе в кран-дозатор — для исключения попадания влаги, фильтр заполняют обезвоженным хлористым кальцием, замену следует проводить перед началом проведения измерений;
- на входе в колонку — для улавливания диоксида углерода и сероводорода фильтр заполняют аскаритом или натронной известью.

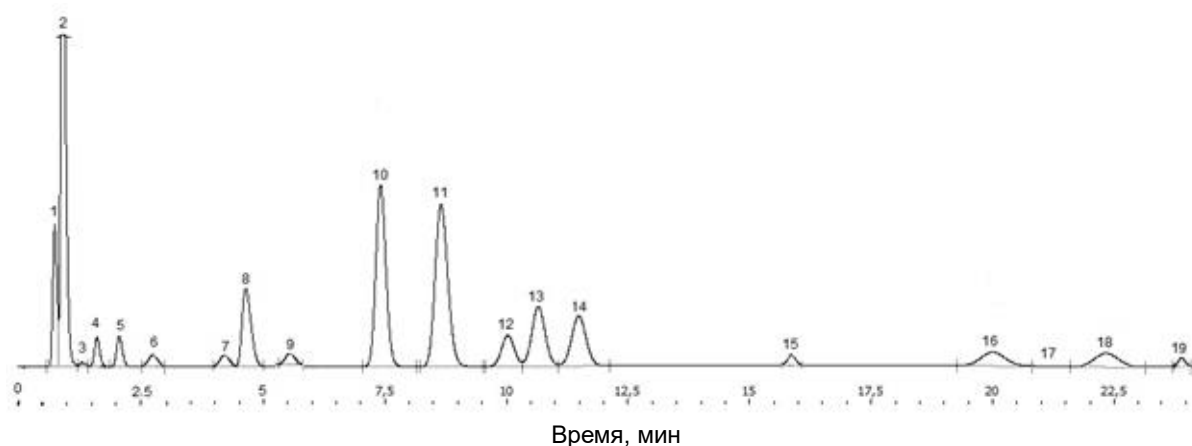
Рекомендуемые условия выполнения измерений компонентов газа нефтепереработки и газопереработки и требования к насадочным колонкам приведены в таблице А.1.

Таблица А.1 — Рекомендуемые условия выполнения измерений компонентов газа нефтепереработки и газопереработки и требования к насадочным колонкам

Параметр	Значение параметра						
Колонка	Диатомитов- ый носитель/ н-гептадекан	Диатомито- вый носитель/ н- гексадекан	Оксид алюмин- ия/ВМ	Диатомитов- ый носитель/ Себаконитрил	Hayesep R	Hayesep N	Молекуляр ные сита NaX
Длина колонки, м	6			9	3	2	2-3
Внутренний диаметр колонки, мм	3			2			3
Температура термостата колонок, °С, начальная	50	35	50	30	70	60	70
Время первой изотермы, мин	–				6	5	–
Скорость подъёма температуры термостата колонки, °С/мин	–				10		–
Конечная температура термостата колонок, °С					210	160	–
Температура кран-дозатора (испарителя), °С	110			70	120		
Температура термостата детектора, °С	220						
Газ-носитель: - ДТП - микро-ДТП - ПИД	Гелий Гелий Гелий, азот						Гелий, Аргон
Расход газа-носителя, см³/мин	20—40						
Переключатель крана обратной продувки, сек	–					1020	–
Объём пробы, см³ - ДТП - ПИД	0,25—1,00 0,10—0,30						
Расход газа – носителя, водорода, воздуха	В соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации хроматографа						
Продолжительность измерений, мин	35-45						3-45

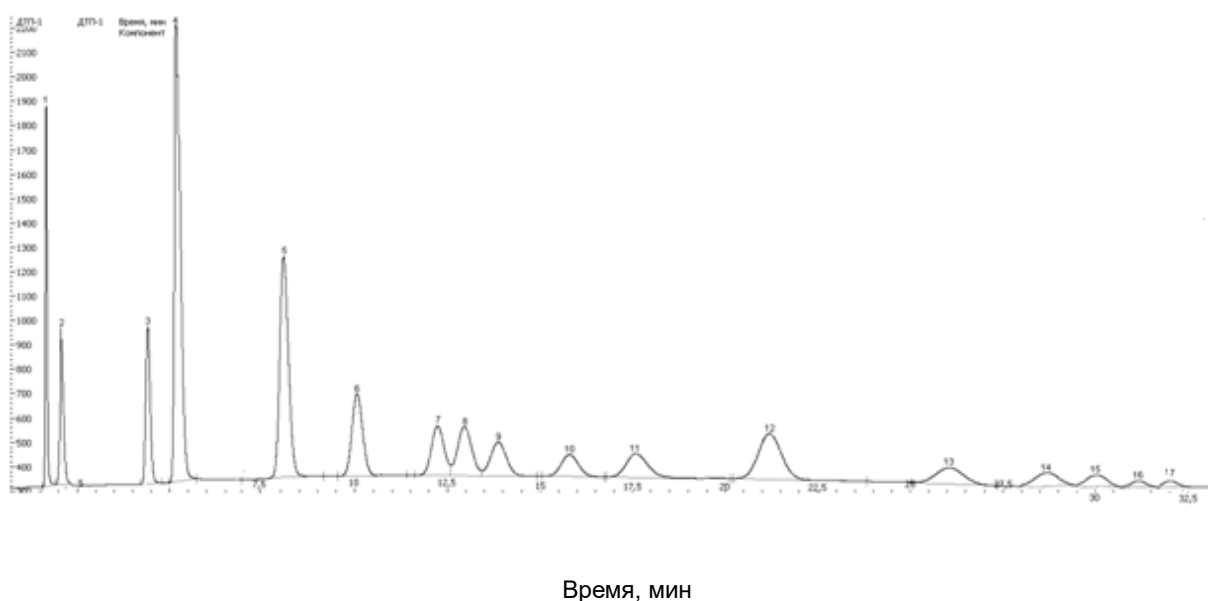
Примечание — Для определения гелия, водорода и кислорода применяют независимую аналитическую линию с использованием колонки с молекулярными ситами NaX и аргона или азота в качестве газа-носителя.

Типовые хроматограммы компонентов ГНГП



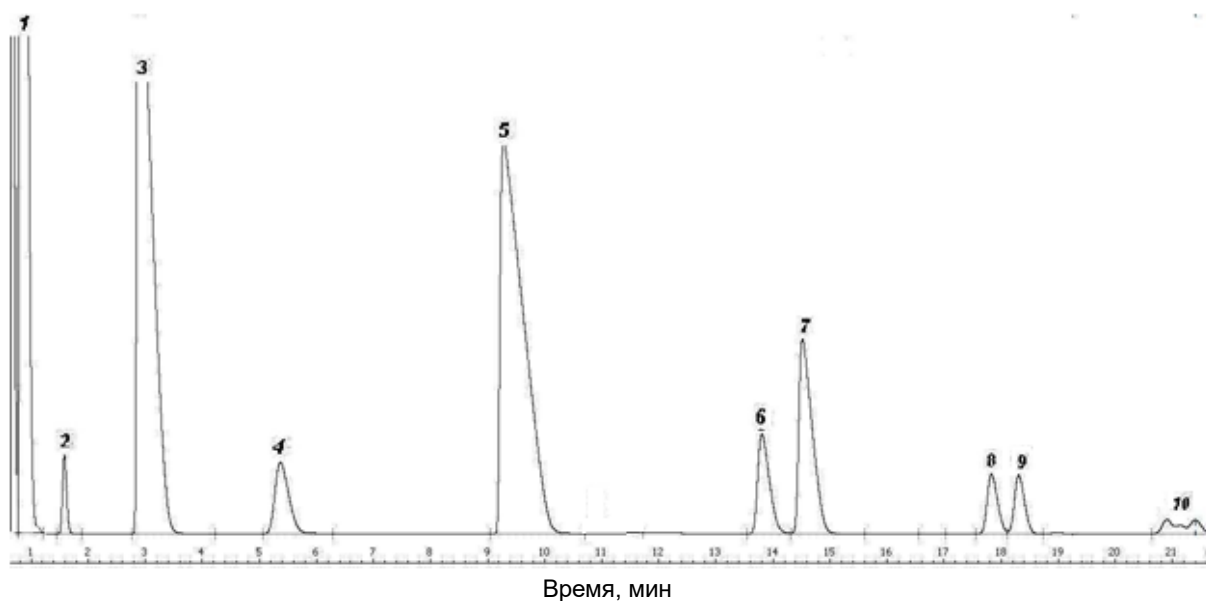
1 – Воздух, 2 – Метан, 3 – Диоксид углерода, 4 – Этен, 5 – Этан, 6 – Сероводород, 7 – Пропен, 8 – Пропан, 9 – Пропадиен, 10 – Изобутан, 11 – Бутен-1+Изобутен, 12 – *n*-Бутан, 13 – *транс*-Бутен-2, 14 – *цис*-Бутен-2, 15 – 3-Метилбутен-1, 16 – Изопентан, 17 – 2-Метилбутен-1, 18 – *n*-Пентан+Пентен-2, 19 – 2-Метилбутен-2.

Рисунок А.1–Типовая хроматограмма компонентов ГНГП на колонке с диатомитовым носителем, модифицированным н-гептадеканом



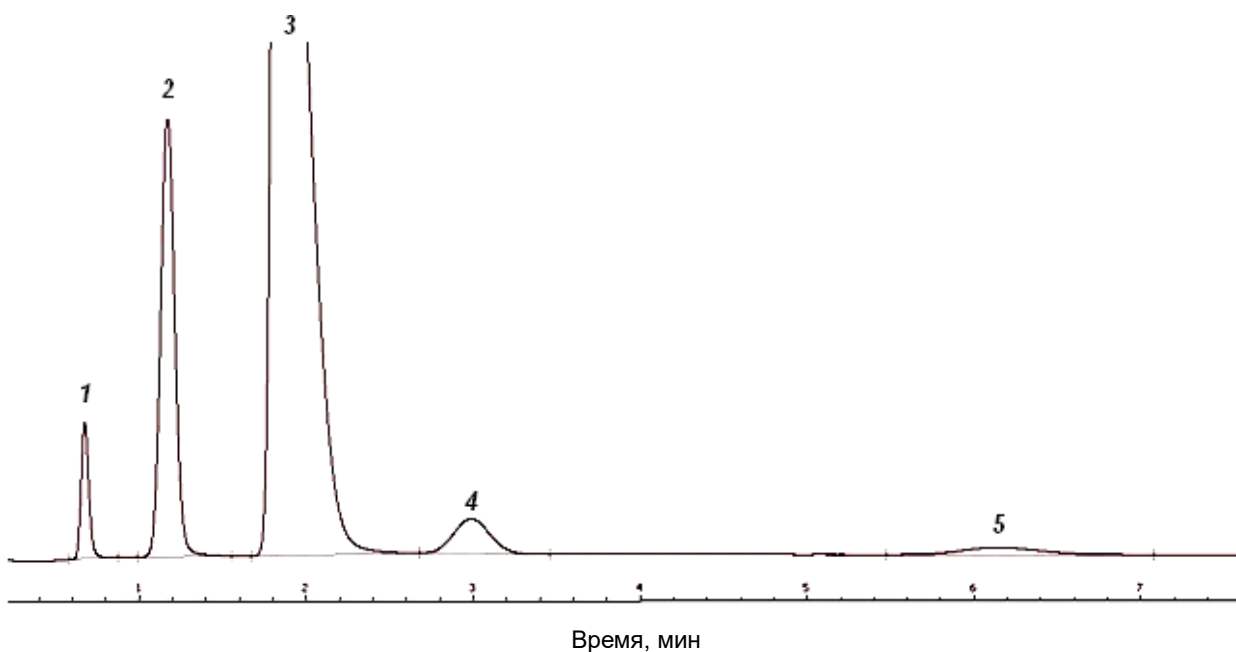
1 – Метан, 2 – Этен+ этан, 3 – Пропан 4 – Пропен, 5 – Изобутан, 6 – *n*-Бутан, 7 – Бутен-1, 8 – Изобутен, 9 – *транс*-Бутен-2, 10 – *цис*-Бутен-2, 11 – Бутадиен-1,3, 12 – Изопентан, 13 – 3-Метилбутен-1, 14 – *n*-Пентан, 15 – Пентен-1, 16 – 2-Метилбутен-1+ *транс*-Пентен-2, 17 – *цис*-Пентен-2+2-Метилбутен-2.

Рисунок А.2 –Типовая хроматограмма углеводородов C₁-C₅ ГНГП на колонке с оксидом алюминия, модифицированным вазелиновым маслом



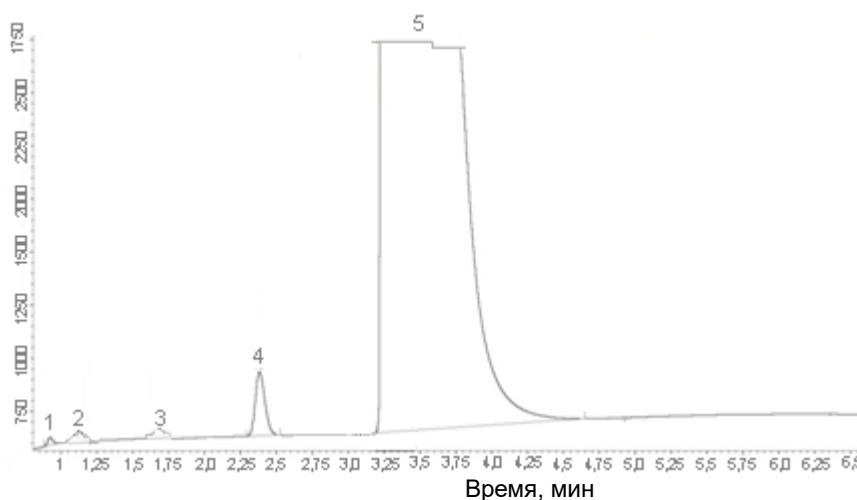
1 – Метан, 2 – Диоксид углерода, 3 – Этан, 4 – Сероводород, 5 – Пропан, 6 – Изобутан, 7 – *n*-Бутан, 8 – Изопентан, 9 – *n*-Пентан, 10 – Гексаны.

Рисунок А.3–Типовая хроматограмма компонентов ГНГП на колонке с Hayesep R



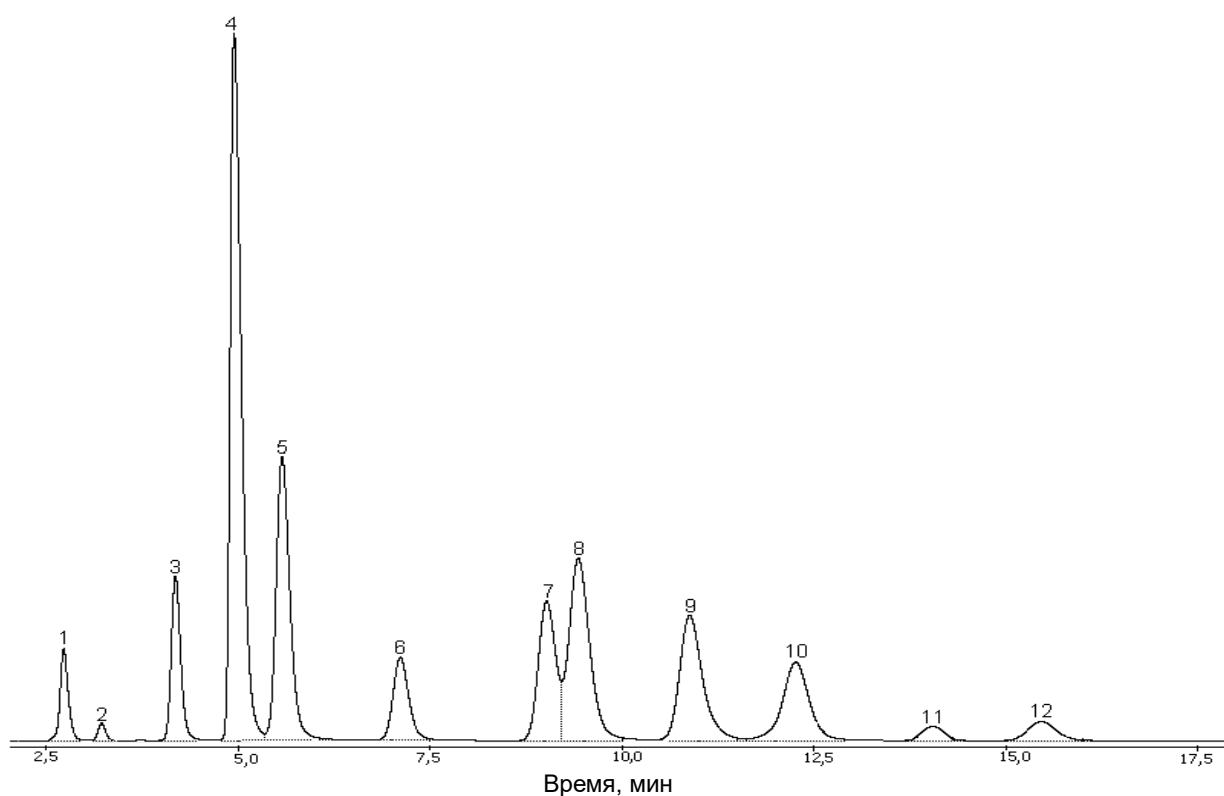
1 – Водород, 2 – Кислород, 3 – Азот, 4 – Метан, 5 – Оксид углерода.

Рисунок А.4 – Типовая хроматограмма компонентов ГНГП на колонке с молекулярными ситами NaX



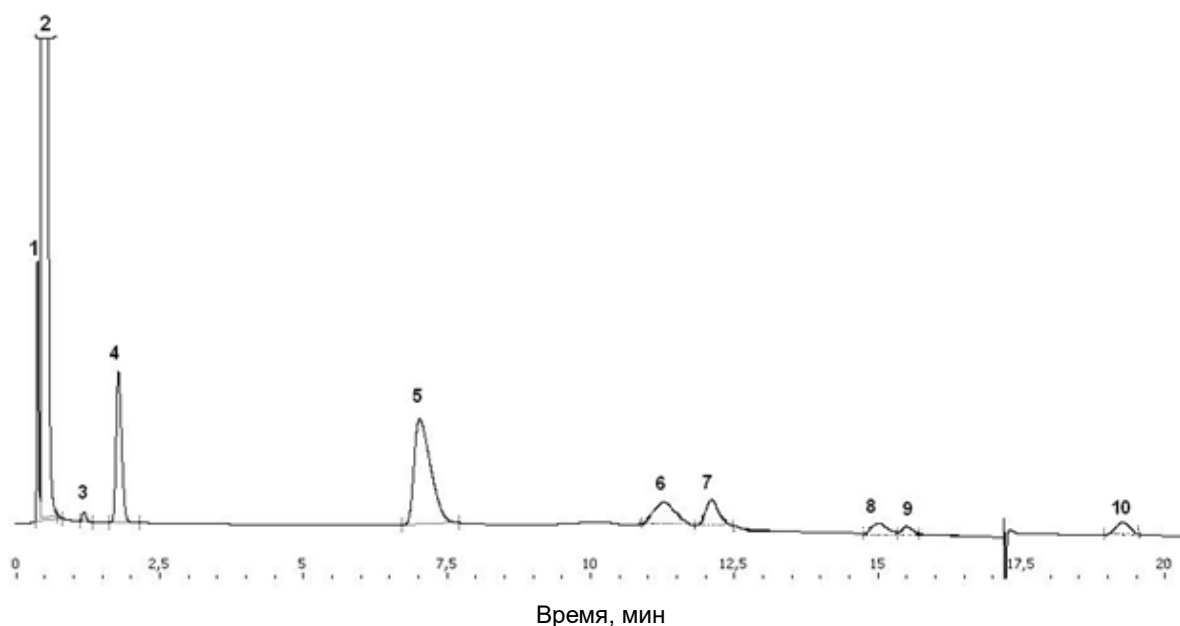
1 – Гелий, 2 – Водород, 3 – Кислород, 4 – Азот, 5 – Метан

Рисунок А.5 – Типовая хроматограмма компонентов ГНГП на колонке с молекулярными ситами NaX



1 – Воздух+метан, 2 – Этан, 3 – Пропан, 4 – Пропен, 5 – Изобутан, 6 – *n*-Бутан, 7 – Бутен-1, 8 – Изобутен, 9 – *транс*-Бутен-2, 10 – Изопентан, 11 – *цис*-Бутен-2, 12 – *n*-Пентан

Рисунок А.6 – Типовая хроматограмма углеводородов C₁-C₅ ГНГП на колонке с диатомитовым носителем, модифицированным себаконитрилом



1 – Воздух, 2 – метан, 3 – Диоксид углерода, 4 – Этан, 5 – Пропан, 6 – Изобутан, 7 – *n*-Бутан, 8 – Изопентан, 9 – *n*-Пентан, 10 – суммарный пик C₆+

Рисунок А.7 – Типовая хроматограмма компонентов ГНГП на колонке с Hayesep R с крапом обратной продувки

А.2 Рекомендуемые капиллярные колонки:

– для определения углеводородного состава применяют капиллярные колонки с нанесённой жидкой фазой полифенилдиметилсилоксан (100 м ; 0,25 мм; 0,5 мкм) или оксид алюминия модифицированный сульфатом натрия (Al₂O₃/Na₂SO₄) (30 м; 0,53 мм);

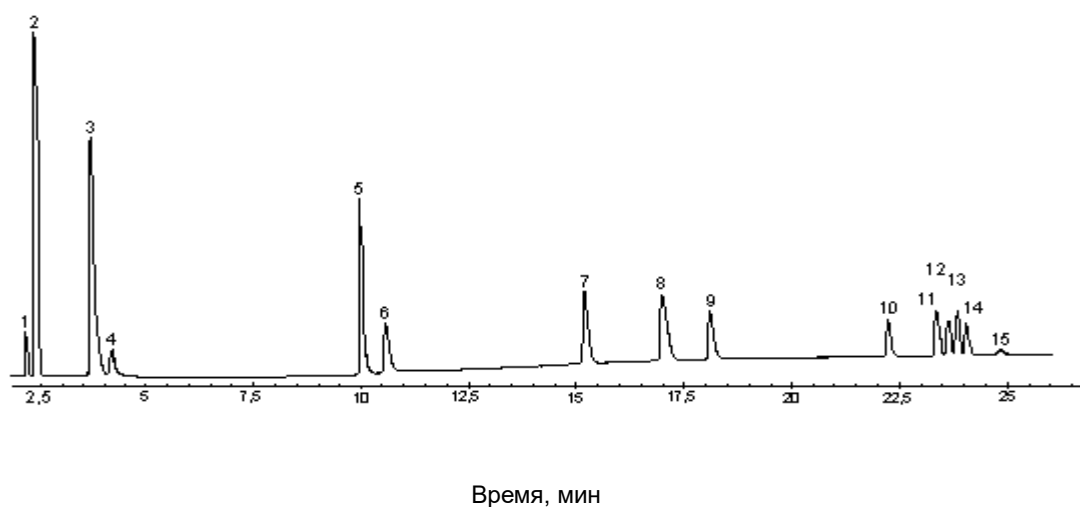
– для определения серосодержащих компонентов применяют кварцевую капиллярную колонку с нанесённой жидкой фазой полифенилдиметилсилоксан 50 м ; 0,53 мм; 5,0 мкм (100 м; 0,25 мм; 0,5 мкм). При наличии в пробе пропилена и бутиленов для определения сероводорода, карбонилсульфида и метилмеркаптана вышеуказанную колонку применяют в сочетании с кварцевой капиллярной колонкой с модифицированным диоксидом кремния (30 м; 0,32 мм;) на второй независимой аналитической линии с ПФД.

Рекомендуемые условия выполнения измерений компонентов газа нефтепереработки и газопереработки и требования к капиллярным колонкам приведены в таблице А.2.

Таблица А.2 — Рекомендуемые условия выполнения измерений компонентов газа нефтепереработки и газопереработки и требования к капиллярным колонкам

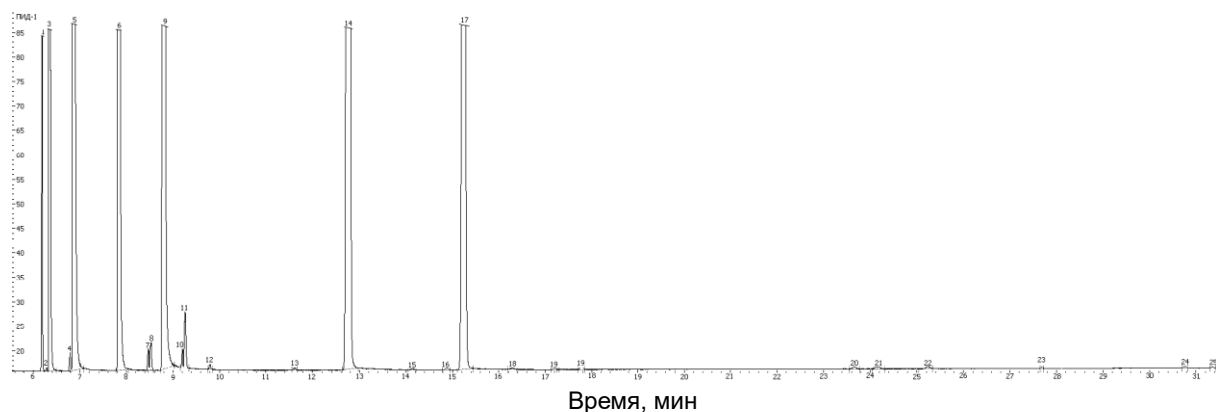
Параметры	Значения параметров	
а) Колонка с сорбентом	Оксид алюминия, модифицированный сульфатом натрия	
материал	кварц	
длина колонки, м	30	100
внутренний диаметр колонки, мм	0,53	0,25
неподвижная фаза, толщина плёнки, μm	-	Полифенил-диметилсилоксан, 0,5
б) Температура термостата колонок, °С:		
начальная	35	0
время первой изотермы, мин.	6	15
скорость подъёма температуры термостата колонки, °С/мин	5	1
конечная температура термостата колонок, °С	120	25
в) Температура кран-дозатора (испарителя), °С	100	100
г) детектор	Микро - ДТП	ПИД
д) Температура детектора, °С	200	
е) Газ-носитель	гелий (азот)	гелий
ж) Деление потока	1:30	1:50
з) Давление газа в испарителе, кПа	7	-
и) Объём пробы, см^3	0,20 - 0,75	0,2
к) Время измерений, мин	30-40	

Типовые хроматограммы компонентов ГНГП



1 – Воздух, 2 – Метан, 3 – Этан, 4 – Дioxid углерода, 5 – Пропан, 6 – Сероводород, 7 – Пропен, 8 – Изобутан, 9 – *n*-Бутан, 10 – *транс*-Бутен-2, 11 – Бутен-1, 12 – Изобутен, 13 – Изопентан, 14 – *цис*-Бутен-2, 15 – *n*-Пентан

Рисунок А.8 – Типовая хроматограмма компонентов ГНГП на кварцевой капиллярной колонке с $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$



1 – Метан, 2 – Этен, 3 – Этан, 4 – Пропен; 5 – Пропан, 6 – Изобутан, 7 – Изобутен, 8 – Бутен-1, 9 – *n*-Бутан 10 – *транс*-Бутен-2, 11 – 2,2-Диметилпропан, 12 – *цис*-Бутен-2, 13 – 3-Метилбутен-1, 14 – Изопентан, 15 – Пентен-1, 16 – 2-Метилбутен-1, 17 – *n*-Пентан, 18 – *транс*-Пентен-2, 19 – *цис*-Пентен-2, 20 – 2-Метилбутен-2, 21 – циклопентан, 22 – 2,3-Диметилбутан, 23 – 2-Метилпентан, 24 – 3-Метилпентан, 24 – *n*-Гексан.

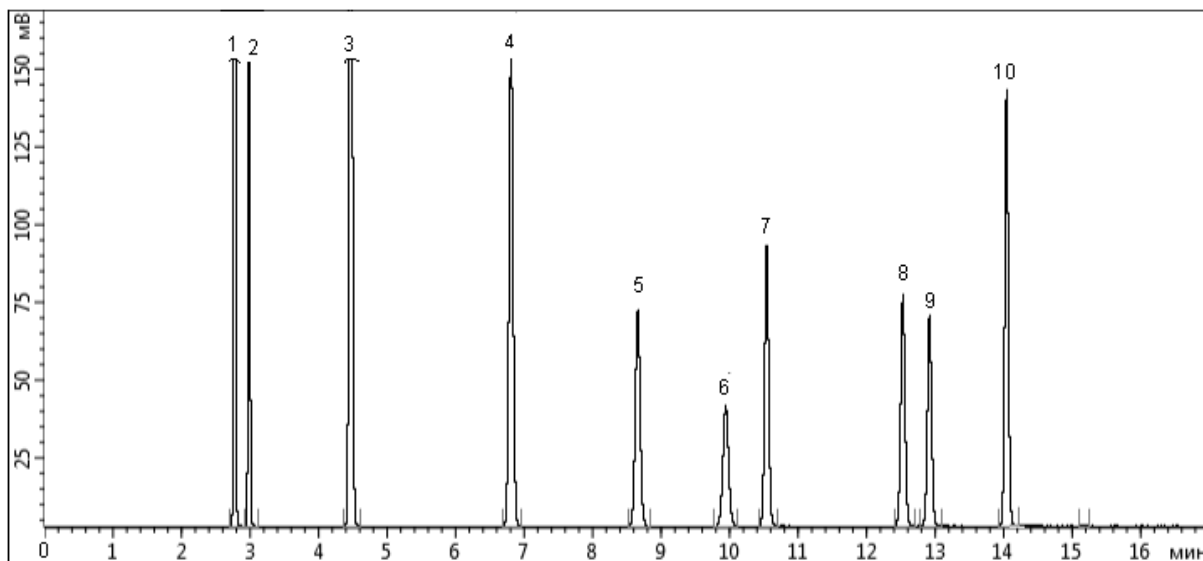
Рисунок А.9 –Типовая хроматограмма компонентов ГНГП на кварцевой капиллярной колонке с полифенилдиметилсилоксаном 100 м

А.3 Рекомендуемые условия выполнения измерений серосодержащих компонентов ГНГП и требования к капиллярным колонкам

Таблица А.3 — Рекомендуемые условия выполнения измерений серосодержащих компонентов газа нефтепереработки и газопереработки и требования к капиллярным колонкам

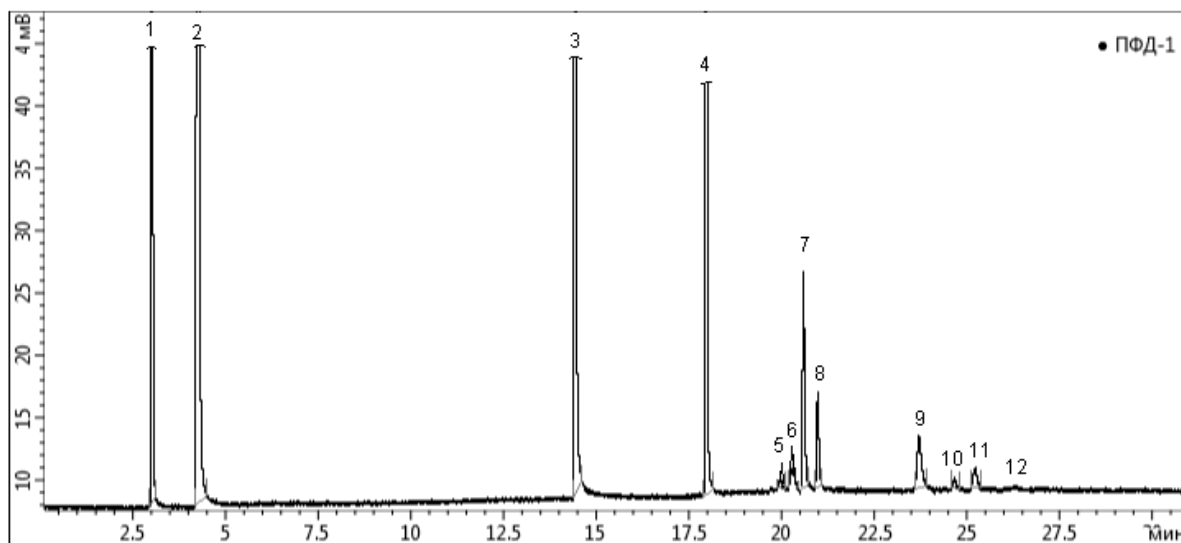
Параметры	Значения параметров	
а) Колонка:		
1) материал	кварц	
2) длина колонки, м	50	30
3) внутренний диаметр колонки, мм	0,53	0,32
4) неподвижная фаза, толщина плёнки, μm	полифенил- диметилсилоксан, 5	-
5) сорбент	-	диоксид кремния модифицированный
б) Температура термостата колонок, $^{\circ}\text{C}$:		
1) начальная	40	
2) время первой изотермы, мин	5	
3) первая скорость подъёма температуры термостата колонки, $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$	10	
4) температура второй изотермы, $^{\circ}\text{C}$	150	
5) время второй изотермы, мин	1	
6) вторая скорость подъёма температуры термостата колонки, $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$	15	
7) конечная температура, $^{\circ}\text{C}$	180	
в) Температура кран-дозатора (испарителя), $^{\circ}\text{C}$	60-100	
г) Температура детектора, $^{\circ}\text{C}$	180	
д) Газ-носитель	гелий (азот)	
е) Расход газа - носителя, водорода, воздуха, деление потока	задают в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации хроматографа	
ж) Объём пробы:	от 0,20 до 0,75 cm^3	
з) Время измерений, мин	40	

Типовые хроматограммы компонентов ГНГП



1 – сероводород; 2 – карбонилсульфид; 3 – метилмеркаптан; 4 – этилмеркаптан;
5 – пропилмеркаптан-2; 6 – 2-метилпропилмеркаптан-2; 7 – пропилмеркаптан-1;
8 – бутилмеркаптан-2; 9 – 2-метилпропилмеркаптан-1; 10 – бутилмеркаптан-1

Рисунок А.10 – Типовая хроматограмма серосодержащих компонентов ГНГП на капиллярной колонке с полифенилдиметилсилоксаном



1 – карбонилсульфид; 2 – сероводород; 3 – метилмеркаптан; 4 – этилмеркаптан;
5 – диметилсульфид; 6 – тиофен; 7 – пропилмеркаптан-2; 8 – пропилмеркаптан-1;
9 – 2-метилпропилмеркаптан-2; 10 – 2-метилпропилмеркаптан-1; 11 – бутилмеркаптан-2;
12 – бутилмеркаптан-1

Рисунок А.11 – Типовая хроматограмма серосодержащих компонентов ГНГП на капиллярной колонке с модифицированным диоксидом кремния

Приложение Б (обязательное)

Требования к метрологическим характеристикам стандартных образцов — имитаторов состава газов нефтепереработки и газопереработки

Требования к метрологическим характеристикам СО — имитаторов состава ГНГП приведены в таблицах Б.1 - Б.5.

Таблица Б.1 — Метрологические характеристики СО — имитаторов состава газа нефтепереработки и газопереработки

Компоненты	Диапазоны измерений молярной доли, X_i , %	Расширенная неопределённость, (при коэффициенте охвата $k = 2$), %*
Водород	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 70,00 включ.	$0,118 \bar{x}_i$ $0,057 \bar{x}_i + 0,061$ $5,150 - 0,045 \bar{x}_i$
Метан	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	$0,150 \bar{x}_i$ $0,044 \bar{x}_i + 0,105$ $3,856 - 0,031 \bar{x}_i$
Этан, этилен,	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	$0,137 \bar{x}_i$ $0,040 \bar{x}_i + 0,097$ $3,369 - 0,026 \bar{x}_i$
Пропан, пропилен, пропadiен	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	$0,117 \bar{x}_i$ $0,0389 \bar{x}_i + 0,078$ $3,404 - 0,028 \bar{x}_i$
Бутаны, бутилены, бутадиены	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	$0,122 \bar{x}_i$ $0,0445 \bar{x}_i + 0,079$ $3,798 - 0,030 \bar{x}_i$
Пентаны, пентены	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 15,00 включ.	$0,126 \bar{x}_i$ $0,095 \bar{x}_i + 0,031$
н-Гексан, гексаны	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 10,00 включ.	$0,139 \bar{x}_i$ $0,078 \bar{x}_i + 0,062$
Диоксид углерода	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	$0,153 \bar{x}_i$ $0,067 \bar{x}_i + 0,086$ $6,290 - 0,057 \bar{x}_i$
Оксид углерода	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ.	$0,133 \bar{x}_i$ $0,063 \bar{x}_i + 0,070$
Сероводород	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	$0,163 \bar{x}_i$ $0,072 \bar{x}_i + 0,092$ $6,687 - 0,060 \bar{x}_i$
Кислород	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 15,00 включ.	$0,155 \bar{x}_i + 0,001$ $0,079 \bar{x}_i + 0,076$
Азот	От 0,01 до 1,00 включ. Св. 1,00 до 50,00 включ. Св. 50,00 до 99,98 включ.	$0,131 \bar{x}_i$ $0,045 \bar{x}_i + 0,086$ $4,024 - 0,034 \bar{x}_i$
Гелий	От 0,01 до 0,10 включ.	$0,181 \bar{x}_i + 0,0003$
*Соответствует доверительным границам абсолютной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$.		

Допускается использование СО с аттестованными значениями молярной доли компонентов с учётом относительных допусков на приготовление, приведённых в таблицах Б.2 и Б.5.

Таблица Б.2 — Относительные допуски на приготовление СО

Интервал номинальных значений молярной доли компонентов, %	Допускаемое относительное отклонение, не более $\pm D$, %
От 0,01 до 0,10 включ.	15
Св. 0,10 до 1,00 включ.	7
Св. 1,00 до 10,00 включ.	5
Св. 10,00 до 90,00 включ.	2

Таблица Б.3 — Допускаемое абсолютное отклонение значения молярной доли компонента в градуировочной смеси от его значения в анализируемом газе

Значение молярной доли компонента в анализируемом газе, %	Допускаемое абсолютное отклонение значения молярной доли компонента в градуировочной смеси от его значения в анализируемом газе, %
От 0,01 до 1,00 включ.	От 0,005 до 5,000
св. 1,00 до 15,00 включ.	От 0,50 до 30,00
св. 15,00 до 50,00 включ.	От 5,00 до 70,00
св. 50,00 до 90,00 включ.	От 30,00 до 98,00

Таблица Б.4 — Требования к метрологическим характеристикам стандартных образцов измерения серосодержащих компонентов газа нефтепереработки и газопереработки

Наименование измеряемого компонента	Номинальное значение молярной доли определяемого компонента, x_i , %	Расширенная неопределённость при $k=2$, %
Сероводород, карбонилсульфид	От 0,0002 до 0,0020 включ. Св. 0,0020 до 0,0200 включ. Св. 0,0200 до 0,0600 включ.	$0,161 \bar{x}_i$ $0,148 \bar{x}_i$ $0,091 \bar{x}_i + 0,001$
Метилмеркаптан	От 0,0002 до 0,0040 включ. Св. 0,0040 до 0,0400 включ. Св. 0,0400 до 0,1000 включ.	$0,159 \bar{x}_i$ $0,110 \bar{x}_i$ $0,056 \bar{x}_i + 0,002$
Этилмеркаптан	От 0,0002 до 0,0040 включ. Св. 0,0040 до 0,0400 включ. Св. 0,0400 до 0,1000 включ.	$0,179 \bar{x}_i$ $0,0920 \bar{x}_i$ $0,0920 \bar{x}_i$
Пропилмеркаптаны	От 0,0003 до 0,0050 включ. Св. 0,0050 до 0,0500 включ. Св. 0,0500 до 0,1200 включ.	$0,163 \bar{x}_i$ $0,093 \bar{x}_i$ $0,084 \bar{x}_i + 0,001$
Бутилмеркаптаны	От 0,0003 до 0,0060 включ. Св. 0,0060 до 0,0550 включ. Св. 0,0550 до 0,1400 включ.	$0,163 \bar{x}_i$ $0,093 \bar{x}_i$ $0,053 \bar{x}_i + 0,003$

Таблица Б.5 — Относительные допуски на приготовление СО

Интервал номинальных значений молярной доли компонентов, %	Допускаемое относительное отклонение, не более $\pm D$, %
От 0,00005 до 0,0001 включ.	30
Св. 0,0001 до 0,0010 включ.	20
Св. 0,0010 до 0,1000 включ.	10
Св. 0,1000 до 1,0000 включ.	7

Перечень подлежащих определению компонентов устанавливают для каждого предприятия на основании имеющихся статистических данных или предварительного

расширенного анализа. В случае, если измерение молярной (массовой, объёмной) доли компонента (ов) не проводят, то допускается не включать его (их) в состав градуировочной смеси.

Примечание — Для компонентов, которые не входят в состав утверждённых типов ГСО, допускается применение стандартных образцов предприятия (СОП) или отраслевых стандартных образцов (ОСО) по ГОСТ 8.315 с метрологическими характеристиками и требованиями по диапазону измерений, приведёнными в таблицах Б.1 – Б.5.

Приложение В (рекомендуемое)

Подготовка насадочных колонок

В.1 Оборудование, реактивы и материалы, необходимые для приготовления насадочных колонок:

- весы лабораторные не хуже высокого класса точности с действительной ценой деления не более 0,001 г по ГОСТ OIMLR 76-1;
- печь муфельная электрическая, обеспечивающий нагрев до температуры 1100 °С;
- колбонагреватель лабораторный, обеспечивающий нагрев до температуры 100°С;
- насос вакуумный;
- сита лабораторные с сетками по ГОСТ 6613;
- колба круглодонная типа КГУ 2-2-100-14/23 или КГУ 3-2-100-14/23 по ГОСТ 25336;
- стакан 3 ГОСТ 9147 или стакан типа Н-1-150 ТХС по ГОСТ 25336;
- чашка фарфоровая по ГОСТ 9147;
- эксикатор 2-230 по ГОСТ 25336;
- воронка лабораторная В-36-80 ХС по ГОСТ 25336.
- Сорбенты для хроматографии:
 - сорбент Hayesep R, фракция от 0,25 до 0,50 мм (80/100 меш);
 - сорбент Hayesep N, фракция от 0,25 до 0,50 мм (80/100 меш);
 - молекулярные сита NaX, фракция от 0,18 до 0,25 мм (60/80 меш) или от 0,25 до 0,50 мм (80/100 меш) или цеолиты типа NaX или CaA.
- Носители для газовой хроматографии:
 - оксид алюминия активный, фракция с размером частиц от 0,250 до 0,315 мм или от 0,250 до 0,500 мм по ГОСТ 8136;
 - кирпич диатомитовый измельчённый, фракция с размером частиц от 0,16 до 0,25 мм или от 0,250 до 0,315 мм или другой твёрдый диатомитовый носитель, обеспечивающий аналогичное разделение.
- Фазы жидкие для хроматографии:
 - масло вазелиновое (медицинское) по ГОСТ 3164;
 - *n*-гептадекан или *n*-гексадекан для хроматографии с содержанием основного вещества не менее 98%;
 - себаконитрил.
- Эфир диэтиловый;
- дихлорметан;
- кислота азотная по ГОСТ 4461;
- кислота соляная по ГОСТ 3118;
- стеклоткань по ГОСТ 10146.

В.2 Приготовление сорбентов для насадочных колонок

В.2.1 Приготовление *n*-гептадекана (*n*-гексадекана) на диатомитовом кирпиче

В.2.1.1 Диатомитовый кирпич измельчают, отсеивают фракцию зернением от 0,16 до 0,25 мм или от 0,250 до 0,315 мм и отмывают водой от пыли (в стакане). Отмытый диатомит помещают в фарфоровую чашку и обрабатывают концентрированной азотной кислотой или 10%-ым раствором соляной кислоты в течение 1 ч. После кислотной обработки диатомитовый кирпич промывают водой до нейтральной реакции (контроль по метиловому оранжевому), высушивают в сушильном шкафу при температуре от 130 °С до 150 °С и прокаливают в муфельной печи при температуре от 950 °С до 1000 °С в течение 3 ч., затем помещают в эксикатор, дают остыть и отсеивают от пыли.

В.2.1.2 *n*-Гептадекан (*n*-Гексадекан) наносят методом испарения. Для этого вычисленную массу жидкой фазы (25 % к массе носителя) взвешивают в стакане, растворяют в диэтиловом эфире, переносят раствор в круглодонную колбу, засыпают в неё подготовленный диатомитовый кирпич и перемешивают. Адсорбент должен быть полностью покрыт раствором (на массу диатомитового кирпича от 35 г до 40 г следует взять от 70 см³ до 80 см³ растворителя). Колбу с полученной смесью выдерживают 0,5 ч при комнатной температуре, затем растворитель испаряют на колбонагревателе при температуре от 60 °С до 70 °С до исчезновения запаха эфира, постоянно перемешивая сорбент лёгким встряхиванием или круговыми движениями колбы. Приготовленный сухой сорбент осторожно просеивают для удаления пыли и хранят в герметично закрытой светонепроницаемой ёмкости.

В.2.2 Приготовление себаконитрила на диатомитовом кирпиче

Себаконитрил наносят методом испарения. Вычисленную массу жидкой фазы (25 % к массе носителя) взвешивают в стакане, растворяют в дихлорметане, переносят раствор в круглодонную колбу, засыпают в неё подготовленный по В.2.1.1 диатомитовый кирпич и перемешивают. Адсорбент должен быть полностью покрыт раствором, затем растворитель испаряют до исчезновения запаха. Приготовленный сухой сорбент осторожно просеивают для удаления пыли и хранят в герметично закрытой светонепроницаемой ёмкости.

В.2.3 Приготовление модифицированного оксида алюминия

В.2.3.1 Оксид алюминия измельчают в ступке и отсеивают от 35 г до 40 г сорбента зернением от 0,250 мм до 0,315 мм. Выделенную фракцию оксида алюминия переносят в фарфоровую чашку и выдерживают от 7 ч до 14 ч в муфельной печи при температуре от 700 °С до 750 °С, затем помещают в эксикатор, дают остыть, отсеивают от пыли и хранят в герметично закрытой ёмкости.

В.2.3.2 Для каждой новой партии оксида алюминия определяют удельный удерживаемый объём пропана и вычисляют массовую долю вазелинового масла, необходимую для модифицирования поверхности. Для этого часть подготовленного оксида алюминия загружают в хроматографическую колонку длиной 1 м, диаметром 3 мм. Массу загруженного оксида алюминия определяют по разности массы склянки с оксидом алюминия до и после загрузки в колонку. Заполненную колонку устанавливают в термостат хроматографа и, не подсоединяя к детектору, активируют оксид алюминия при температуре $(250 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 2 ч в потоке газа-носителя. Затем колонку охлаждают до температуры окружающей среды, подсоединяют к детектору и устанавливают заданный режим:

- | | |
|--|----------|
| - Температура термостата, $^\circ\text{C}$ | 50; |
| - Температура испарителя, $^\circ\text{C}$ | 50; |
| - Расход газа-носителя (гелия), $\text{см}^3/\text{мин}$ | 30; |
| - Объём вводимой пробы, см^3 | 0,3—1,0. |

В шприц вместимостью 1 см^3 отбирают пропан и воздух в соотношении 1:1, смесь вводят в колонку и определяют время удерживания компонентов.

В.2.3.3 Удельный удерживаемый объём пропана V_g^T , $\text{см}^3/\text{г}$, вычисляют согласно ГОСТ 17567 по формуле

$$V_g^T = \frac{V'_R}{m_1}, \quad (\text{B.1})$$

где V'_R — приведённый удерживаемый объём пропана, см^3 ;

m_1 — масса оксида алюминия, г.

V'_R вычисляют по формуле

$$V'_R = (t_R - t_0) v_\alpha, \quad (\text{B.2})$$

где t_R — время удерживания пропана, с;

t_0 — время удерживания воздуха, с;

v_α — объёмный расход газа-носителя, $\text{см}^3/\text{с}$.

В.2.3.4 Массовую долю ВМ, g , %, для модифицирования оксида алюминия вычисляют по формуле

$$g = 0,49 V_g^T + 7,60. \quad (\text{B.3})$$

Массу ВМ, m_2 вычисляют по формуле

$$m_2 = \frac{g \cdot m}{100}, \quad (\text{B.4})$$

где m_2 – масса ВМ, г,

m – общая масса подготовленного сорбента, г.

В.2.3.5 ВМ наносят методом испарения (В.2.1.2).

В.2.4 Подготовка цеолитов

Цеолиты измельчают в ступке и отсеивают от 20 г до 30 г сорбента зернением от 0,250 мм до 0,315 мм. Выделенную фракцию цеолитов переносят в фарфоровую чашку и прокаливают в муфельной печи при температуре 300 °С в течение 3 ч, затем помещают в эксикатор, дают остыть, отсеивают от пыли и хранят в герметично закрытой светонепроницаемой ёмкости.

В.3 Подготовка насадочных колонок

В.3.1 Подготовку насадочных хроматографических колонок выполняют согласно руководству по эксплуатации хроматографа. Хроматографическую колонку длиной 6 м получают соединением двух или трёх стандартных колонок, входящих в комплект хроматографа.

Чистую, сухую колонку заполняют подготовленным сорбентом с помощью вакуум-насоса. Для этого один конец колонки закрывают тампоном из стекловолка (стекловаты) и присоединяют к вакуум-насосу. К другому концу колонки подсоединяют воронку, через которую мелкими порциями при постукивании деревянной палочкой подают сорбент. Плотность набивки около 8 см³/м. После заполнения открытый конец колонки закрывают тампоном из стекловаты.

В.3.2 Колонку с *n*-гептадеканом (*n*-гексадекан), нанесённым на диатомитовый кирпич, кондиционируют от 2 до 3 ч при температуре от 65 °С до 70 °С. Затем колонку охлаждают, подсоединяют выходной конец к детектору и проверяют герметичность газовой линии. Концы колонки должны входить соответственно в испаритель и детектор до упора.

При определении сероводорода в газах нефтепереработки через колонку предварительно пропускают газ, содержащий сероводород, любой концентрации до постоянной высоты пика сероводорода, для насыщения сорбента.

В.3.3 Колонку с сорбентом на основе оксида алюминия, модифицированного ВМ, устанавливают в термостат хроматографа, подают газ-носитель и, не подсоединяя к детектору, кондиционируют 4 ч при температуре 60 °С и 2 ч при температуре 70 °С.

В.3.4 Колонку с себаконитрилом, нанесённым на диатомитовый кирпич, кондиционируют 5 ч при температуре 40 °С.

В.3.5 Колонку с подготовленными по В.2.4 молекулярными ситами кондиционируют в токе газа-носителя 3 ч при температуре от 65 °С до 70 °С.

Колонку с готовыми молекулярными ситами кондиционируют при следующих условиях:

– расход газа-носителя, см ³ /мин	30 – 35;
– начальная температура термостата, °C	50;
– скорость программирования температуры, °C/мин	5;
– время изотермы при 100°C, мин	30;
– время изотермы при 200°C, мин	30;
– время изотермы при 300°C, мин	240.

В.3.6 Колонку с Hayesep R кондиционируют в токе газа-носителя при следующих условиях:

– расход газа-носителя, см ³ /мин	20–30;
– начальная температура термостата, °C	50;
– скорость программирования температуры, °C/мин	5;
– время изотермы при 100°C, мин	30;
– время изотермы при 180°C, мин	30;
– время изотермы при 230°C, мин	240.

В.3.7 Колонку с Hayesep N кондиционируют в токе газа-носителя при следующих условиях:

– расход газа-носителя, см ³ /мин	20–30;
– начальная температура термостата, °C	50;
– скорость программирования температуры, °C/мин	5;
– время изотермы при 100°C, мин	30;
– время изотермы при 160°C, мин	240.

Примечание — При одновременном кондиционировании колонок в одном термостате хроматографа необходимо учитывать максимальную допустимую температуру каждой колонки:

- для колонки с Hayesep R 250 °C;
- для колонки с Hayesep N 160 °C;
- для колонки с оксидом алюминия и ВМ 70-90 °C;
- для колонки с *n*-гептадеканом (*n*-гексадеканом) на диатомитовом носителе 70 °C.

В.3.8 По окончании кондиционирования колонки, термостат хроматографа охлаждают до комнатной температуры, подсоединяют выходные концы к детекторам и проверяют герметичность газовых линий.

Примечание — Допускается использование готовых колонок от производителя с предоставлением документа о соответствии (паспорт колонки).

Приложение Г (рекомендуемое)

Определение относительных поправочных коэффициентов

Определение массовых (молярных, объёмных) относительных поправочных коэффициентов, обусловленных спецификой применяемой аналитической системы относительно измеряемых компонентов, проводят с использованием СО состава ГНГП. Массовая (объёмная) доля компонентов в СО должна соответствовать рабочему диапазону методики измерений. Требования к метрологическим характеристикам СО приведены в приложении Б. Измерение поправочных коэффициентов выполняют в соответствии с условиями выполнения анализа приложения А.

Для вычисления поправочного коэффициента проводят не менее трёх последовательных измерений СО в условиях выполнения измерений по данной методике и фиксируют значение площади пика для каждого i -го компонента.

Значение массового k_{wi} , молярного k_{xi} или объёмного k_{vi} поправочного коэффициентов относительно n -Бутана, принятого за компонент сравнения, вычисляют по формулам

$$k_{wi} = \frac{w_i A_B}{w_B A_i}, \quad (\text{Г.1})$$

$$k_{xi} = \frac{x_i A_B}{x_B A_i}, \quad (\text{Г.2})$$

$$k_{vi} = \frac{v_i A_B}{v_B A_i}, \quad (\text{Г.3})$$

где w_i – значение массовой доли i -го компонента, указанное в паспорте на СО, %;

A_B – значение площади пика n -Бутана, принятого за компонент сравнения, единицы площади;

w_B – значение массовой доли n -Бутана, указанное в паспорте на СО, %;

A_i – значение площади пика i -го компонента, единицы площади;

x_i – значение молярной доли i -го компонента, указанное в паспорте на СО, %;

x_B – значение молярной доли n -Бутана, указанное в паспорте на СО, %;

v_i – значение объёмной доли i -го компонента, указанное в паспорте на СО, %;

v_B – значение объёмной доли *n*-Бутана, указанное в паспорте на СО, %.

За результат определения k_{wi} , k_{xi} и k_{vi} принимают среднее арифметическое значение трёх последовательных измерений коэффициента, если выполняются следующее условие приемлемости

$$\frac{k_{wi}^{max} - k_{wi}^{min}}{\bar{k}_{wi}} \cdot 100 \leq R_{kwi}, \quad (\text{Г.4})$$

где k_{wi}^{max} , k_{wi}^{min} , $\bar{k}_{wi}$ – максимальное, минимальное и среднее значения поправочного коэффициента *i*-го компонента;

R_{kwi} – показатель приемлемости, %. Принимают равным от 1 % до 5 %.

При измерении поправочного коэффициента в единицах молярной или объёмной доли алгоритм проверки приемлемости полученных результатов аналогичен.

Приложение Д (справочное)

Формулы расчёта плотности, пересчёта значений состава газовых смесей, справочные данные

Д.1 Значения молярной массы, плотности и коэффициент сжимаемости компонентов приведены в таблице Д.1.

Таблица Д.1 — Молярная масса, плотность и коэффициент сжимаемости компонентов

Наименование компонентов	Молярная масса, г/моль*	Плотность при 20 °С, кг/м³	Коэффициент сжимаемости при 20 °С
Метан	16,04246	0,6682	0,99814
Этан	30,06904	1,2601	0,99197
Этен	28,05316	1,1733	0,99394
Этин (ацетилен)	26,03728	1,0900	0,9830
Пропан	44,09562	1,8641	0,98306
Пропен	42,08100	1,7760	0,98481
Пропадиен	40,0637	-	0,9815
Изобутан	58,12220	2,4880	0,97199
<i>n</i> -Бутан	58,12220	2,4960	0,96845
<i>n</i> -Бутен-1	56,10632	3,3290	0,97200
Изобутен-1	56,10632	3,3290	0,97200
<i>транс</i> -Бутен-2	56,10632	3,3290	0,96900
<i>цис</i> -Бутен-2	56,10632	3,3290	0,96900
Бутадиен-1,3	54,09044	2,2560	0,97300
2,2-Диметилпропан	72,14879	3,5826	0,95900
Изопентан	72,14878	3,1470	0,95300
<i>n</i> -Пентан	72,14878	3,1740	0,97100
Пентен-1	70,13290	2,9170	0,95200
3-Метилбутен-1	70,13290	2,9170	0,95200
2-Метилбутен-1	70,13290	2,917	0,95200
2,2-Диметилбутан	86,17536	3,5826	0,93500
2,3-Диметилбутан	86,17536	3,5826	0,93400
2-Метилпентан	86,17536	3,5826	0,92600
3-Метилпентан	86,17536	3,5826	0,92600
<i>n</i> -Гексан	86,17536	3,8980	0,91900
Гелий	4,002602	0,1785	1,00050
Водород	2,01500	0,0898	1,00060
Азот	28,01340	1,1649	0,99976
Кислород	31,99880	1,3312	0,99927
Диоксид углерода	44,00950	1,8393	0,99466
Оксид углерода	28,01010	1,1649	0,99959
Сероводород	34,08088	1,4311	0,99193
Карбонилсульфид	60,0775	2,5000	0,9880
Метилмеркаптан	48,1100	2,0000	0,9682

*Значения молярной массы углеводородов приведены по данным ГОСТ 31369—2021 (ИСО 6976:2016) «Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава».

Д.2 Плотность компонентов, не приведённых в таблице Д.1, вычисляют по формуле

$$\rho_i = 0,1203 \cdot \frac{M_i \cdot P}{T}, \quad (\text{Д.1})$$

где P – абсолютное давление газа 101,3 кПа, (760 мм рт. ст.);

T – температура, 293,15 К (20,0 °С);

M_i – молярная масса i -го компонента приведена в таблице Д.1, г/моль;

ρ – плотность газа при стандартных условиях, кг/м³, определяемая по формулам Д.2, или Д.3, или с помощью пикнометров, или плотномеров любого типа, или по ГОСТ 31369;
 $0,1203$ – величина, обратная универсальной газовой постоянной R .

Плотность газа ρ , кг/м³, вычисляют по формулам

$$\rho = 100 / \sum_{i=1}^N \frac{w_i}{\rho_i}, \quad (\text{Д.2})$$

$$\rho = \sum_{i=1}^N x_i \cdot \rho_i, \quad (\text{Д.3})$$

где N – число всех компонентов газа.

Д.3 Значение объёмной доли $\bar{v}_i$, %, пересчитывают в значение массовой доли w_i , %, по формуле

$$w_i = \frac{\bar{v}_i \cdot M_i}{Z_i \cdot \sum_{i=1}^N \frac{\bar{v}_i \cdot M_i}{Z_i}} \cdot 100, \quad (\text{Д.4})$$

где Z_i – коэффициент сжимаемости i -го компонента при стандартных условиях измерений, приведён в таблице Д.1.

Значение массовой доли w_i , %, пересчитывают в значение молярной доли x_i , %, по формуле

$$x_i = \frac{\frac{w_i}{M_i}}{\sum_{i=1}^N \frac{w_i}{M_i}} \cdot 100. \quad (\text{Д.5})$$

Значение молярной доли $\bar{x}_i$, %, пересчитывают в значение объёмной доли V_i , %, по формуле

$$V_i = \frac{\bar{x}_i \cdot Z_i}{\sum_{i=1}^N \bar{x}_i \cdot Z_i} \cdot 100. \quad (\text{Д.6})$$

Значение объёмной доли $\bar{V}_i$, %, пересчитывают в значение молярной доли x_i , %, по формуле

$$x_i = \frac{\frac{\bar{V}_i}{Z_i}}{\sum_{i=1}^N \left[\frac{\bar{V}_i}{Z_i} \right]} \cdot 100. \quad (\text{Д.7})$$

Приложение Е
(справочное)

Значения молярной массы, плотности серосодержащих компонентов

Таблица Е.1 – Молярная масса, плотность серосодержащих компонентов

Компоненты	Молярная масса M_i , г/моль	Плотность при 20 °С, кг/м ³ и 760 мм рт. ст.
сероводород	34,1	1,43
карбонилсульфид	60,1	2,50
метилмеркаптан	48,1	2,00
этилмеркаптан	62,1	2,58
<i>изо</i> -пропилмеркаптан	76,1	3,17
<i>трет</i> -бутилмеркаптан	90,2	3,75
<i>н</i> -пропилмеркаптан	76,1	3,17
<i>втор</i> -бутилмеркаптан	90,2	3,75
<i>изо</i> -бутилмеркаптан	90,2	3,75
<i>н</i> -бутилмеркаптан	90,2	3,75

Библиография

- | | |
|---------------|--|
| [1] РМГ 61 | Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки |
| [2] РМГ 76 | Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа |

МКС 75.160.30

ОКСТУ 0209

Ключевые слова: газы нефтепереработки, газопереработки, метод определения компонентного состава, газовая хроматография
