

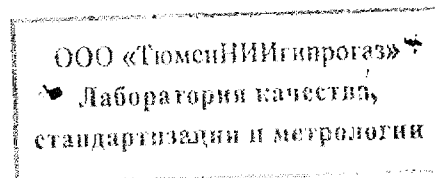
**ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ГАЗПРОМ»
ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«ТЮМЕННИИГИПРОГАЗ»**

**ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ
НЕСТАБИЛЬНЫЕ ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ.
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
КОМПОНЕНТНО-ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА**

СТО ТюменНИИгипрогаз 02-04-2009

ИЗДАНИЕ ОФИЦИАЛЬНОЕ

Тюмень 2009



**ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ГАЗПРОМ»
ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«ТЮМЕННИИГИПРОГАЗ»**

СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ

Обеспечение единства измерений

**НЕСТАБИЛЬНЫЕ ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ.
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
КОМПОНЕНТНО-ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА**

СТО ТюменНИИГипрогаз 02-04-2009

Издание официальное

**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«ТЮМЕННИИГИПРОГАЗ»**

Тюмень 2009

Предисловие

- | | |
|---------------------|---|
| 1 РАЗРАБОТАН | Обществом с ограниченной ответственностью
«ТюменНИИгипрогаз» |
| 2 УТВЕРЖДЕН | Приказом ООО «ТюменНИИгипрогаз»
от 12 марта 2010 г. № 38 |
| И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ | с 15 марта 2010 г. |
| 3 ВЗАМЕН | ММ 51-00159093-004-04 |
| 4 АТТЕСТОВАН | Разделы методики аттестованы Федеральным
государственным унитарным предприятием
«Уральский научно-исследовательский институт
метрологии» (ФГУП «УНИИМ»):

МВИ массовых долей компонентов и фракций в газе
сепарации и газе дегазации методом газовой
хроматографии,
свидетельство об аттестации МВИ
№ 224.13.11.088/2009 от 4 сентября 2009 г.

МВИ массовых долей компонентов и фракций в
стабильных жидких углеводородах методом газовой
хроматографии,
свидетельство об аттестации МВИ
№ 224.13.11.089/2009 от 3 сентября 2009 г. |

*Стандарт организации является собственностью ООО «ТюменНИИгипрогаз» и
не может быть скопирован, перепечатан и передан сторонней организации без согласия
ООО «ТюменНИИгипрогаз»*

Содержание

1	Область применения	1
2	Нормативные ссылки	1
3	Требования безопасности и охраны окружающей среды	3
4	Требования к квалификации персонала	4
5	Отбор проб газов сепарации и нестабильных жидких углеводородов	4
6	Методика дегазации нестабильных жидких углеводородов	5
6.1	Область применения.....	5
6.2	Нормативные ссылки.....	5
6.3	Термины и определения	6
6.4	Сокращения	6
6.5	Обозначения	7
6.6	Метод измерений	7
6.7	Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы..	8
6.8	Условия выполнения измерений	10
6.9	Оценка представительности проб нестабильных жидких углеводородов	11
6.10	Дегазация при постоянных давлении и температуре с отбором дегазированного конденсата в емкость переменного объема (метод А)	13
6.10.1	Подготовка оборудования по методу А	13
6.10.2	Проведение дегазации по методу А	14
6.10.3	Обработка результатов измерений по методу А	15
6.11	Дегазация при постоянных давлении и температуре с отбором дегазированного конденсата в емкость постоянного объема (метод А модифицированный)	16
6.11.1	Подготовка оборудования по методу А модифицированному	16
6.11.2	Проведение дегазации по методу А модифицированному.....	19
6.11.3	Обработка результатов измерений по методу А модифицированному	20
6.12	Дегазация при переменных давлении и температуре (метод Б)	22
6.12.1	Подготовка оборудования по методу Б	22
6.12.2	Проведение дегазации по методу Б	23
6.12.3	Обработка результатов измерений по методу Б	24
7	Методика выполнения измерений массовых долей компонентов и фракций в газе сепарации и газе дегазации методом газовой хроматографии	24
7.1	Область применения	24
7.2	Нормативные ссылки	27

7.3	Показатели точности	27
7.4	Термины и определения	27
7.5	Сокращения	30
7.6	Обозначения	30
7.7	Метод измерений	32
7.8	Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы..	33
7.9	Условия выполнения измерений	36
7.10	Подготовка к выполнению измерений	36
7.10.1	Проверка представительности проб газов сепарации	36
7.10.2	Требования к хранению проб газов сепарации и газов дегазации	38
7.10.3	Условия выполнения хроматографических измерений	38
7.10.4	Подготовка оборудования к проведению анализа	40
7.11	Выполнение измерений	41
7.11.1	Анализ стандартной смеси жидких углеводородов	41
7.11.2	Анализ газов сепарации и газов дегазации с определением углеводородного состава	41
7.11.3	Анализ газов сепарации и газов дегазации с определением неуглеводородного состава	42
7.12	Обработка результатов измерений	44
7.12.1	Обработка результатов анализа стандартной смеси	44
7.12.2	Обработка результатов анализа газов сепарации и газов дегазации...	45
7.12.3	Расчет физико-химических параметров исследуемого газа	50
7.13	Оформление результатов измерений	51
7.14	Внутрилабораторный контроль качества результатов анализа	51
7.14.1	Контроль приемлемости результатов единичных измерений, полученных в условиях повторяемости	51
7.14.2	Оценка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	54
7.14.3	Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории	55
Приложение А.7	(рекомендуемое) Условия выполнения хроматографических измерений	58
Приложение Б.7	(рекомендуемое) Типовые хроматограммы	64
Приложение В.7	(обязательное) Идентификация веществ по параметрам удерживания	71
Приложение Г.7	(рекомендуемое) Результаты анализа газов	90

Приложение Д.7 (обязательное) Установление массовых коэффициентов

чувствительности детектора по теплопроводности к компонентам

C ₁ -C ₅ , C ₆₊	99
8 Методика выполнения измерений массовых долей компонентов и фракций в стабильных жидких углеводородах методом газовой хроматографии	104
8.1 Область применения	104
8.2 Нормативные ссылки	108
8.3 Показатели точности	109
8.4 Термины и определения	109
8.5 Сокращения	111
8.6 Обозначения	111
8.7 Метод измерений	113
8.8 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы	115
8.9 Условия выполнения измерений	117
8.10 Подготовка к выполнению измерений	118
8.10.1 Требования к хранению проб СЖУ	118
8.10.2 Условия выполнения хроматографических измерений	118
8.10.3 Подготовка к проведению анализа	120
8.11 Выполнение измерений	121
8.11.1 Анализ стандартной смеси жидких углеводородов	121
8.11.2 Анализ стандартной смеси нормальных парафинов	121
8.11.3 Анализ типовой пробы СЖУ	121
8.11.4 Проведение измерений	122
8.11.5 Периодическое обслуживание	123
8.12 Обработка результатов измерений	124
8.12.1 Расчет хроматограммы	124
8.12.2 Расчет молекулярной массы СЖУ	125
8.12.3 Оформление результатов	125
8.13 Внутрिलाбораторный контроль качества результатов анализа	126
8.13.1 Контроль приемлемости результатов единичных измерений, полученных в условиях повторяемости	126
8.13.2 Оценка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	130
8.13.3 Результаты измерений	131
8.13.4 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории	131

СТО ТюменНИИгипрогаз 02-04-2009

Приложение А.8 (рекомендуемое) Принципиальная схема системы ввода пробы	134
Приложение Б.8 (рекомендуемое) Примеры хроматограмм	135
Приложение В.8 (обязательное) Результат анализа СЖУ	155
9 Расчет компонентно-фракционного состава НЖУ	161
Библиография	164

Введение

Целью разработки настоящего стандарта является создание комплекса методик определения компонентно-фракционного состава нестабильных жидких углеводородов (НЖУ). Определение компонентно-фракционного состава НЖУ проводится методами газовой хроматографии с предварительной дегазацией проб НЖУ.

Настоящий стандарт включает три способа исследования НЖУ:

- методика дегазации НЖУ (раздел 6);
- методика выполнения измерений массовых долей компонентов и фракций в газе сепарации и газе дегазации методом газовой хроматографии (раздел 7);
- методика выполнения измерений массовых долей компонентов и фракций в стабильных жидких углеводородах методом газовой хроматографии (раздел 8).

Результатом применения комплекса указанных методик является полный компонентно-фракционный состав НЖУ. Разделы 7 и 8 являются самостоятельными методиками, предназначенными для определения составов газов сепарации, газов дегазации и стабильных жидких углеводородов.

В стандарте используется особая форма представления состава углеводородных смесей (как газообразных, так и жидких): углеводороды C_1 , C_2 , C_3 , iC_4 , nC_4 , iC_5 , nC_5 представляются в виде индивидуальных компонентов, а углеводороды тяжелее nC_5 представляются в виде узких фракций (псевдокомпонентов), ранжированных по интервалам температур кипения углеводородов. Форма представления состава НЖУ, используемая в стандарте, наиболее удобна для технологического моделирования процессов промышленной подготовки, транспорта и переработки углеводородного сырья и для решения большинства практических задач (текущее и перспективное планирование, реконструкция и модернизация технологии действующих месторождений и заводов, проектирование разработки и обустройства новых месторождений и перерабатывающих производств).

Работа выполнена сотрудниками ООО «ТюменНИИгипрогаз»: В.Ф. Новопашиным, Ю.А. Филипповой, С.В. Бакустиной.

**СТАНДАРТ ОБЩЕСТВА С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«ТЮМЕННИИГИПРОГАЗ»****НЕСТАБИЛЬНЫЕ ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ.
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТНО-ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА**

Дата введения _____

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает комплекс методик выполнения измерений массовых долей компонентов и фракций в пробах нестабильных жидких углеводородов (далее - НЖУ), в составе которых массовая доля серосодержащих компонентов не превышает 0,040 %, и массовая доля смолоасфальтовой части не более 0,80 %.

1.2 Раздел 6 устанавливает методику дегазации НЖУ при постоянных (или переменных) давлении и температуре, с целью разделения на газ дегазации и стабильные жидкие углеводороды (СЖУ) для их последующего анализа

1.3 Раздел 7 устанавливает методику выполнения измерений массовой доли неуглеводородных (N_2 , CO_2 , O_2) и углеводородных компонентов и фракций в газе сепарации и газе дегазации методом газовой хроматографии.

1.4 Раздел 8 устанавливает методику выполнения измерений массовой доли углеводородных компонентов и фракций в стабильных жидких углеводородах методом газовой хроматографии.

1.5 Настоящий стандарт предназначен для применения в аналитических (испытательных) лабораториях для контроля поступающего сырья и товарной продукции, при расчетах состава нестабильного конденсата и пластового флюида газоконденсатных, нефтегазоконденсатных залежей, а также в технологических расчетах, связанных с подсчетом запасов углеводородов, разработкой месторождений, добычей и переработкой углеводородного сырья.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 9.301-86 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрyтия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования

СТО ТюменНИИгипрогаз 02-04-2009

ГОСТ 12.0.004-90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

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

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

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

ГОСТ 12.4.111-82 Система стандартов безопасности труда. Костюмы мужские для защиты от нефти и нефтепродуктов. Технические условия

ГОСТ 12.4.112-82 Система стандартов безопасности труда. Костюмы женские для защиты от нефти и нефтепродуктов. Технические условия

ГОСТ 12.4.124-83 Система стандартов безопасности труда. Средства защиты от статического электричества. Общие технические требования

ГОСТ 12.4.137-84 Обувь специальная кожаная для защиты от нефти, нефтепродуктов, кислот, щелочей, нетоксичной и взрывоопасной пыли. Технические условия

ГОСТ 2517-85 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб

ГОСТ 2838-80 Ключи гаечные. Общие технические условия

ГОСТ 14921-78 Газы углеводородные сжиженные. Методы отбора проб

ГОСТ 19433-88 Грузы опасные. Классификация и маркировка

ГОСТ Р 12.1.019-2009 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

СТО Газпром 3.1-2-008-2008 Система норм и нормативов расхода ресурсов, использования оборудования и формирования производственных запасов ОАО «Газпром». Методика отбора проб многофазных потоков на устье скважин, кустовой замерной установке, установок промысловой подготовки

СТО Газпром 5.11-2008 Обеспечение единства измерений. Конденсат газовый нестабильный. Общие технические условия

Примечание – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по соответствующим указателям, составленным на 1 января текущего года, и информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) документом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Требования безопасности и охраны окружающей среды

3.1 НЖУ являются жидким токсичным пожаровзрывоопасным газонасыщенным продуктом.

3.2 НЖУ относят по ГОСТ 19433 к легковоспламеняющимся жидкостям 3-го класса.

3.3 По токсикологической характеристике НЖУ относят к веществам 3-го класса опасности по ГОСТ 12.1.007.

3.4 НЖУ оказывают вредное воздействие на центральную нервную систему человека, вызывает раздражение кожного покрова, слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей.

3.5 Предельно допустимые концентрации (далее - ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны, содержащихся в НЖУ, установлены в ГОСТ 12.1.005 и ГН 2.2.5.1313-03 [1].

3.6 ПДК в воздухе рабочей зоны углеводородов алифатических предельных C_1 - C_{10} (в пересчете на углерод) – 300,0 мг/м³.

3.7 Концентрацию вредных веществ в воздухе рабочей зоны, при работе с НЖУ, определяют газоанализаторами, отвечающими требованиям ГОСТ 12.1.005.

3.8 Помещения, в которых проводятся работы с НЖУ, должны быть обеспечены вентиляцией, отвечающей требованиям ГОСТ 12.4.021.

3.9 Все оборудование должно быть заземлено, согласно требованиям электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019 и ГОСТ 12.4.124.

3.10 Монтаж оборудования должен производиться искробезопасными (омедненными) гаечными ключами, требования к которым регламентированы в ГОСТ 2838 и ГОСТ 9.301.

3.11 Все операции с пробами НЖУ проводят в одежде, изготовленной из материалов, не накапливающих статическое электричество, в соответствии с требованиями ГОСТ 12.4.111 и ГОСТ 12.4.112, требования к обуви регламентирует ГОСТ 12.4.137.

3.12 Работы по дегазации проб НЖУ регламентируются общими требованиями пожарной безопасности на объектах, установленных ГОСТ 12.1.004.

3.13 При проведении работ по дегазации проб необходимо строго соблюдать правила безопасного проведения работ с углеводородными флюидами.

3.14 Места разлива проб углеводородов засыпают сухим песком с последующим его удалением. Использованные в работе материалы, со следами углеводородной

жидкости, подлежат немедленному удалению с рабочего стола и утилизации, в соответствии с правилами пожарной безопасности, установленными в организации.

3.15 Работающие с НЖУ должны быть обучены правилам безопасной работы труда в соответствии с ГОСТ 12.0.004, соблюдать правила безопасной работы с сосудами, работающими под давлением, в соответствии с ПБ 03-576-03 [2], а также действующей в организации инструкции по технике безопасности.

3.16 При эксплуатации хроматографического оборудования должны соблюдаться правила безопасности согласно руководству по эксплуатации.

4 Требования к квалификации персонала

4.1 Отбор проб газов сепарации и НЖУ производится оператором не ниже 3-го разряда, изучившим метод отбора и допущенным к выполнению газоопасных работ.

4.2 К выполнению дегазации, хроматографических измерений и обработке результатов измерений допускаются лица, имеющие высшее или среднее специальное образование, а также опыт работы в химической лаборатории с газами, конденсатами, находящимися в баллонах под давлением, легковоспламеняющимися жидкостями и электронизмерительными приборами. Перед проведением измерений сотрудники лаборатории должны изучить требования настоящего стандарта.

5 Отбор проб газов сепарации и нестабильных жидких углеводородов

5.1 Отбор проб газа сепарации проводится в соответствии с Р Газпром 086-2010 (пункт 9.3.2) [3] и СТО Газпром 3.1-2-008. Пробы газов сепарации отбираются в проточные двухвентильные металлические контейнеры и баллоны, рассчитанные на диапазон рабочих температур и максимальное рабочее давление, включая температуры и давления при отборе, транспортировке, исследовании и хранении проб. Перед отбором проб газа контейнеры тщательно очищают от следов предыдущих проб и проверяют на герметичность.

5.2 Общие требования к процедурам отбора проб НЖУ изложены в СТО Газпром 5.11. Отбор проб НЖУ проводят в соответствии с ММ 51-00159093-004-02 [4], ГОСТ 2517, ГОСТ 14921. Отбор проб производится в двухвентильные пробоотборники, изготовленные из инертной к углеводородам стали, рассчитанные на диапазон рабочих температур и максимальное рабочее давление,

включая температуры и давления при отборе, транспортировке, хранении и исследовании пробы, предварительно очищенные от следов предыдущих проб.

5.3 Пробы газа сепарации или НЖУ, отобранные в контейнер или пробоотборник, должны сопровождаться этикеткой, в которой указывается следующая информация:

- точка отбора пробы;
- дата отбора пробы;
- наименование пробы;
- давление и температура в точке отбора;
- ФИО оператора, отобравшего пробу.

5.4 Пробы газа сепарации и НЖУ следует хранить при комнатной температуре от 22 °С до 25 °С

6 Методика дегазации нестабильных жидких углеводородов

6.1 Область применения

6.1.1 Настоящий раздел устанавливает методику дегазации проб нестабильных жидких углеводородов двумя способами:

- дегазация при постоянных давлении и температуре (метод А, метод А модифицированный);
- дегазация при переменных давлении и температуре (метод Б).

6.1.2 Методика предназначена для получения данных о составе проб НЖУ путем разделения их на газ дегазации и дегазированный конденсат при давлении и температуре эксперимента и предусматривает измерение их объемно-массового соотношения (газовый фактор).

6.2 Нормативные ссылки

В настоящей методике использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

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

ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 5632-72 Стали высоколегированные и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки

ГОСТ 14921-78 Газы углеводородные сжиженные. Методы отбора проб

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

ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

СТО Газпром 5.11-2008 Обеспечение единства измерений. Конденсат газовый нестабильный. Общие технические условия

6.3 Термины и определения

В настоящей методике применены следующие термины с соответствующими определениями:

6.3.1 дегазация НЖУ: Процесс приведения пробы НЖУ из термобарических условий отбора (хранения) пробы, при которых она является однофазной жидкой, к комнатным или стандартным условиям с разделением на газовую и жидкую фазы с целью определения компонентно-фракционного состава пробы НЖУ.

6.3.2 газ дегазации; ГД: Однофазная газовая смесь углеводородов, выделенная из НЖУ в процессе дегазации.

6.3.3 дегазированный конденсат; ДК: Однофазная жидкая смесь углеводородов, выделенная из НЖУ в процессе дегазации.

6.3.4 рассол: Насыщенный раствор поваренной соли NaCl, применяемый в качестве флюида для поддержания давления в пробоотборнике с НЖУ путем заполнения им части объема пробоотборника в процессе дегазации.

6.3.5 стандартные условия: Температура 20 °С (293,15 К), давление 101,32 кПа (760 мм рт. ст.).

6.3.6 представительная проба НЖУ: Часть объекта исследования (НЖУ), находящегося в трубопроводе или аппарате, отобранная для анализа и достаточно точно выражающая состав объекта исследования (НЖУ). Критерием представительности пробы НЖУ является соответствие давления в пробоотборнике с НЖУ давлению отбора пробы при температуре отбора, при этом проба должна быть в однофазном жидком состоянии.

6.3.7 проверка представительности проб НЖУ: Регистрация термобарических условий в пробоотборнике с пробой НЖУ и контроль ее однофазности.

6.4 Сокращения

В настоящей методике применены следующие сокращения:

НЖУ — нестабильные жидкие углеводороды;

ГД — газ дегазации;

ДК — дегазированный конденсат;

ГФ — газовый фактор дегазации.

6.5 Обозначения

6.5.1 Основные условные обозначения, применяющиеся в настоящей методике, приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Условные обозначения величин

Условное обозначение	Наименование величины	Единицы измерения	Примечания
$m_{нжу}$	Масса пробы НЖУ	г	-
$m_{гд}$	Масса ГД	г	-
$m_{дк}$	Масса ДК	г	-
$V_{нжу}$	Объем пробы НЖУ	см ³	В условиях хранения
$V_{гд}$	Объем ГД	м ³	В условиях замера счетчиком газа
$t_{дег.}$	Температура дегазации	°С	-
$P_{атм}$	Давление атмосферное при дегазации	кПа	-
$t_{гд}$	Температура отбора ГД	°С	В условиях замера счетчиком газа
$T_{гд} = t_{гд} + 273,15$		К	
$V_{гд}^{ст}$	Объем ГД, приведенный к стандартным условиям	м ³	-
$ГФ = \frac{V_{гд}^{ст}}{m_{дк}}$	Газовый фактор дегазации	м ³ /г	-
$W_{гд}$	Массовая доля газа дегазации	-	-
$W_{дк}$	Массовая доля дегазированного конденсата	-	-
Примечание - Индексы, входящие в условные обозначения параметров, относятся к величинам, характеризующим эти параметры: $нжу$ — нестабильные жидкие углеводороды; $гд$ — газ дегазации; $дк$ — дегазированный конденсат; $дег.$ - дегазация; $атм$ - атмосферный; $ст$ — стандартные условия.			

6.6 Метод измерений

6.6.1 Дегазация при постоянных давлении и температуре (метод А, метод А модифицированный). Сущность методики заключается в дегазации пробы НЖУ из пробоотборника путем дросселирования через регулировочный вентиль. В процессе дегазации в пробоотборнике поддерживается постоянное давление выше давления насыщения, что позволяет сохранять пробу НЖУ в пробоотборнике в однофазном жидком состоянии. При дросселировании НЖУ происходит резкое изменение давления - от давления в пробоотборнике до атмосферного, что приводит к переходу НЖУ из однофазного жидкого состояния в двухфазное с выделением газа. Окончательное разделение НЖУ на газ дегазации и дегазированный конденсат происходит в термостатируемой емкости, находящейся при стандартной температуре 20 °С. Процесс дегазации характеризуется постоянным компонентно-фракционным составом НЖУ и выделяемых ГД и ДК. Этот факт позволяет проводить дегазацию только части пробы НЖУ, что снижает длительность дегазации и сохраняет пробу НЖУ для проведения других видов исследования.

6.6.2 Дегазация при переменных давлении и температуре (метод Б). Сущность методики заключается в дегазации пробы НЖУ из пробоотборника путем снижения давления в пробоотборнике при выпуске из него НЖУ. В процессе дегазации в пробоотборнике поддерживается постоянная температура 20 °С с повышением температуры до 35 °С. Процесс дегазации характеризуется непрерывным изменением компонентно-фракционного состава газовой и жидкой фаз и требует полной дегазации всей пробы НЖУ и исследования компонентно-фракционных составов совокупных выделившихся в процессе ГД и ДК.

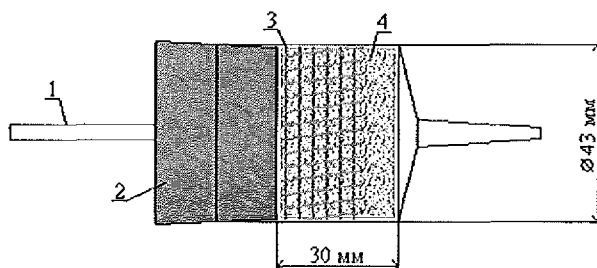
6.7 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы

6.7.1 Основные средства измерений, реактивы и материалы, применяющиеся в настоящей методике:

- пробоотборники ПУ и ПГО (контейнеры) по ГОСТ 14921, изготовленные из не взаимодействующей с НЖУ нержавеющей стали 12Х18Н10Т по ГОСТ 5632, рассчитанные на диапазон рабочих температур и максимальное рабочее давление, включая температуры и давления при отборе, транспортировке, хранении и исследовании пробы (метод А, Б);

- весы лабораторные по ГОСТ Р 53228 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 2 кг или другие, не ниже класса точности (метод А, Б);
- барометр-анероид типа М-67 или БАММ, с ценой деления 0,1 кПа (метод А, Б);
- термостат или водяная баня, пригодные для поддержания температуры 20 °С с погрешностью не более $\pm 0,1$ °С (метод А, Б);
- термометр лабораторный стеклянный по ГОСТ 28498 от 0 °С до 50 °С с погрешностью не более $\pm 0,5$ °С (метод А, Б);
- счетчик газа типа DC-1 (Shinagawa, Япония) либо барабанный (TG5/5), с пределом допускаемой погрешности не более 1 % и ценой деления не более 0,02 дм³ (метод А);
- газометр вместимостью до 20 дм³ (метод Б);
- ручной пресс объемом 200-300 см³, позволяющий контролировать количество вытесненной жидкости с точностью 1 см³, рассчитанный на рабочее давление от 15 до 40 МПа (метод А);
- измеритель давления с диапазоном измерений от 0,0 до 40,0 МПа: манометры образцовые классом точности не ниже 0,4 (погрешность не выше 0,4 %), преобразователи давления с пределом допускаемой погрешности не выше 0,25 % (метод А, Б);
- игольчатый вентиль тонкой регулировки из нержавеющей стали с малым диаметром иглы, изготовленный из нержавеющей стали, рассчитанный на рабочее давление до 40 МПа (метод А);
- теплообменник - трубка, изготовленная из меди, диаметром 3-4 мм, в виде змеевика или прямого участка, длиной 0,2 м, обеспечивающая установление и поддержание стандартной температуры 20 °С посредством жидкостного термостата (метод А);
- приемник для газа дегазации - пластиковая или стеклянная емкость объемом 0,5-1,0 дм³ (метод А, Б);
- конденсатор-приемник - емкость переменного или постоянного объема, изготовленная из материала, не взаимодействующего с углеводородами: герметичный эластичный пакет из фторопласта (тефлона), имеющий два выходных штуцера, или пластиковая емкость объемом не более 0,5 дм³ (метод А, Б);
- стеклянные змеевиковые ловушки вместимостью от 50 до 100 см³;
- соединительные трубки, использующиеся в схеме дегазации, должны быть изготовлены из инертного к углеводородам материала (силикон, фторопласт и др.) и иметь минимальную длину, обеспечивающую возможность сборки оборудования согласно схемам (метод А, Б);
- комплект зажимов (метод А, Б);

- вакуумный насос (метод А);
- сосуд для рассола (насыщенного раствора хлорида натрия) (метод А, Б);
- н-пентан по ТУ 6-09-922-76 [5] или н-гексан по ТУ 6-09-4521-77 [6] квалификации «химически чистый» или «чистый для анализа»;
- натрий хлористый по ГОСТ 4233 квалификации «чистый», «химически чистый» или «чистый для анализа» для приготовления насыщенного раствора;
- фильтр для улавливания следов жидкости в виде мелких капель, уносимых потоком газа дегазации из конденсаторприемника, изготовленный в виде герметичного разборного цилиндра. Фильтр изготавливается из медицинского шприца объемом 200 см³ и заполняется фильтровальным элементом с максимальным размером пор 0,5 мкм (например, фильтроэлемент серии ЭФМ 250 по ТУ 3697-006-48781573-05 [7]). Внешний вид и размеры фильтра приведены на рисунке 6.1. На основе серии экспериментов установлено, что при использовании фильтра данной конфигурации и скорости дегазации, не превышающей 1 дм³/мин, унос капельной жидкости с газом дегазации не наблюдается.



1 - соединительная металлическая трубка; 2 - резиновая пробка;
3 - металлическая сетка-каркас; 4 - фильтровальный элемент

Рисунок 6.1 – Фильтр для улавливания капельной жидкости при дегазации

Примечание – Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов аналогичного назначения, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным в настоящем пункте.

6.8 Условия выполнения измерений

6.8.1 При выполнении дегазации проб НЖУ должны соблюдаться следующие условия:

- температура воздуха в помещении – от 18 °С до 22 °С;
- относительная влажность воздуха – от 30 % до 80 %;
- атмосферное давление – от 84,0 до 106,7 кПа;
- напряжение переменного тока – 220 В;
- частота переменного тока – (50±1) Гц;

- механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля, влияющие на работу аппаратуры, должны отсутствовать;

- содержание агрессивных газов и паров не должно превышать санитарных норм по ГОСТ 12.1.005.

6.8.2 Все средства измерений должны применяться в исправном состоянии, иметь свидетельство о поверке или клеймо о поверке.

6.8.3 Средства измерений применяют в соответствии с требованиями технической документации по эксплуатации и безопасности их применения.

6.9 Оценка представительности проб нестабильных жидких углеводородов

6.9.1 Определение компонентно-фракционного состава проводится только представительным пробам НЖУ.

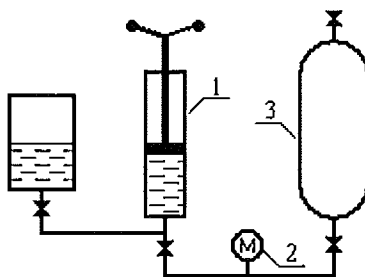
6.9.2 Оценку представительности отобранных проб НЖУ выполняют перед проведением процесса дегазации.

6.9.3 При оценке представительности пробы НЖУ проводят контроль следующих параметров:

- замер давления в пробоотборнике с пробой НЖУ при температуре отбора (либо при комнатной температуре);

- контроль наличия в пробоотборнике с пробой НЖУ газовой фазы при температуре отбора (либо при комнатной температуре).

6.9.4 Схема подключения оборудования для проведения проверки представительности пробы НЖУ приведена на рисунке 6.2.



1 - гидравлический пресс с рассолом; 2 - манометр;
3 – пробоотборник с НЖУ

Рисунок 6.2 – Схема подключения оборудования для проверки пробы НЖУ на представительность

6.9.5 Пробоотборник устанавливают в вертикальное положение. К нижнему вентилю пробоотборника присоединяют магистраль с манометром, ведущую к ручному прессу.

6.9.6 Магистраль с манометром, ведущую к ручному прессу, заполняют рассолом во избежание попадания воздуха в пробу НЖУ. Для этого при закрытом нижнем вентиле пробоотборника открывают вентиль, ведущий к прессу с рассолом, и заполняют магистраль рассолом.

6.9.7 Проверяют герметичность системы, повышая прессом давление при закрытом нижнем вентиле пробоотборника с НЖУ до значения, превышающего давление отбора пробы на 0,15-0,20 МПа. Давление, установленное в линиях и контролируемое по манометру, не должно изменяться в течение 1 мин, что свидетельствует об отсутствии утечек.

6.9.8 Измеряют давление в пробоотборнике. Для этого открывают нижний вентиль пробоотборника. Если при этом показания манометра не изменились (см. 6.7.6) или увеличились, то давление в пробоотборнике соответствует условиям отбора. Это означает, что проба представительна - находится в однофазном состоянии и пригодна для анализа. При давлении ниже давления отбора, проводят контроль наличия и, при необходимости, измерение объема газовой фазы в пробоотборнике.

6.9.9 Проводят контроль наличия в пробоотборнике с пробой НЖУ газовой фазы при температуре отбора. Если изменение объема пресса на 2 см³ приводит к резкому подъему давления на 1,5-2,0 МПа в пробоотборнике, то газовая фаза отсутствует, и можно начинать дегазацию. Если изменение объема пресса приводит к подъему давления лишь на 0,15-0,20 МПа, то в пробоотборнике присутствует газовая фаза, проводят измерение ее объема.

6.9.10 Для измерения объема газовой фазы с помощью пресса ступенчато (с шагом 5 бар) повышают давление в пробоотборнике, периодически его встряхивая, и наблюдают за показаниями манометра. Давление повышают до тех пор, пока оно не достигнет постоянного значения, не изменяющегося в течение минуты, что свидетельствует о переходе пробы в жидкое однофазное состояние, после чего измеряют объем газовой фазы. Объем газовой фазы измеряют путем отсчета делений пресса, откалиброванных в единицах объема.

6.9.11 Если объем газовой фазы превышает 5 % от объема пробоотборника, то проба отбраковывается. Если объем газовой фазы менее 5 % от объема пробоотборника, то после перевода ее в однофазное состояние (повышение давления) и перемешивания пробы в пробоотборнике путем десятикратного переворота пробоотборника на 180° отобранная проба считается представительной.

6.9.12 Оценку представительности пробы НЖУ допускается проводить путем измерения давления в пробоотборнике при комнатной температуре. При закрытом нижнем венти́ле пробоотборника с НЖУ прессом создают давление, превышающее значение давления отбора. Если температура отбора пробы была выше комнатной температуры, то необходимо создать давление, превышающее на 20 % значение давления отбора пробы. Открывают нижний венти́ль пробоотборника и проводят измерение давления. Если при этом показания манометра не изменились или увеличились, то давление в пробоотборнике соответствует условиям отбора. Это означает, что проба находится в однофазном состоянии и пригодна для анализа. При давлении ниже давления отбора, проводят контроль наличия и, при необходимости, измерение объема газовой шапки в пробоотборнике. Контроль наличия газовой фазы в пробоотборнике с НЖУ проводят в соответствии с 6.9.8 - 6.9.10 при комнатной температуре.

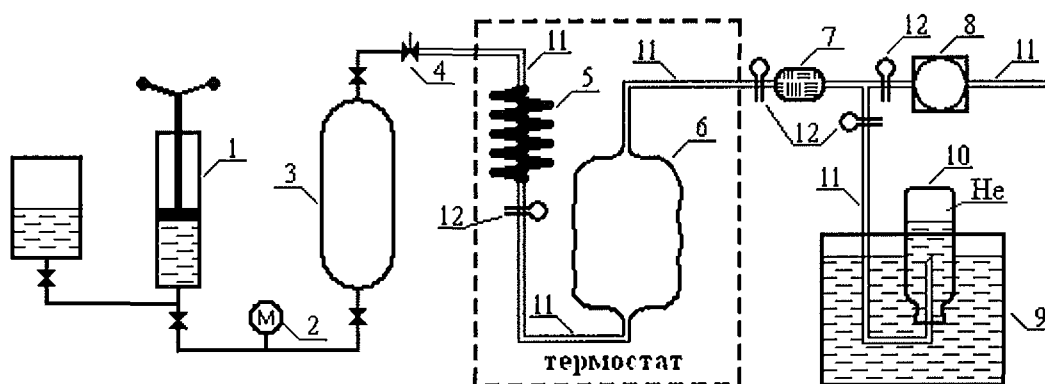
6.10 Дегазация при постоянных давлении и температуре с отбором дегазированного конденсата в емкость переменного объема (метод А)

6.10.1 Подготовка оборудования по методу А

6.10.1.1 Конденсатор-приемник переменной емкости (пакет) и фильтр предварительно вакуумируют и взвешивают с точностью до 0,01 г.

6.10.1.2 Ручной пресс 1 заполняют рассолом.

6.10.1.3 Схема подключения оборудования для проведения дегазации по методу А представлена на рисунке 6.3.



- 1 - гидравлический пресс с рассолом; 2 - манометр; 3 - пробоотборник с НЖУ;
 4 - венти́ль тонкой регулировки; 5 - теплообменник; 6 - конденсатор-приемник эластичный;
 7 - фильтр; 8 - счетчик газа; 9 - емкость с рассолом
 10 - приемник для сбора ГД; 11 - соединительные шланги; 12 - зажимы

Рисунок 6.3 – Схема подключения оборудования при дегазации пробы НЖУ при постоянном давлении и температуре (метод А)

6.10.1.4 Соединительную линию от верхнего вентиля пробоотборника до вентиля тонкой регулировки 4 включительно промывают рабочей пробой в объеме, в 3 раза превышающем промываемый объем.

6.10.1.5 Соединительные линии должны быть очищены от следов предыдущих проб промывкой растворителем (гексаном) и продувкой гелием. Продувают магистрали гелием от вентиля тонкой регулировки 4 до выхода из газового счетчика 8 в объеме, в 3 раза превышающем объем продуваемых магистралей. Продувка гелием необходима также для очистки магистралей от воздуха. Рекомендуемая объемная скорость продувки - 3-5 дм³/ч.

6.10.1.6 В термостате устанавливают температуру 20 °С.

6.10.1.7 Подключают оборудование для проведения дегазации согласно рисунку 6.3.

6.10.1.8 Линию отбора газа дегазации помещают в емкость 9 под гидрозатвор*.

6.10.1.9 Приемник для сбора газа дегазации 10 заполняют рассолом для исключения попадания в пробу воздуха. Применение рассола в качестве запорной жидкости гарантирует сохранение компонентно-фракционного состава газа в неизменном виде, в отличие от водной фазы, которая способствует частичному растворению углеводородных и неуглеводородных компонентов газа, что ведет к искажению его состава.

6.10.1.10 Приемник для сбора газа дегазации наполняют гелием в пропорции 1/3 от объема для снижения парциального давления пробы с целью предотвращения конденсации углеводородов на стенках бутылки.

6.10.2 Проведение дегазации по методу А

6.10.2.1 Процесс дегазации начинают, удостоверившись в представительности пробы НЖУ по 6.9. В прессе 1 и линии, ведущей к пробоотборнику, создают максимальное давление, ориентируясь на максимальное рабочее давление пробоотборника, после чего открывают нижний клапан пробоотборника, контролируя отсутствие изменения давления в системе, что свидетельствует об отсутствии утечек. Фиксируют начальные показания газового счетчика.

6.10.2.2 Начиная процесс дегазации путем открытия верхнего регулировочного клапана пробоотборника с НЖУ. Во время всего процесса дегазации НЖУ необходимо поддерживать давление в пробоотборнике путем подачи рассола в пробоотборник и

* Включение в схему дегазации приемника для отбора газа дегазации осуществляют после выделения газа в процессе дегазации пробы НЖУ в объеме, трехкратно превышающем объем магистралей от фильтра до газового счетчика.

контролировать его с помощью манометра 2. Дегазированный конденсат накапливается в конденсатоприемнике, а газ дегазации из конденсатоприемника через фильтр подается на счетчик газа. В процессе дегазации фиксируют температуру отбора газа дегазации по показаниям датчика температуры, встроенного на газовом счетчике, и атмосферное давление по показаниям барометра.

6.10.2.3 Открывают вентиль тонкой регулировки 4 и устанавливают скорость процесса таким образом, чтобы расход газа дегазации через газовый счетчик не превышал 1 дм³/мин.

6.10.2.4 Отбор газа дегазации на хроматографический анализ производится из магистрали между фильтром и счетчиком газа после выделения газа дегазации в объеме, в 3 раза превышающем объем магистралей от фильтра до счетчика.

6.10.2.5 Продолжительность процесса дегазации зависит от количества растворенного в НЖУ газа (от газового фактора системы) и должна оцениваться по одновременному наблюдению за двумя параметрами - объемом выделившегося ГД и массой выделившегося ДК. Процесс дегазации останавливают, когда в конденсатоприемнике накопится ДК по массе порядка 30-40 г, и объем выделившегося газа составит не менее 5 дм³. Перекрывают вентиль тонкой регулировки.

6.10.2.6 Из конденсатоприемника удаляют газ дегазации путем надавливания на эластичную стенку пакета.

6.10.2.7 Фиксируют объем газа, прошедший через газовый счетчик, и объем газа, отобранный на хроматографический анализ.

6.10.2.8 Приемник для сбора ГД отсоединяют от магистрали, герметично закрывают крышкой. Пробы ГД хранят при комнатной температуре от 22 °С до 25 °С.

6.10.2.9 Пережимают зажимами выходные линии конденсатоприемника. Конденсатоприемник отсоединяют от схемы, заглушают выходы, насухо протирают и взвешивают с точностью 0,01 г. Отдельно взвешивают фильтр с точностью до 0,01 г.

6.10.2.10 Пробу ДК для хроматографического анализа и хранения из конденсатоприемника переводят в пластиковые бутылки, заполненные дистиллированной водой для предотвращения потери легких углеводородов пропан-пентановой фракции. Хранить пробы ДК необходимо под гидрозатвором при температуре от минус 4 °С до плюс 10 °С. После перевода ДК в бутылку конденсатоприемник промывают пентаном и продувают с помощью резиновой груши до полного высыхания внутренней поверхности.

6.10.3 Обработка результатов измерений по методу А

6.10.3.1 По разности масс конденсатоприемника и фильтра до и после дегазации определяют массу ДК в приемнике M_1 и массу ДК в фильтре M_2 .

6.10.3.2 Суммарная масса ДК, выделившегося в процессе дегазации, $m_{\text{ДК}}$, г, рассчитывается по формуле

$$m_{\text{ДК}} = M_1 + M_2. \quad (6.1)$$

6.10.3.3 Суммарный объем газа дегазации, выделившегося при дегазации, $V_{\text{гд}}$, м^3 , рассчитывается по формуле

$$V_{\text{гд}} = V_1 + V_2, \quad (6.2)$$

где V_1 – объем газа дегазации, прошедший через счетчик, м^3 ;

V_2 – объем газа дегазации, отобранный на хроматографический анализ, м^3 .

6.10.3.4 Объем газа дегазации, выделившийся в процессе дегазации, $V_{\text{гд}}^{\text{ст}}$, м^3 , приводят к стандартным условиям по формуле

$$V_{\text{гд}}^{\text{ст}} = \frac{V_{\text{гд}} \cdot P_{\text{атм}} \cdot 293,15}{101,32 \cdot T_{\text{гд}}}, \quad (6.3)$$

где $P_{\text{атм}}$ – давление атмосферное при дегазации, кПа;

$T_{\text{гд}}$ – температура отбора газа дегазации, К.

6.10.3.5 По измеренным данным рассчитывают газовый фактор дегазации, $\text{м}^3/\text{г}$, по формуле

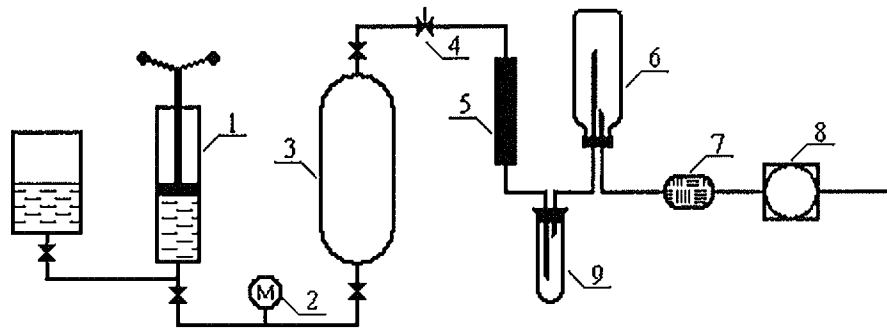
$$\Gamma\Phi = \frac{V_{\text{гд}}^{\text{ст}}}{m_{\text{ДК}}}. \quad (6.4)$$

6.11 Дегазация при постоянных давлении и температуре с отбором дегазированного конденсата в емкость постоянного объема (метод А модифицированный)

6.11.1 Подготовка оборудования по методу А модифицированному

6.11.1.1 Подготовка конденсатоприемника постоянной емкости (пластиковая бутылка) заключается в вытеснении из него воздуха объемом газа дегазации, выделяющимся при дегазации части пробы НЖУ при постоянном давлении и комнатной температуре.

6.11.1.2 Схема подключения оборудования для подготовки конденсатоприемника представлена на рисунке 6.4.



1 - гидравлический пресс с рассолом; 2 - манометр; 3 – пробоотборник с НЖУ;
4 - вентиль тонкой регулировки; 5 - теплообменник; 6 - конденсатоприемник;
7 - фильтр; 8 - счетчик газа; 9 - емкость для сбора ДК

Рисунок 6.4 – Схема подключения оборудования для подготовки конденсатоприемника в методе А модифицированном

6.11.1.3 Ручной пресс 1 заполняют рассолом.

6.11.1.4 Соединительную линию от верхнего вентиля пробоотборника до вентиля тонкой регулировки 4 включительно промывают рабочей пробой в объеме, в 3 раза превышающем промываемый объем.

6.11.1.5 Соединительные линии, ведущие от вентиля тонкой регулировки 4 до емкости для сбора ДК 9, включая теплообменник, промывают пентаном или гексаном для очистки от следов предыдущей пробы.

6.11.1.6 Соединительные линии, ведущие от вентиля тонкой регулировки 4 до выхода газового счетчика 8, продувают гелием в объеме, в 3 раза превышающем объем продуваемых линий. Рекомендуемая объемная скорость продувки 3-5 дм³/ч.

6.11.1.7 Подключают оборудование для подготовки конденсатоприемника согласно рисунку 6.4.

6.11.1.8 Конденсатоприемник 6 располагают вверх дном, присоединяют через соединительные трубки к емкости для сбора ДК, теплообменнику 5 и пробоотборнику с НЖУ 3. Соединительные трубки должны иметь минимальную длину, обеспечивающую при этом возможность сборки оборудования согласно схеме на рисунке 6.4. К выходу конденсатоприемника присоединяют фильтр 7 для защиты газового счетчика 8 от капельной жидкости, уносимой с газом дегазации в процессе дегазации НЖУ. Заполнение конденсатоприемника газом дегазации проводят при комнатной температуре.

6.11.1.9 В прессе 1 и линии, ведущей к пробоотборнику, создают максимальное давление, ориентируясь на максимальное рабочее давление пробоотборника, после чего открывают нижний вентиль пробоотборника. Во время процесса дегазации НЖУ необходимо поддерживать постоянное давление путем подачи рассола в пробоотборник с пробой. Давление контролируется манометром 2.

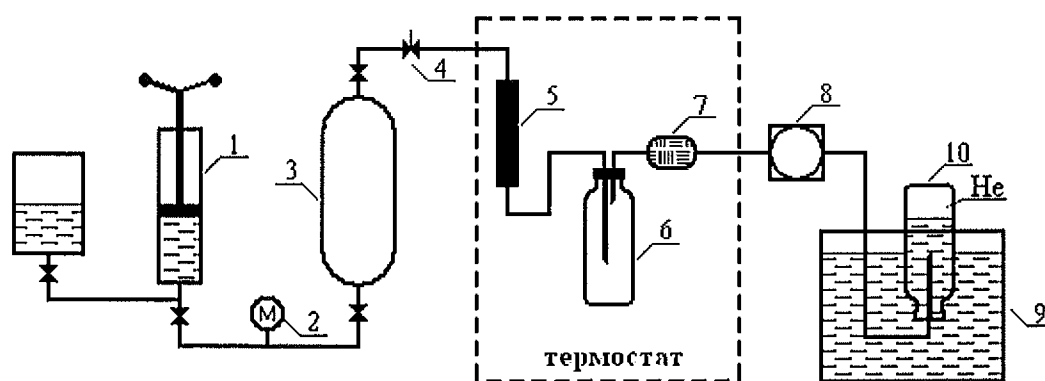
6.11.1.10 Открывают верхний клапан пробоотборника, клапаном тонкой регулировки устанавливают скорость процесса так, чтобы расход газа дегазации через счетчик не превышал 1 дм³/мин. Продувают конденсатоприемник объемом газа дегазации, превышающим суммарный трехкратный объем конденсатоприемника и фильтра. Объем выделившегося газа контролируют по газовому счетчику 8.

6.11.1.11 Закрывают клапан тонкой регулировки, пережимают зажимами выходные линии конденсатоприемника.

6.11.1.12 Подготовленный конденсатоприемник, заполненный газом дегазации, отсоединяют от схемы, заглушают выходы, взвешивают с точностью до 0,01 г, фиксируют полученное значение. Дегазированный конденсат, выделившийся в процессе дегазации в емкости 9, утилизируют в соответствии с 3.14.

6.11.1.13 Фильтр, предназначенный для улавливания уносимых с газом жидких углеводородных компонентов, отсоединяют, заглушают выходы и взвешивают с точностью до 0,01 г, фиксируют полученное значение.

6.11.1.14 Подключают оборудование для проведения дегазации согласно рисунку 6.5.



- 1 - гидравлический пресс с рассолом; 2 - манометр; 3 - пробоотборник с НЖУ;
 4 - клапан тонкой регулировки; 5 - теплообменник; 6 - конденсатоприемник;
 7 - фильтр; 8 - счетчик газа (без гидрозатвора); 9 - емкость с рассолом;
 10 - приемник для сбора ГД

Рисунок 6.5 – Схема дегазации пробы НЖУ при постоянном давлении и температуре (метод А модифицированный)

6.11.1.15 В термостате устанавливают температуру 20 °С.

6.11.1.16 К теплообменнику 5 герметично присоединяют конденсатоприемник 6. К выходу из конденсатоприемника подсоединяют фильтр для улавливания капельной жидкости 7. Конденсатоприемник и фильтр для улавливания жидких углеводородных компонентов, уносимых с пробой газа дегазации, предварительно подготовлены и взвешены с точностью до 0,01 г по 6.11.1.1 - 6.11.1.9. Теплообменник, где начинается

процесс разделения пробы НЖУ на газ и стабильную жидкость, конденсатоприемник и фильтр должны находиться в термостатируемой зоне при температуре 20 °С.

6.11.1.17 Линию отбора газа дегазации помещают в емкость 9 под гидрозатвор^{*}.

6.11.1.18 Приемник для отбора газа дегазации 10 заполняют рассолом для исключения попадания в пробу воздуха и помещают в емкость с рассолом (рассольный раствор). Применение рассола в качестве запорной жидкости гарантирует сохранение компонентно-фракционного состава газа в неизменном виде, в отличие от водной фазы, которая способствует частичному растворению углеводородных и неуглеводородных компонентов газа, что ведет к искажению его состава. Приемник для сбора газа дегазации наполняют гелием в пропорции 1/3 от объема. Пробу газа дегазации рекомендуется разбавлять гелием в соотношении 1:1 для снижения парциального давления с целью предотвращения конденсации углеводородов C_{5+} выше на стенках приемника для газа дегазации.

6.11.2 Проведение дегазации по методу А модифицированному

6.11.2.1 Процесс дегазации начинают, удостоверившись в представительности пробы НЖУ по 6.9. В прессе 1 и в линии, ведущей к пробоотборнику, создают максимальное давление, ориентируясь на максимальное рабочее давление пробоотборника, после чего открывают нижний клапан пробоотборника, контролируя отсутствие изменения давления в системе, что свидетельствует об отсутствии утечек. Фиксируют начальные показания газового счетчика.

6.11.2.2 Начинают процесс дегазации путем открытия верхнего регулировочного клапана пробоотборника с НЖУ. Во время всего процесса дегазации НЖУ необходимо поддерживать давление путем подачи рассола в пробоотборник с НЖУ и контролировать его с помощью манометра 2. Дегазированный конденсат накапливается в конденсатоприемнике, а газ дегазации из конденсатоприемника через фильтр подается на счетчик газа. В процессе дегазации фиксируют температуру отбора газа дегазации по показаниям датчика температуры, встроенного на газовом счетчике, и атмосферное давление по показаниям барометра.

6.11.2.3 Открывают клапан тонкой регулировки 4 и устанавливают скорость процесса дегазации таким образом, чтобы расход газа дегазации через газовый счетчик не превышал 1 дм³/мин.

^{*} Включение в схему дегазации приемника для отбора газа дегазации осуществляют после выделения газа в процессе дегазации пробы НЖУ в объеме, трехкратно превышающем объем магистралей от фильтра до газового счетчика.

6.11.2.4 Отбор газа дегазации на хроматографический анализ производится после выделения газа дегазации в объеме, в 3 раза превышающем объем магистралей от фильтра до счетчика.

6.11.2.5 Продолжительность процесса дегазации зависит от количества растворенного в НЖУ газа (от газового фактора системы) и должна оценивается по одновременному наблюдению за двумя параметрами - объемом выделившегося ГД и массой выделившегося ДК. Процесс дегазации останавливают, когда в конденсаторприемнике накопится ДК в количестве 10-40 г и объем выделившегося газа составит не менее 5 дм³.

6.11.2.6 Закрывают вентиль тонкой регулировки.

6.11.2.7 По показаниям газового счетчика фиксируют объем выделившегося ГД. Приемник для сбора ГД отсоединяют от магистрали, герметично закрывают крышкой. Пробы ГД хранят при комнатной температуре от 22 °С до 25 °С.

6.11.2.8 Пережимают зажимами выходные линии конденсаторприемника. Конденсаторприемник отсоединяют от схемы, заглушают выходы, насухо протирают и взвешивают с точностью до 0,01 г.

6.11.2.9 Пробу ДК для хроматографического анализа и хранения переводят в заполненную дистиллированной водой емкость (под гидрозатвор), без контакта с воздухом с целью предотвращения потери легких углеводородов пропан-пентановой фракции и сохранения представительности пробы. Хранить пробы ДК необходимо под гидрозатвором при температуре от минус 4 °С до плюс 10 °С. После перевода ДК в бутылку конденсаторприемник промывают пентаном и продувают с помощью резиновой груши до полного высыхания внутренней поверхности.

6.11.2.10 Параметры проведения дегазации и результаты измерений записывают в таблицу, форма которой приведена в таблице 6.1.

6.11.3 Обработка результатов измерений по методу А модифицированному

6.11.3.1 По разности масс конденсаторприемника и фильтра до и после дегазации определяют массу ДК в приемнике m_1 и массу ДК в фильтре m_2 .

6.11.3.2 Суммарная масса ДК, выделившегося в процессе дегазации, $m_{\text{дк}}$, г, рассчитывается по формуле

$$m_{\text{дк}} = m_1 + m_2. \quad (6.5)$$

6.11.3.3 Объем газа дегазации, выделившийся при дегазации, $V_{\text{гд}}^{\text{ст}}$, м³, приводят к стандартным условиям по формуле

$$V_{гд}^{ст} = \frac{V_{гд} \cdot P_{атм} \cdot 293,15}{101,32 \cdot T_{гд}}, \quad (6.6)$$

где $V_{гд}$ - объем газа дегазации, выделившийся при дегазации, м³;

$P_{атм}$ - давление атмосферное при дегазации, кПа;

$T_{гд}$ - температура отбора газа дегазации, К.

6.11.3.4 По измеренным данным определяется газовый фактор $\Gamma\Phi$, м³/т,

$$\Gamma\Phi = \frac{V_{гд}^{ст}}{m_{дк}}, \quad (6.7)$$

6.11.3.5 Форма представления результатов дегазации по методу А модифицированному приведена в таблице 6.1.

Таблица 6.1 - Форма представления результатов дегазации по методу А модифицированному

Отбор		Пробоотборник		Дата дегаза- ции	$t_{\text{дег.}}$	$P_{\text{атм}}$	ГД			Скорость дегазации	$m_{\text{дк}}$		ГФ	Примечания	Выполнил
Точка	Дата	Номер	Объем				$t_{\text{гд}}$	$V_{\text{гд}}$	$V_{\text{сг}}$ $v_{\text{гд}}$		Конденсато- приемник m_1	Фильтр m_2			
			см^3												
1. ____															
2. ____															

6.12 Дегазация при переменных давлении и температуре (метод Б)

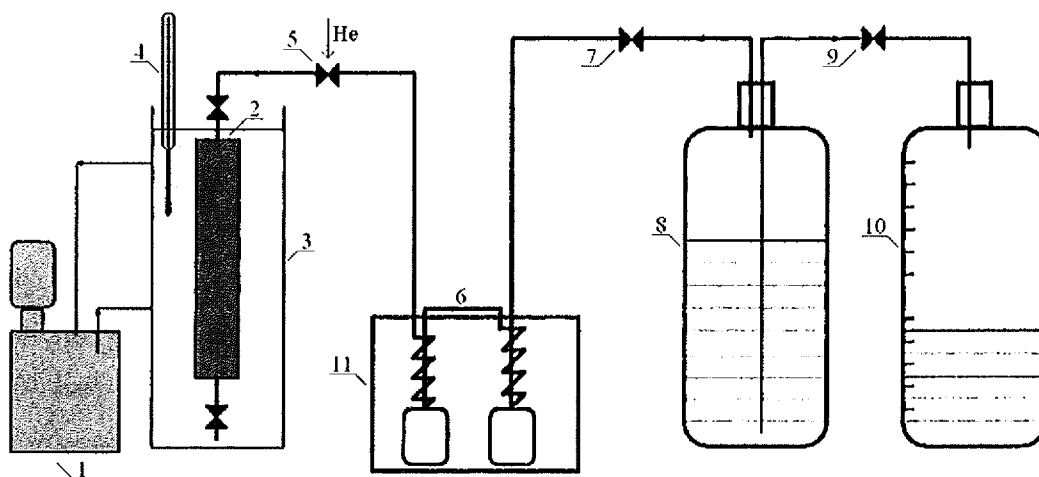
6.12.1 Подготовка оборудования по методу Б

6.12.1.1 Перед отбором пробы НЖУ пробоотборник тщательно промывают петролейным эфиром, ацетоном, высушивают продувкой чистым воздухом. В случае наличия в пробоотборнике следов рассола, его промывают дистиллированной водой, ацетоном и нагревают до температур, максимально допустимых документацией на пробоотборники (50–100 °С). Взвешивают с точностью до 0,01 г. Массу пустого пробоотборника корректируют с учетом поправки на воздух в соответствии с СТО Газпром 5.11 (пункты 8.4.1-8.4.2). Результаты записывают в лабораторный журнал с точностью до 0,01 г.

6.12.1.2 Проводят отбор пробы НЖУ в соответствии с разделом 5 и снова взвешивают. По разнице масс пробоотборника до и после отбора пробы определяют массу пробы НЖУ. Результат записывают в лабораторный журнал с точностью до 0,01 г.

6.12.1.3 Взвешивают чистые стеклянные змеевиковые ловушки вместе с заглушками. Результаты взвешивания записывают в лабораторный журнал с точностью до 0,01 г.

6.12.1.4 Схема подключения оборудования при дегазации пробы НЖУ при переменном давлении и температуре представлена на рисунке 6.6.



1 - термостат; 2 - пробоотборник; 3 - баня термостатируемая; 4 - термометр; 5, 7, 9 - кран или зажим; 6 - ловушки змеевиковые; 8 - газометр; 10 - мерная емкость; 11 - емкость со льдом

Рисунок 6.6 – Схема подключения оборудования при дегазации пробы НЖУ при переменном давлении и температуре (метод Б)

6.12.1.5 Продувают систему от крана 5 до крана 7 инертным газом (гелием) для очистки от следов воздуха с объемной скоростью 3-5 дм³/ч в течение 10 мин. Соединительные линии должны быть очищены от следов предыдущих проб промывкой растворителем (гексаном) и иметь минимальную длину, позволяющую обеспечить подключение оборудования согласно рисунку 6.6.

6.12.1.6 Подключают оборудование для проведения дегазации согласно рисунку 6.6.

6.12.1.7 Пробоотборник с пробой НЖУ помещают в вертикальном положении в термостатируемую баню, температуру которой устанавливают и поддерживают 20 °С.

6.12.1.8 К пробоотборнику после крана 5 присоединяют стеклянные змеевиковые ловушки, охлаждаемые до 0 °С тающим льдом. Они служат для улавливания жидких углеводородов, уносимых газом из пробоотборника.

6.12.1.9 Ловушки 6 через соединительные трубки соединяют последовательно с газометром 8 и мерной емкостью 10.

6.12.2 Проведение дегазации по методу Б

6.12.2.1 Для разгазирования пробы НЖУ открывают верхний клапан пробоотборника 1 и выпускают газ дегазации в газометр с объемной скоростью не более 10 дм³/ч, которая измеряется секундомером по изменению объема газа в газометре 8. После прекращения выделения газа из пробоотборника при открытом клапане, температуру в термостатируемой бане доводят до 35 °С. При этом из пробоотборника выделяется дополнительное количество газа, которое тоже собирают в газометр. После прекращения выделения газа при 35 °С клапан пробоотборника закрывают.

6.12.2.2 Температуру ловушек постепенно повышают до 20 °С для удаления легких углеводородов, растворенных в жидкости. Выделившийся из ловушек газ дополнительно собирают в газометр.

6.12.2.3 Собранный в газометр газ дегазации герметично закрывают, газометр отсоединяют.

6.12.2.4 Газ дегазации отбирают из газометра для хроматографического анализа в приемник, представляющий собой стеклянную или пластиковую емкость объемом 0,5-1,0 дм³, заполненную на 1/3 рассолом и на 1/3 гелием, герметично закрывают крышкой. Пробы ГД хранятся при комнатной температуре.

6.12.2.5 Ловушки снимают, устанавливают на них заглушки, протирают от влаги и взвешивают с точностью 0,01 г.

6.12.2.6 Пробоотборник извлекают из термостата, протирают от влаги и взвешивают с точностью до 0,01 г.

6.12.2.7 Пробоотборник и ловушки охлаждают до температуры не выше 0 °С, после чего сливают дегазированный конденсат в герметичную емкость для дальнейшего исследования его состава и физико-химических свойств.

6.12.3 Обработка результатов измерений по методу Б

6.12.3.1 По разности масс пробоотборника до и после дегазации определяют массу ДК, полученного в процессе дегазации M_1 .

6.12.3.2 По разности масс ловушек до и после дегазации определяют массу ДК, собранного в ловушках M_2 .

6.12.3.3 Суммарная масса ДК, выделившегося в процессе дегазации, $m_{\text{дк}}$, г, рассчитывается по формуле

$$m_{\text{дк}} = M_1 + M_2. \quad (6.8)$$

6.12.3.4 Масса газа дегазации $m_{\text{гд}}$, г, рассчитывается как разность между массой пробы НЖУ $m_{\text{нжу}}$ и массой дегазированного конденсата $m_{\text{дк}}$

$$m_{\text{гд}} = m_{\text{нжу}} - m_{\text{дк}}. \quad (6.9)$$

6.12.3.5 Массовая доля газа дегазации, $W_{\text{гд}}$, рассчитывается по формуле

$$W_{\text{гд}} = m_{\text{гд}} / (m_{\text{гд}} + m_{\text{дк}}). \quad (6.10)$$

6.12.3.6 Массовая доля дегазированного конденсата, $W_{\text{дк}}$, рассчитывается по формуле

$$W_{\text{дк}} = 1 - W_{\text{гд}}. \quad (6.11)$$

6.12.3.7 Массовые доли ГД и ДК используют для расчета состава НЖУ.

6.12.3.8 Газовый фактор ГФ, кг/т, вычисляют по формуле

$$ГФ = \frac{m_{\text{гд}}}{m_{\text{дк}}}. \quad (6.12)$$

7 Методика выполнения измерений массовых долей компонентов и фракций в газе сепарации и газе дегазации методом газовой хроматографии

7.1 Область применения

7.1.1 Настоящий раздел устанавливает методику выполнения измерений (МВИ) массовых долей неуглеводородных и углеводородных компонентов и фракций в газах сепарации и газах дегазации газохроматографическим методом в диапазонах, указанных в таблице 7.1.

Таблица 7.1 - Наименование компонента (фракции), диапазон измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости, правильности точности

Наименование компонента (фракции), диапазон измерений, % (массовая доля)	Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности методики при вероятности $P=0,95$), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности методики при вероятности $P=0,95$), $\pm\delta_n$, %
<u>Азот</u> от 0,05 до 5,00 вкл.	5	10	14	24
<u>Дioxid углерода</u> от 0,05 до 5,00 вкл.	10	15	17	34
<u>Кислород</u> от 0,05 до 5,00 вкл.	5	10	14	24
<u>Метан</u> от 0,005 до 0,100 вкл. св. 0,10 до 10,00 вкл. св. 10,00 до 40,00 вкл. св. 40,00 до 99,97 вкл.	6 2 0,8 0,2	12 6 2 0,4	12 6 2 1	26 13 4 1,3
<u>Этан</u> от 0,005 до 0,050 вкл. св. 0,050 до 0,500 вкл. св. 0,50 до 5,00 вкл. св. 5,00 до 98,00 вкл.	10 6 3 1	15 12 6 4	15 12 4 2	33 26 12 8
<u>Пропан</u> от 0,005 до 0,050 вкл. св. 0,050 до 0,500 вкл. св. 0,50 до 5,00 вкл. св. 5,00 до 98,00 вкл.	10 5 3 2	15 10 4 2	15 12 6 4	33 23 10 6
<u>Изобутан</u> от 0,005 до 0,050 вкл. св. 0,050 до 0,500 вкл. св. 0,50 до 5,00 вкл. св. 5,00 до 50,00 вкл.	10 5 2 1	15 10 4 2	15 12 8 5	33 23 11 6
<u>Бутан</u> от 0,005 до 0,050 вкл. св. 0,050 до 0,500 вкл. св. 0,50 до 5,00 вкл. св. 5,00 до 50,00 вкл.	10 5 2 1	15 10 4 2	15 12 8 5	33 23 11 6
<u>Изопентан</u> от 0,005 до 0,050 вкл. св. 0,050 до 0,500 вкл. св. 0,50 до 5,00 вкл. св. 5,00 до 30,00 вкл.	10 5 2 1	15 10 4 2	15 12 8 5	33 23 11 6
<u>Пентан</u> от 0,005 до 0,050 вкл. св. 0,050 до 0,500 вкл. св. 0,50 до 5,00 вкл. св. 5,00 до 30,00 вкл.	10 5 2 1	15 10 4 2	15 12 8 5	33 23 11 6
<u>F 45 – 60</u> от 0,005 до 0,050 вкл. св. 0,050 до 0,500 вкл. св. 0,50 до 2,50 вкл.	16 4 2	20 8 4	20 15 10	44 21 13
<u>F 60 – 70</u> от 0,005 до 0,050 вкл. св. 0,050 до 0,500 вкл. св. 0,50 до 3,00 вкл.	16 4 2	20 8 4	20 15 10	44 21 13

* Соответствует расширенной неопределенности $U_{0,95}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата $k=2$.

Окончание таблицы 7.1

Наименование компонента (фракции), диапазон измерений, % (массовая доля)	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности методики при вероятности $P=0,95$), $\pm\delta_s$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности методики при вероятности $P=0,95$), $\pm\delta_{\text{т}}$, %
F 70 – 80 от 0,005 до 0,050 вкл. св. 0,05 до 1,50 вкл.	16 4	20 8	20 15	44 21
F 80 – 90 от 0,005 до 0,050 вкл. св. 0,05 до 1,50 вкл.	16 4	20 8	20 15	44 21
F 90 – 100 от 0,005 до 0,050 вкл. св. 0,05 до 1,50 вкл.	16 4	20 8	20 15	44 21
F 100 – 110 от 0,005 до 0,050 вкл. св. 0,05 до 1,50 вкл.	16 4	20 8	20 15	44 21
F 110 – 120 от 0,005 до 0,050 вкл. св. 0,05 до 1,50 вкл.	16 6	20 10	20 20	44 28
F 120 – 130 от 0,005 до 0,050 вкл. св. 0,05 до 1,50 вкл.	16 8	20 12	20 20	44 31
F 130 – 140 от 0,005 до 0,050 вкл. св. 0,05 до 1,50 вкл.	16 8	20 12	20 20	44 31
F 140 – 150 от 0,005 до 1,50 вкл.	16	20	20	44
F 150 – 160 от 0,005 до 1,50 вкл.	16	20	20	44
F 160 – 170 от 0,005 до 1,50 вкл.	16	20	20	44
F 170 – 180 от 0,005 до 1,50 вкл.	16	20	20	44
F 180 – 190 от 0,005 до 1,50 вкл.	16	20	20	44
F 190 – 200 от 0,005 до 1,50 вкл.	16	20	20	44
F 200 – 210 от 0,005 до 1,50 вкл.	16	20	20	44
F 210 – 220 от 0,005 до 1,50 вкл.	16	20	20	44
F 220 – 230 от 0,005 до 1,50 вкл.	16	20	20	44
* Соответствует расширенной неопределенности $U_{\text{огн}}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата $k=2$.				

7.1.2 МВИ содержит методы расчета молекулярной массы, сжимаемости и плотности газов сепарации и газов дегазации при стандартных условиях на основе газохроматографического определения массовых долей компонентов и фракций.

7.1.3 МВИ предназначена для применения в аналитических (испытательных) лабораториях для контроля содержания неуглеводородных компонентов и углеводородных компонентов и фракций в газах сепарации и газах дегазации при

решении задач учета и оценки качества углеводородного сырья при его добыче, транспортировке и переработке.

7.2 Нормативные ссылки

В настоящей МВИ использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.578-2008 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах

ГОСТ 3022-80 Водород технический. Технические условия

ГОСТ 4233-77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 14920-79 Газ сухой. Метод определения компонентного состава

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

ГОСТ 17567-81 Хроматография газовая. Термины и определения

ГОСТ 18300-87 Спирт этиловый ректификованный. Технические условия.

ГОСТ 26703-93 Хроматографы аналитические газовые. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ Р 52714-2007 Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии

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

7.3 Показатели точности

7.3.1 МВИ обеспечивает получение результатов измерений в заявленных диапазонах компонентов и фракций с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 7.1.

7.3.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

7.4 Термины и определения

В настоящей МВИ применены следующие термины с соответствующими определениями:

7.4.1 газ сепарации; ГС: Природный газ, выделяемый при рабочих условиях из пластовой смеси (газоконденсатной смеси) в процессе ее подготовки к первичной переработке или транспорту, а также газ технологических газовых потоков на установках подготовки переработки газа и конденсата.

7.4.2 пламенно-ионизационный газохроматографический детектор: Ионизационный газохроматографический детектор, в котором источником ионизации является пламя и измеряется ток насыщения.
[ГОСТ 17567-81, пункт 21]

7.4.3 коэффициент чувствительности ПИД: Параметр, характеризующий неравный отклик ПИД на поступающую одинаковую массу углеводородов различного строения; равен отношению молекулярной массы углеводорода к числу атомов углерода в его молекуле.

7.4.4 относительный коэффициент чувствительности ПИД для углеводородов: Параметр, характеризующий отношение коэффициента чувствительности для одного углеводорода к коэффициенту чувствительности углеводорода, для которого коэффициент чувствительности принят за 1 (как правило, $n-C_4$ или $n-C_5$).

7.4.5 относительный коэффициент чувствительности ПИД для фракций: Параметр, характеризующий усредненную чувствительность ПИД к группе углеводородов, составляющих узкую фракцию. Для фракций принимается монотонное снижение относительного коэффициента чувствительности ПИД в зависимости от средней температуры кипения фракции $t_i^{кип}$.

7.4.6 газохроматографический детектор по теплопроводности; ДТП: Газохроматографический детектор, выходной сигнал которого функционально зависит от разности теплопроводностей анализируемого вещества и газа-носителя, применяется для определения содержания неуглеводородных (O_2 , N_2 , CO_2) и углеводородных (от C_1 до $n-C_5$, C_{6+}) компонентов в газе.

7.4.7 коэффициент деления пробы: Отношение объема пробы газа, вводимой в колонку для анализа, к объему пробы, сбрасываемой в системе ввода пробы. Деление пробы применяется при выборе оптимальной для анализа дозы газа.

7.4.8 нулевая линия: Графическое отображение базового сигнала детектора, соответствующее нулевой концентрации анализируемых веществ в пробе, зафиксированное во время проведения анализа без ввода пробы в хроматограф.

7.4.9 полезная площадь хроматограммы: Суммарная площадь, соответствующая всей пробе газа и подлежащая разметке на участки, соответствующие индивидуальным компонентам и фракциям. Полезная площадь определяется при сопоставлении хроматограммы пробы и нулевой линии и является площадью, заключенной между линией хроматограммы и нулевой линией.

7.4.10 стандартная хроматограмма: Хроматограмма, полученная в результате анализа стандартной смеси жидких углеводородов или смеси на основе природного газа в условиях, аналогичных условиям анализа газовых проб, служащая для идентификации углеводородов в рабочей пробе газа.

7.4.11 стандартная смесь жидких углеводородов: Аттестованная смесь известного состава, состоящая из чистых (99 %) углеводородов разного строения (парафины, изопарафины, ароматические, нафтенy, олефины). Присутствующие в смеси углеводороды должны охватывать рабочий интервал методики до $n-C_{13}$.

7.4.12 ГСО состава природного газа: Газовые смеси с установленными значениями величин, характеризующих содержание определенных компонентов в природных газах, предназначенные для поверки, калибровки, градуировки хроматографической системы и аттестации методик выполнения измерений.

7.4.13 типовой газ: Газ сепарации или газ дегазации, аналогичный по углеводородному составу большинству анализируемых в конкретной лаборатории газов.

7.4.14 компоненты сшивки: Углеводороды (C_1 , C_2 , C_3 , $i-C_4$, $n-C_4$, $i-C_5$, $n-C_5$), детектируемые при анализах газа как с ПИД, так и с ДТП.

7.4.15 коэффициент сшивки: Отношение массовой доли компонента сшивки по результатам анализа с ПИД к массовой доле этого же компонента по результатам анализа с ДТП.

7.4.16 группа сшивки: Несколько (не менее трех) компонентов сшивки, коэффициенты сшивки которых учитываются при расчете. Выбор компонентов сшивки в группу осуществляется путем отсева компонентов с наиболее отличающимися от среднего значениями коэффициента сшивки.

7.4.17 коэффициент сшивки итоговый: Усредненное значение коэффициентов группы сшивки. Используется для математического объединения (сшивки) результатов определения содержания неуглеводородных и углеводородных компонентов в единый состав исследуемого газа.

7.4.18 стандартные условия: Условия, соответствующие температуре 293,15 К (20 °C) и давлению 0,101325 МПа (760 мм.рт.ст).

7.4.19 разрешающая способность хроматографической колонки, R: Отношение расстояния между максимумами двух соседних пиков к средней

арифметической ширине обоих пиков у основания; зависит от параметров хроматографической колонки.

7.4.20 индекс удерживания Ковача; KRI: Индекс, характеризующий удерживание вещества в колонке с неподвижной фазой при температуре t (°C) относительно двух n -алканов с числом углеродных атомов n и $n+1$.

7.4.21 приведенная площадь: Площадь неуглеводородного или углеводородного компонента, умноженная на коэффициент чувствительности детектора ПИД или ДТП.

7.4.22 представительная проба газа сепарации: Часть объекта исследования (газа сепарации), отобранная для анализа и достаточно точно выражающая состав объекта исследования (газа сепарации).

7.4.23 проверка представительности проб газов сепарации: Регистрация термобарических условий в пробоотборнике с пробой газа сепарации и контроль ее однофазности.

7.5 Сокращения

В настоящей методике применены следующие сокращения:

ГС – газ сепарации;

ДТП – газохроматографический детектор по теплопроводности;

ПИД – пламенно-ионизационный газохроматографический детектор.

7.6 Обозначения

7.6.1 Основные условные обозначения, применяющиеся в настоящей методике, приведены в таблице 7.2.

Таблица 7.2 – Условные обозначения величин

Условное обозначение	Наименование величины	Единицы измерения
τ_i	Время элюирования компонентов и фракций до 180 °C	мин
$\tau_i^* = \tau_n + (\tau_{n+1} - \tau_n) \cdot \frac{(t_i - t_n)}{(t_{n+1} - t_n)}$	Время элюирования границы фракции выше 180 °C	мин
τ_n	Время элюирования n -парафина	мин
τ_{n+1}	Время элюирования n -парафина в ряду парафиновых углеводородов	мин

Окончание таблицы 7.2

Условное обозначение	Наименование величины	Единицы измерения
t_i	Температура кипения компонентов и фракций	°С
T_i		К
t_n	Температура кипения н-парафина	°С
t_{n+1}	Температура кипения н-парафина в ряду парафиновых углеводородов	°С
KRI	Индекс удерживания Ковача логарифмический	-
MM_i	Молекулярная масса компонентов и фракций	а.е.м.
MM	Молекулярная масса газа	а.е.м.
N_i	Число атомов углерода в молекуле углеводородного компонента	-
h_i	Высота пика компонента	мВ
S_i	Площадь пика компонента	мВ·мин
$k_i^{\text{чувств. ПИД}} = \frac{MM_i}{N_i}$	Коэффициент чувствительности ПИД для компонентов и фракций	-
$k_i^{\text{чувств. ДТП}}$	Коэффициент чувствительности ДТП для компонентов	-
D_i	Массовая доля компонентов и фракций	%
$d_i = \frac{100 \cdot D_i}{\sum_{i=C_1}^{n-C_2} D_i}$	Приведенная массовая доля для компонентов сшивки (нормированная на 100)	%
$\beta_i = \frac{d_i^{\text{ПИД}}}{d_i^{\text{ДТП}}}$	Коэффициент сшивки для каждого из компонентов сшивки	-
$\beta = \overline{\beta_i}$	Коэффициент сшивки итоговый усредненный по группе компонентов сшивки	-
$\rho^{\text{СТ}}$	Плотность газа при стандартных условиях	г/см ³
$Z^{\text{СТ}}$	Коэффициент сжимаемости газа при стандартных условиях	-
R	Разрешающая способность хроматографической колонки	-
Примечание - Индексы, входящие в условные обозначения параметров, относятся к величинам, характеризующим эти параметры: i – отдельный компонент или фракция; n – число атомов углерода в н-парафине; ПИД – пламенно-ионизационный детектор; ДТП – детектор по теплопроводности; СТ – стандартные условия.		

7.7 Метод измерений

7.7.1 Измерения массовой доли углеводородных и неуглеводородных компонентов и фракций в газах выполняют газохроматографическим методом, реализованным в газожидкостном и газоадсорбционном вариантах.

7.7.2 Разделение углеводородных компонентов до C_{13} ($T_i = 235^\circ\text{C}$) выполняется на 100 м капиллярной колонке с последующим детектированием ПИД. Площадь на хроматограмме единичных пиков или группы пиков характеризует массовую долю соответствующих компонентов или фракций в составе газа. Разметка площадей на хроматограмме производится с ориентировкой на вид нулевой линии и время элюирования индивидуальных компонентов.

7.7.3 Разделение неуглеводородных компонентов O_2 , N_2 , CO_2 и углеводородных компонентов по C_5 (или C_5 , $C_{6+\text{высшие}}$) выполняется с применением системы насадочных колонок с последующим детектированием ДТП.

7.7.4 Результаты измерения массовой доли компонентов и фракций, полученные на ПИД и ДТП, объединяются посредством математической сшивки в единый состав исследуемого газа.

7.7.5 В зависимости от условий хроматографического анализа возможно определение состава газов сепарации и газов дегазации в двух формах:

- массовая доля индивидуальных компонентов от C_1 до C_{10} , а далее состав разбивается на 10°-ные фракции до 235°C ;
- массовая доля индивидуальных компонентов от C_1 до C_5 и фракций $45-60^\circ\text{C}$, $60-70^\circ\text{C}$, $70-80^\circ\text{C}$... до 235°C .

7.8 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы

7.8.1 Основные средства измерений и материалы:

- хроматограф газовый, который должен быть оснащен:

- 1) блоком управления хроматографом;
- 2) комплектом детекторов – ПИД и одним или двумя ДТП. Детекторы должны обеспечивать предел детектирования (по пропану) ПИД – $4 \cdot 10^{-12}$ г/с, ДТП – не более $5 \cdot 10^{-9}$ г/см³;
- 3) хроматографическими колонками (насадочными или капиллярными), изготовленными из инертного по отношению к компонентам газа материала и заполненными сорбентом, обеспечивающим удовлетворительное разделение конкретных компонентов пробы газа при условиях проведения анализа.

Для заполнения хроматографических колонок могут использоваться:

- а) твердые адсорбенты: молекулярные сита 5А (СаА) или 13Х (NaX), Porapak N, Porapak R, Hayesep D, Hayesep T, полимерные сорбенты (Tenax и др.);
- б) твердые инертные носители - chromosorb;
- в) неподвижные жидкие фазы – диметилполисилоксан.

Примеры конфигураций хроматографических колонок приведены в таблицах 7.3-7.5.

Таблица 7.3 - Хроматографическая колонка для анализа углеводородного состава до C₁₃, ПИД

Колонки капиллярные	Условия
Фаза	Диметилполисилоксан
Длина	100 м
Диаметр	0,25 мм
Толщина фазы	0,5 мкм

Таблица 7.4 – Хроматографические колонки для анализа C₁-C₅, C₆₊, O₂, N₂ и CO₂, ДТП (вариант 1)

Колонки насадочные	Колонка 1	Колонка 2
Нанесенная фаза	Hayesep D Porapak N	Молекулярное сито 5А
Фракция, меш	80/100	80/100
Длина, м	3	3
Внутренний диаметр, мм	2	3
Анализируемые компоненты	C ₁ , CO ₂ , C ₂ , C ₃ , i-C ₄ , n-C ₄ , i-C ₅ , n-C ₅ , C ₆₊	O ₂ , N ₂ , C ₁ , C ₂ .

Таблица 7.5 – Хроматографические колонки для анализа C₁-C₅, C₆₊, O₂, N₂ и CO₂, ДТП (вариант 2)

Колонки насадочные	Колонка 1	Колонка 2	Колонка 3	Колонка 4
Нанесенная фаза	25 % DC-200	25 % DC-200	Hayesep T	Молекулярное сито 13X
Носитель	Chromosorb	Chromosorb	-	-
Фракция, меш	80-100	80-100	60-80	45-60
Длина, м	1,0	5,5	1,5	2,7
Внутренний диаметр, мм	2	2	2	2
Анализируемые компоненты	C ₆₊	C ₃ , i-C ₄ , n-C ₄ , i-C ₅ , n-C ₅	CO ₂ , C ₂ ,	N ₂ , O ₂ , C ₁

- 4) термостатом с программатором температуры от 35 °С до 320 °С, со скоростью набора температуры от 1 до 25 °С/мин и поддержанием заданной температуры с погрешностью не более 0,1 °С. Количество термостатов в одном хроматографе может быть более одного;

- 5) испарителем, позволяющим вводить как жидкие, так и газообразные пробы; испаритель должен иметь возможность установления необходимого коэффициента деления потока. Принципиальная схема испарителя представлена на рисунке А.7.1 (приложение А.7);
- 6) микрошприц фирмы Hamilton серии 7000 вместимостью до 1,0 мкл для дозирования жидких проб через испаритель;
- 7) газовый шприц с клапаном для удерживания образца фирмы Hamilton вместимостью 250 мкл, модель 1725SL, для дозирования газовых проб через испаритель;
- 8) кран-дозатор для ввода газовых проб в автоматическом режиме (примеры конфигураций кранов-дозаторов в хроматографе представлены на рисунках А.7.2 - А.7.3 (приложение А.7));
- 9) линии отбора газа на анализ, обогреваемые до температуры 90-110 °С во избежание конденсации компонентов пробы;
- 10) шприцы медицинские объемом от 5 до 10 см³ для промывки и заполнения дозирующей петли крана дозатора (объем дозирующей петли от 0,125 до 1 см³);
- 11) устройство управления газовыми потоками должно обеспечивать поддержание расхода газа через колонку, регулирование расхода водорода и воздуха на ПИД. Расходы газов устанавливаются в соответствии с рекомендациями поставщиков хроматографа. Допускается при необходимости регулирование соотношения кислорода и водорода для наилучшей работы ПИД;
- 12) компьютерная система электронного сбора и обработки хроматографических данных. Может использоваться любая система, которая соответствует следующим минимальным требованиям:
 - а) способность вместить не менее 1000 пиков за один анализ;
 - б) чувствительность детектирования для узких и широких пиков;
 - в) фильтрация шумов и выбросов;
 - г) коррекция нулевой линии;
 - д) вычисление площади в нормализованных процентах;
 - е) идентификации индивидуальных компонентов по времени удерживания.

7.8.2 Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы:

- гелий газообразный марки А по ТУ 0271-135-31323949-05 [8];
- водород марки А по ГОСТ 3022;

- воздух сжатый класса 0 по ГОСТ 17433;
- трубка из нержавеющей стали, длиной 20 см, внутренний диаметр 1-2 мм, с иглой-наконечником;
- шприц медицинский одноразовый по ТУ 9398-001-28994901-2009 [9], объемом 20 см³;
- сменные крышки с резиновой мембраной для отбора газа дегазации из бутылки;
- натрий хлористый по ГОСТ 4233 квалификации «чистый», «химически чистый» или «чистый для анализа» для приготовления насыщенного раствора;
- спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300;
- стандартная смесь жидких углеводородов, смесь известного состава, состоящая из чистых (99 %) углеводородов разного строения (парафины, изопарафины, ароматические, нафтенy, олефины)¹ для идентификации компонентов в газах сепарации и газах дегазации. Присутствующие в смеси углеводороды должны охватывать рабочий интервал методики до n-C₁₃;
- стандартные образцы состава природного газа ГСО 8220-2002, ГСО 8222-2002, ГСО 8223-2002, ГСО 8224-2002, ГСО 9298-2009, ГСО 9299-2009, ГСО 9300-2009, ГСО 9301-2009, стандартные образцы состава газа дегазации ГСО 10090-2012;
- преобразователи давления с диапазоном измерений от 0,0 до 25,0 МПа с пределом допускаемой погрешности не выше 0,25 % (для проверки представительности пробы газа сепарации);
- термопреобразователь сопротивления (термопара) с диапазоном температур от минус 50 °С до плюс 100 °С с погрешностью не более ± 0,2 % от измеряемой величины (для проверки представительности пробы газа сепарации);
- воздушный термостат с поддержанием температуры в диапазоне от минус 50 °С до плюс 50 °С с точностью ±1 °С (для проверки представительности пробы газа сепарации).

Примечание - Допускается использование других средств измерений и вспомогательного оборудования аналогичного назначения, имеющих такие же или лучшие технические и метрологические характеристики. Допускается использование генераторов водорода, воздуха, обеспечивающих получение чистых газов с содержанием основного компонента в соответствии с 7.8.2. Допускается использовать реактивы, имеющие чистоту не ниже указанной, изготовленные по другой нормативной документации, в том числе и импортные.

7.9 Условия выполнения измерений

7.9.1 При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

¹ Смесь УВ 7466A2805 (PIANO), производитель AIR LIQUIDE, США.

- температура воздуха (20 ± 5) °С;
- относительная влажность воздуха от 30 % до 80 %;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа, изменяющееся в процессе испытаний не более чем на ± 5 кПа;
- напряжение переменного тока (220 ± 5) В;
- частота переменного тока (50 ± 1) Гц;
- механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля, влияющие на работу аппаратуры, должны отсутствовать;
- содержание агрессивных газов и паров, уровни рентгеновского и гамма-излучения не должны превышать санитарных норм.

7.9.2 Средства измерений применяют только при положительных результатах поверки, которые подтверждены соответствующими свидетельствами о поверке и (или) клеймением.

7.9.3 Испытательное и вспомогательное оборудование должно быть аттестовано в установленном порядке и применяться в соответствии с требованиями технической документации по эксплуатации и безопасности его применения.

7.10 Подготовка к выполнению измерений

7.10.1 Проверка представительности проб газов сепарации

7.10.1.1 Определение компонентно-фракционного состава проводится только представительным пробам газов сепарации.

7.10.1.2 Проверка представительности проб газа сепарации является обязательной процедурой перед проведением хроматографических исследований и предусматривает измерение давления в пробоотборнике при температуре отбора и контроль наличия жидкой фазы.

7.10.1.3 Снимают заглушки с пробоотборника. Наличие между заглушкой и иглой вентиля газа под давлением свидетельствует о негерметичности запорной арматуры.

7.10.1.4 Пробоотборник устанавливают вертикально. К корпусу пробоотборника прикрепляют термopару, место соединения термоизолируют. В пробоотборнике устанавливают нужную температуру. Если температура отбора пробы газа сепарации ниже комнатной, контейнер охлаждается до температуры на 2-3 °С ниже температуры отбора.

7.10.1.5 Пробоотборник термостатируют в вертикальном положении в течение 3-4 ч, вынимают из термостата, обматывают термоизолирующим материалом для

равномерного распределения температуры. К нижнему штуцеру пробоотборника присоединяют датчик давления. Когда температура пробоотборника достигнет температуры отбора ($\pm 0,1$ °C), открывают нижний клапан пробоотборника и производят измерение давления открытия пробоотборника. Фиксируют значение давления в лабораторном журнале.

Закрывают нижний клапан пробоотборника, отсоединяют датчик давления и визуально контролируют наличие следов жидкости на штуцере и соединительной арматуре. При использовании пробоотборника больших объемов под его нижний штуцер помещают мерный цилиндр для измерения жидкой фазы (10-20 дм³). При небольших объемах пробоотборника (250 см³) для регистрации жидкой фазы достаточно использовать фильтровальную бумагу. Осторожно приоткрывают нижний клапан пробоотборника, сбрасывая постепенно давление, и следят за наличием жидкости на фильтре или в мерном цилиндре. Фиксируют факт наличия или отсутствия жидкости в лабораторном журнале.

Если давление открытия пробоотборника отличается от давления отбора не более чем на 10 % и в контейнере отсутствует жидкая фаза, проба считается представительной и пригодной для дальнейших исследований. В противном случае – проба отбраковывается.

7.10.1.6 Если температура отбора пробы газа сепарации выше комнатной, необходимо нагреть пробоотборник на 15-20 °C выше температуры отбора и выдержать при этой температуре в течение 3–4 ч. Измерение давления открытия пробоотборника и регистрация наличия жидкой фазы проводят в соответствии с процедурами, изложенным в 7.10.1.4.

7.10.2 Требования к хранению проб газов сепарации и газов дегазации

7.10.2.1 Пробы газов сепарации отбираются и хранятся в проточных двухклапанных металлических контейнерах или баллонах, рассчитанных на диапазон рабочих температур и максимальное рабочее давление, включая температуры и давления при отборе, транспортировке, исследовании и хранении проб.

7.10.2.2 Пробы газов дегазации, полученные в процессе дегазации, отбираются и хранятся в емкостях с гидрозатвором из рассола и находятся под атмосферным давлением. Бутылка для отбора проб должна иметь две пробки – одна для хранения пробы, другая сменная – для отбора газа из бутылки, оборудованная резиновой мембраной.

7.10.2.3 Пробы газов сепарации и газов дегазации следует хранить при комнатной температуре 22-25 °C. Следует не допускать конденсации тяжелых компонентов из газа в жидкую фазу в контейнере или бутылке, что ведет к нарушению представительности пробы, вводимой в хроматограф для анализа. Перед началом анализа

пробу следует нагреть до температуры выше температуры отбора на 5–10 °С или применить процедуру разбавления пробы гелием для снижения парциального давления углеводородной части для исключения конденсации тяжелых компонентов газа в жидкую фазу в контейнере или бутылке.

7.10.2.4 Все действия с пробой газа при хранении, подготовке к анализу и вводе в хроматограф должны проводиться без контакта пробы с воздухом, т.к. наличие в пробе газа воздуха в количестве более 2 % массовых ведет к увеличению погрешности при определении доли неуглеводородных компонентов.

7.10.3 Условия выполнения хроматографических измерений

7.10.3.1 Хроматографические измерения должны выполняться при условиях по ГОСТ 26703.

7.10.3.2 Газовый хроматограф и хроматографическую колонку подготавливают в соответствии с эксплуатационной документацией. Проверяют правильность работы термостата во всем диапазоне программируемых температур.

7.10.3.3 Условия анализа газов сепарации и газов дегазации с определением:

- детального компонентного состава приведены в таблице А.7.1 (приложение А.7);
- компонентно-фракционного состава приведены в таблице А.7.2 (приложение А.7).

7.10.3.4 Выбор оптимальной дозы пробы, вводимой в хроматограф, осуществляется исходя из следующих положений:

- доза должна быть достаточно большой, т.к. это ведет к повышению точности анализа, при этом колонка и детектор не должны быть перегружены. Перегрузка ведет к уменьшению разделительной способности для некоторых компонентов, к обрезанию и искажению формы пиков и изменению времени удерживания. Это приводит к ошибкам при идентификации компонентов и некорректному определению их массовой доли.

- установление оптимальной дозы может быть выполнено следующими способами:

- а) изменение объема дозирующей петли при вводе пробы посредством крана-дозатора или объема газа при дозировании шприцом;
- б) изменением коэффициента деления пробы;
- в) изменением коэффициента чувствительности системы детектирования, если эта возможность предусмотрена конструкцией хроматографа;
- г) разбавлением пробы гелием в процессе подготовки ее к анализу.

7.10.3.5 Выбор оптимальных условий анализа с применением ПИД и капиллярной колонки осуществляется, исходя из следующих положений:

- при выборе хроматографических колонок необходимо следовать 7.8.1 настоящей МВИ;

- при выборе расхода газов следовать рекомендациям поставщика хроматографического оборудования.

7.10.3.6 Температура колонки должна быть достаточно высокой, чтобы время анализа было небольшим, и в то же время достаточно низкой, чтобы обеспечивалось требуемое разделение. Эти условия достигаются установлением программируемого режима термостата колонок.

7.10.3.7 Перед проведением анализа реальных проб газа с целью обеспечения надежности измерений массовой доли углеводородных и неуглеводородных компонентов газа устанавливают норматив на приемлемое разрешение двух соседних пиков.

Разрешающая способность хроматографической колонки, R , рассчитывается по формуле

$$R = 2 \cdot \frac{(\tau_A - \tau_B)}{\lambda_A + \lambda_B}, \quad (7.1)$$

где τ_A, τ_B - значения времени удерживания для пиков компонентов А и Б, соответственно, с;

λ_A, λ_B - значения ширины пиков компонентов А и Б в основании, с.

Норматив на приемлемое разрешение устанавливают для пар: метан - диоксид углерода, диоксид углерода - этан, изобутан - н-бутан, изо-пентан - пентан.

Для количественного анализа обычно достаточно разрешения $R=1$ (или 1,35 согласно ГОСТ Р 52714), т.к. в этом случае перекрывается не более 2 % площади пиков.

7.10.3.8 Перед проведением анализа реальных проб газа производится запись нулевой линии. Нулевая линия характеризует качество работы хроматографической системы, отражает степень загрязнения хроматографических колонок и системы ввода пробы. Нулевая линия необходима при определении полезной площади хроматограммы исследуемого флюида, подлежащей разметке, поскольку полного разрешения пиков углеводородов не достигается и снижение сигнала между неразделенными пиками часто ошибочно принимается за нулевой уровень. Ориентировочный вид хроматограммы пробы газа в сопоставлении с нулевой линией приведен на рисунке А.7.4 (приложение А.7).

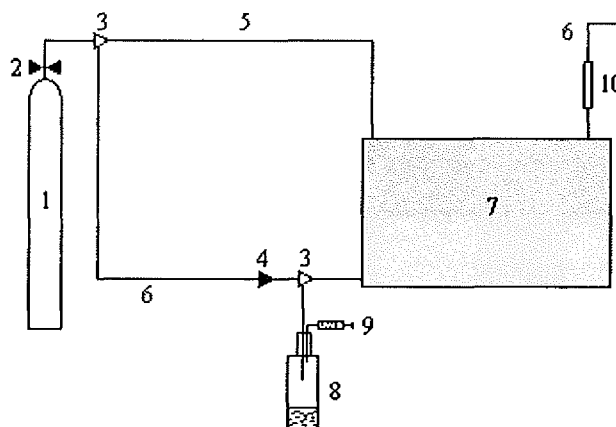
7.10.4 Подготовка оборудования к проведению анализа

7.10.4.1 Перед началом анализа необходимо удостовериться в герметичности газовых кранов и линий. Течи обнаруживают с применением этилового спирта, проверяют все соединения газовых линий гелия, водорода и воздуха. Наличие пиков компонентов

воздуха (N_2 , CO_2 , O_2) на нулевой линии также указывает на негерметичность системы. При обнаружении негерметичности системы принимают меры по ее устранению.

7.10.4.2 Ежедневно перед анализом партии проб проводят запись нулевой линии с целью оценки качества работы хроматографической системы. Нулевая линия регистрируется при проведении холостого опыта при выбранных оптимальных условиях анализа (расходы газов, температурная программа) путем ввода газа-носителя через кран-дозатор в хроматографическую колонку. По состоянию нулевой линии можно судить о готовности хроматографической системы к анализу. Нулевая линия не должна иметь дрейфа и всплесков, ложных пиков. При обнаружении подобных явлений требуется принять меры по их устранению (кондиционирование колонки, прокалка сорбентов фильтров на линиях вспомогательных газов, проверка наличия заземления и т.д. в зависимости от выявленной проблемы).

7.10.4.3 Перед началом анализа продувают подводящие газовые линии и петли кранов-дозаторов анализируемым газом в объеме, превышающем в 20 раз продуваемые объемы, для очистки от следов предыдущих проб и воздуха. Дозирование газа сепарации из контейнера высокого давления осуществляется путем дросселирования газа из контейнера через вентиль тонкой регулировки. Газ дегазации из емкости, заполненной рассолом, дозируют путем добавления рассола в емкость с газом дегазации с помощью медицинского шприца. Принципиальная схема ввода газа дегазации в хроматограф представлена на рисунке 7.1.



1 – баллон с гелием; 2 – редуктор высокого давления; 3 – тройник; 4 – вентиль тонкой регулировки расхода газа; 5 – линия подачи гелия на хроматограф; 6 – линия подачи гелия на продувку дозирующей петли; 7 – газовый хроматограф; 8 – емкость с анализируемым газом и рассолом; 9 – шприц с рассолом; 10 – фильтр на линии выхода газа с продувки

Рисунок 7.1 - Принципиальная схема ввода газа дегазации в хроматограф

7.10.4.4 Газовые линии и краны должны быть обогреваемыми и иметь постоянную температуру, при которой не происходит конденсация тяжелых компонентов пробы. Во время ввода пробы газа контролируют время продувки и расход газа.

7.11 Выполнение измерений

7.11.1 Анализ стандартной смеси жидких углеводородов

7.11.1.1 Подготавливают хроматограф согласно 7.10.3 и 7.10.4. В хроматограф микрошприцом через испаритель вводят стандартную смесь жидких углеводородов. Смесь и шприц должны быть предварительно охлаждены (до 4 °С). Разделение компонентов пробы осуществляют на 100 м капиллярной колонке, регистрируют с помощью ПИД. Запись стандартной хроматограммы проводят при выбранных оптимальных условиях. Рекомендуемые условия анализа представлены в таблице А.7.1 (приложение А.7). Общий вид хроматограммы стандартной смеси представлен на рисунке В.7.1 (приложение В.7). Стандартная смесь служит для идентификации компонентов в анализируемом газе.

7.11.2 Анализ газов сепарации и газов дегазации с определением углеводородного состава

7.11.2.1 Определение углеводородных компонентов проводят на колонке с диметилполисилоксаном с регистрацией на ПИД.

После записи нулевой линии и продувки подводящих газовых линий и петель крана-дозатора не менее чем 20-кратным объемом анализируемого образца, пробоотборник с газом сепарации закрывают, выжидают 1-2 с, необходимые для выравнивания давления в петле крана-дозатора с атмосферным, и переключают кран-дозатор в положение «Анализ» для ввода анализируемой пробы в хроматограф.

По аналогичной процедуре проводят анализ проб газа дегазации, собранных в емкость с рассолом. Дозирование пробы газа дегазации осуществляют его вытеснением из емкости путем добавления в нее рассола с помощью шприца (рисунок 7.1). Примеры конфигураций хроматографической аналитической системы представлены на рисунке А.7.2 б) и на рисунке А.7.3 (приложение А.7).

7.11.2.2 Определение углеводородных и неуглеводородных компонентов в газе проводят за один анализ.

7.11.2.3 Для определения детального углеводородного компонентного состава ориентировочные условия анализа представлены в таблице А.7.1 (приложение А.7) (медленная температурная программа), для определения компонентно-фракционного состава - в таблице А.7.2 (приложение А.7) (ускоренная температурная программа).

Хроматограммы типового газа, полученные на колонке с диметилполисилоксаном по медленной и ускоренной температурной программе с регистрацией на ПИД представлены на рисунке Б.7.1 (приложение Б.7).

7.11.3 Анализ газов сепарации и газов дегазации с определением неуглеводородного состава

7.11.3.1 Определение неуглеводородных компонентов проводят с использованием насадочных колонок с регистрацией на ДТП. В зависимости от конфигурации аналитической хроматографической системы возможны два варианта анализа.

7.11.3.2 Вариант 1. Отбор пробы осуществляют одновременно два двухпозиционных 10-портовых крана-дозатора, соединенных между собой последовательно (рисунок А.7.2 (приложение А.7)). Каждый кран вводит дозу объемом 500 мкл с делением потока в хроматографические колонки. Характеристики колонок представлены в таблице 7.4.

Разделение компонентов C_1 , CO_2 , C_2 , C_3 , $i-C_4$, $n-C_4$, $i-C_5$, $n-C_5$, C_{6+} происходит в колонке Hayesep D, суммарный остаток C_{6+} и выше выдувается из колонки в неразделенном виде путем обратной продувки, то есть, за счет изменения направления движения газ-носителя в колонке. Регистрацию компонентов проводят на детекторе по теплопроводности ДТП-1.

Проба газа из второго крана-дозатора поступает в предколонку с фазой Tenax GR, предназначенной для сорбирования водяных паров, углекислого газа и углеводородов тяжелее пропана. Компоненты O_2 , N_2 , C_1 , C_2 разделяют на колонке с молекулярными ситами 5A (CaA). Компоненты регистрируют на детекторе ДТП-2. Пример хроматограмм приведен на рисунке 7.2.

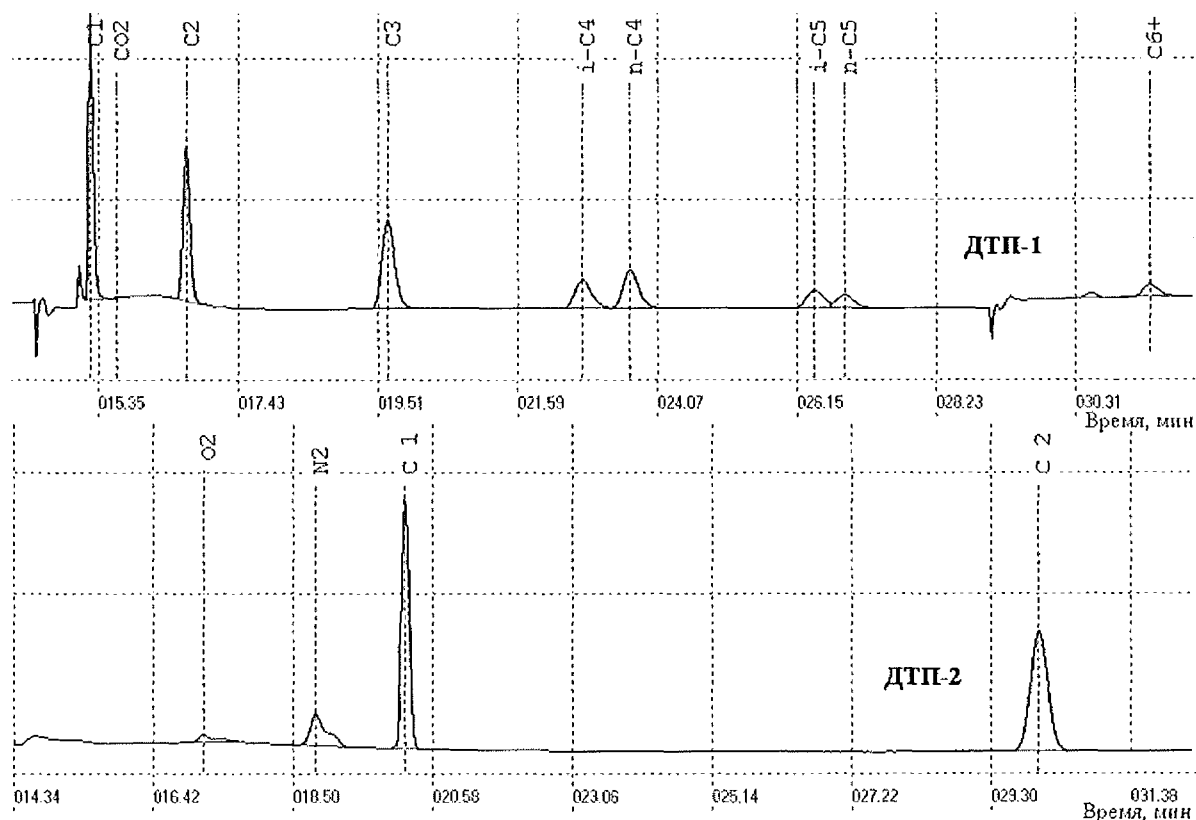


Рисунок 7.2 – Хроматограмма типового газа на колонке Hayesep (CO₂, C₁-C₆₊) и молекулярных ситах (O₂, N₂, C₁, C₂) с регистрацией на ДТП-1 и ДТП-2

7.11.3.3 Вариант 2. Пробу анализируемого газа вводят с делением потока двухпозиционным 10-портовым краном-дозатором в систему четырех последовательно соединенных колонок. Характеристики колонок представлены в таблице 7.5. Отличительной особенностью данной аналитической системы является наличие выносного термостата насадочных колонок.

7.11.3.4 В процессе анализа происходят запрограммированные автоматические переключения 6-портовых кранов-переклюателей с пневмоуправлением, позволяющие пропускать пробу через определенные колонки в разной очередности, достигая оптимального порядка детектирования разделенных компонентов на ДТП за максимально короткий промежуток времени. Наличие выносного термостата колонок и индивидуально подобранный режим переключения кранов позволяют проводить анализ за 15 мин. Пример хроматограммы приведен на рисунке 7.3.

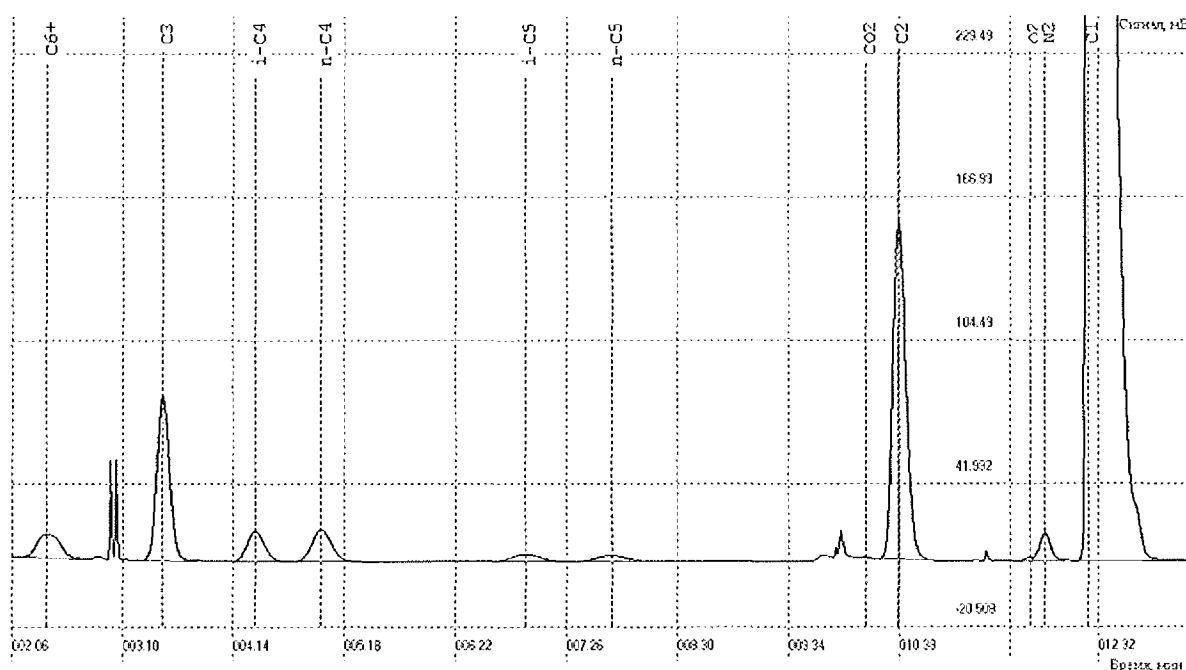


Рисунок 7.3 – Хроматограмма типового газа с использованием системы четырех насадочных колонок с регистрацией на ДТП

7.11.3.5 Выполняют два единичных измерения (два параллельных анализа) в условиях повторяемости (в течение короткого промежутка времени, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же оборудования).

7.11.3.6 Допускается использование других хроматографических систем для анализа газа, отвечающих техническим требованиям, предъявляемым к оборудованию, и метрологическим требованиям, предъявляемым к результатам анализа массовой доли компонентов газа сепарации и газов дегазации.

7.12 Обработка результатов измерений

7.12.1 Обработка результатов анализа стандартной смеси

По хроматограмме стандартной смеси определяют время удерживания, соответствующее времени регистрации максимума пиков индивидуальных углеводородов. Проводят идентификацию компонентов смеси путем расчета индексов Ковача и сопоставлением их значений с паспортом стандартной смеси. Описание подходов к идентификации веществ по данным удерживания изложено в приложении В.7.

Рассчитывают индекс удерживания Ковача, KRI, для каждого компонента смеси

$$KRI = 100 \cdot \left[\frac{\lg \tau_i - \lg \tau_n}{\lg \tau_{n+1} - \lg \tau_n} + n \right], \quad (7.2)$$

Рассчитанное значение KRI сопоставляют с индексами удерживания в паспорте смеси в соответствии с таблицей В.7.2 приложение В.7, таким образом, проводят идентификацию компонентов смеси.

Находят площади пиков индивидуальных компонентов смеси S_i .

Для каждого компонента смеси рассчитывают коэффициент чувствительности $k_i^{\text{чувствПВД}}$

$$k_i^{\text{чувствПВД}} = \frac{MM_i}{N_i}. \quad (7.3)$$

Определяют массовые доли компонентов стандартной смеси D_i %, методом внутренней нормализации, по формуле

$$D_i = \frac{100 \cdot S_i \cdot k_i^{\text{чувствПВД}}}{\sum_i (S_i \cdot k_i^{\text{чувствПВД}})}. \quad (7.4)$$

7.12.2 Обработка результатов анализа газов сепарации и газов дегазации

7.12.2.1 Обработка результатов анализ газа сепарации и газа дегазации в компонентной форме

По хроматограмме, записанной по медленной температурной программе (пример - рисунок Б.7.1 а) (приложение Б.7), определяют время удерживания, соответствующее времени регистрации максимума пиков индивидуальных углеводородов. Проводят идентификацию компонентов газа путем расчета индексов Ковача (формула (7.2) и сопоставлением их значений с паспортом стандартной смеси.

Находят площади пиков индивидуальных компонентов газа S_i .

Полезную площадь, соответствующую компонентам старше $n\text{-C}_{10}$, размечают на участки, соответствующие 10° -ным фракциям. При этом положение границ фракций по температуре кипения t_i определяют методом линейной интерполяции - по времени τ_i , мин, относительно времен элюирования τ_n и τ_{n+1} и температуре кипения t_n и t_{n+1} ближайших нормальных парафинов C_n и C_{n+1} , и вычисляют по формуле

$$\tau_i = \tau_n + (\tau_{n+1} - \tau_n) \cdot \frac{(t_i - t_n)}{(t_{n+1} - t_n)}. \quad (7.5)$$

На основании размеченных площадей пиков компонентов и фракций S_i и коэффициентов чувствительности ПВД $k_i^{\text{чувствПВД}}$ определяют массовую долю компонентов и фракций D_i %, в составе газа методом внутренней нормализации

$$D_i = 100 \cdot \frac{S_i \cdot k_i^{\text{чувствПВД}}}{\sum_i (S_i \cdot k_i^{\text{чувствПВД}})}. \quad (7.6)$$

Пример представления результатов хроматографического анализа типового газа с применением ПИД по медленной температурной программе на 100 м колонке представлен в таблице Г.7.1 (приложение Г.7).

7.12.2.2 Обработка результатов анализа газа сепарации и газа дегазации в компонентно-фракционной форме

По хроматограмме (пример - рисунок Б.7.1 б) (приложение Б.7), записанной по ускоренной температурной программе, идентифицируют пики в диапазоне от C_1 до $n-C_5$. Определяют площадь пиков индивидуальных компонентов $C_1 - n-C_5$.

Полезную площадь, соответствующую компонентам старше $n-C_5$, размечают сразу на участки, соответствующие узким 10° -ным фракциям без индивидуальной идентификации углеводородов. Для разметки площади в интервале от $n-C_5$ до $n-C_{10}$ необходимо предварительно провести анализ газа по медленной температурной программе. Разметку хроматограммы на фракции проводят путем сопоставления характерных пиков компонентов на хроматограммах по медленной и ускоренной температурной программам и соотнесения их по температурным интервалам. Данная процедура проводится однократно, составляют атласы проб газа сепарации и газа дегазации, которые используют в последующих анализах для проведения разметки площади свыше C_5 на фракции.

Для каждого компонента рассчитывают коэффициент чувствительности $k_i^{\text{чувств. ПИД}}$ по формуле (7.3). Свойства компонентов и фракций, необходимые для расчета коэффициента чувствительности, представлены в таблице В.7.3 (приложение В.7).

Методом внутренней нормализации определяют массовую долю компонентов газа D_i , %, по формуле (7.4).

7.12.2.3 Обработка результатов анализ газа сепарации и газа дегазации с определением неуглеводородных компонентов на насадочных колонках с ДТП

Определение массовой доли компонентов N_2 , CO_2 , O_2 , C_1-C_5 , C_{6+} (обратная продувка с регистрацией пика C_{6+}) на ДТП

При конфигурации аналитической системы по варианту 1 (п.7.11.3.2)

1 Сшивка результатов двух ДТП.

При определении массовой доли компонентов с применением двух ДТП согласно 7.11.3.2, проводят процедуру объединения результатов анализа, полученных на колонке с молекулярными ситами (N_2 , O_2), с результатами, полученными на колонке Hayesep (CO_2 , C_1-C_5). Компонентами сшивки выступают компоненты, детектируемые с обеих колонок –

C₁, C₂. Из отношения площадей этих компонентов находят суммарный поправочный коэффициент, на который умножают площади углеводородных компонентов N₂, O₂, регистрируемые на колонке с молекулярными ситами. Пример расчета представлен в таблице 7.6.

Таблица 7.6 -- Пример расчета по объединению результатов анализа двух ДТП.

Компоненты	$S_i^{(ДТП-1)}$ Hayesep	$S_i^{(ДТП-2)}$ Мол.сита	$\beta_i = \frac{S_i^{(ДТП-1)}}{S_i^{(ДТП-2)}}$	$\beta_{\text{среднее}}$	$S_i^{(ДТП-2)} \cdot \beta_{\text{среднее}}$ (для O ₂ и N ₂)
CO ₂	0,2462	-	-	-	0,2462
O ₂	-	0,0219	-	1,02	0,0223
N ₂	-	0,059	-		0,0602
C ₁	10,3344	10,1777	1,02		10,3344
C ₂	11,8817	11,6232	1,02		11,8817
C ₃	21,9325	-	-	-	21,9325
i-C ₄	9,3173	-	-	-	9,3173
C ₄	12,6657	-	-	-	12,6657
i-C ₅	4,1204	-	-	-	4,1204
C ₅	3,9199	-	-	-	3,9199

2 Определение коэффициентов чувствительности ДТП

Определяют коэффициент чувствительности ДТП к каждому отдельному компоненту $k_i^{\text{чувств.ДТП}}$. Коэффициент чувствительности ДТП зависит от конкретных условий анализа и конкретной конструкции ДТП, поэтому для каждой аналитической хроматографической системы необходимо установление собственных коэффициентов чувствительности ДТП к анализируемым компонентам. Установление коэффициентов чувствительности ДТП производится в соответствии с приложением Д.7. Коэффициенты чувствительности ДТП к углеводородным компонентам используют из ГОСТ 14920.

3 Расчет состава газа сепарации и газа дегазации на ДТП

На основании размеченных площадей пиков компонентов S_i и коэффициентов чувствительности ДТП $k_i^{\text{чувств.ДТП}}$ определяют массовую долю компонентов $D_i^{\text{ДТП}}$, %, в составе газа методом внутренней нормализации

$$D_i^{\text{ДТП}} = 100 \cdot \frac{S_i \cdot k_i^{\text{чувств.ДТП}}}{\sum_i (S_i \cdot k_i^{\text{чувств.ДТП}})} \quad (7.7)$$

При конфигурации аналитической хроматографической системы по варианту 2 (п.7.11.3.3)

Определение массовой доли компонентов N_2 , CO_2 , O_2 , C_1 - C_5 , C_{6+} проводят в соответствии с 7.12.2.3 (пункты 2 и 3).

Коррекция состава анализируемого газа с учетом состава воздуха

Наличие в пробе газа кислорода свидетельствует о том, что во время манипуляций с пробой газа в нее попал воздух.

Состав воздуха определяют несколькими анализами проб воздуха, за результат берут средние значения массовых долей N_2 , O_2 и CO_2 , при этом их сумма равна 100 %

$$d_{N_2} + d_{O_2} + d_{CO_2} = 100, \quad (7.8)$$

где d_{N_2} – массовая доля азота в воздухе, %;

d_{O_2} – массовая доля кислорода в воздухе, %;

d_{CO_2} – массовая доля углекислого газа в воздухе, %.

Процедуру «вычитания воздуха» проводят в следующей последовательности:

- предполагают, что весь кислород попал в пробу из воздуха, поэтому его массовая доля обнуляется;

- из массовой доли азота в проанализированном газе вычитают массовую долю азота, соответствующую количеству кислорода

$$D_{N_2} = D_{N_2} - D_{O_2} \cdot \frac{d_{N_2}}{d_{O_2}}, \quad (7.9)$$

где D_{N_2} – массовая доля азота в пробе, %;

D_{O_2} – массовая доля кислорода в пробе, %.

- из массовой доли углекислого газа вычитают массовую долю углекислого газа, соответствующую количеству кислорода

$$D_{CO_2} = D_{CO_2} - D_{O_2} \cdot \frac{d_{CO_2}}{d_{O_2}}, \quad (7.10)$$

где D_{CO_2} – массовая доля углекислого газа в пробе.

Для удобства проведения расчетов можно применять другую формулу

$$D_{CO_2} = D_{CO_2} - \frac{D_{O_2}}{d_{O_2}/d_{CO_2}}, \quad (7.11)$$

¹⁾ На основании анализа компонентного состава воздуха установлено, что соотношение $d_{N_2} / d_{O_2} = 3,104$.

²⁾ На основании анализа компонентного состава воздуха установлено, что соотношение $d_{O_2} / d_{CO_2} = 108,48$.

Возможна ситуация, когда D_{CO_2} приобретает небольшое (в пределах границ относительной погрешности МВИ) отрицательное значение. Это обусловлено низким содержанием CO_2 в пробах газа и, как следствие, большой погрешностью определения его массовой доли. В таких случаях D_{CO_2} считают равной нулю.

Массовую долю воздуха в пробе $D_{(воздух)}$, %, вычисляют по формуле

$$D_{(воздух)} = D_{O_2} \cdot \left(\frac{d_{N_2}}{d_{O_2}} + \frac{d_{O_2}}{d_{O_2}} + \frac{d_{CO_2}}{d_{O_2}} \right). \quad (7.12)$$

При содержании воздуха в пробе $\geq 2\%$ происходит искажение компонентного состава газа дегазации и газа сепарации, результат определения полного состава газа с неуглеводородными и углеводородными компонентами является недостоверным. В этом случае достоверным считают только углеводородный состав, определенный с применением ПИД.

После вычета из пробы газа воздуха, массовые доли компонентов нормируют на 100 %.

Пример представления результатов анализа типового газа с применением насадочных колонок и ДТП приведен в таблице Г.7.2 (приложение Г.7).

Операция коррекции не требуется, если известно, что в пробе присутствует кислород. Примером такого газа может являться рабочая эталонная газовая смесь с известным содержанием кислорода (с аттестованным значением мольной или массовой доли кислорода). Результаты анализа признают удовлетворительными, если при манипуляциях с пробой газа гарантировано отсутствие возможности попадания воздуха в систему подачи пробы в хроматограф и погрешность результатов анализа не превышает значения, установленного в МВИ.

Определение массовой доли компонентов N_2 , CO_2 , O_2 , C_1-C_5 , без регистрации пика C_{6+} на ДТП

При конфигурации хроматографической аналитической системы по варианту 1 без регистрации пика C_{6+} , массовые доли N_2 , CO_2 , O_2 , C_1-C_5 определяют в соответствии с 7.12.2.3, массовую долю C_{6+} на ДТП рассчитывают исходя из соотношения массовых долей C_1-C_5 и C_{6+} , полученных на ПИД

$$D_{C_{6+}}^{ДТП} = D_{C_1-C_5}^{ДТП} \cdot \frac{D_{C_{6+}}^{ПИД}}{D_{C_1-C_5}^{ПИД}}. \quad (7.13)$$

Для расчета итогового состава газа сепарации и газа дегазации с ДТП массовую долю каждого компонента N_2 , CO_2 , O_2 , C_1-C_5 и C_{6+} умножают на 100 % и делят на сумму массовых долей этих же компонентов $(D_i^{ДТП} + D_{C_{6+}}^{ДТП})$.

Математическое объединение (сшивки) результатов с ПИД и ДТП в единый состав исследуемого газа

Вычисляют приведенные массовые доли компонентов сшивки (нормированные на 100) как по ПИД, так и по ДТП

$$d_i = \frac{100 \cdot D_i}{\sum_{i=C_1}^{n-C_5} D_i} \quad (7.14)$$

Для компонентов сшивки вычисляют коэффициенты сшивки

$$\beta_i = \frac{d_i^{pid}}{d_i^{dtp}} \quad (7.15)$$

Выбор компонентов сшивки в группу осуществляют путем отсева компонентов с наиболее отличающимися от среднего значениями коэффициента сшивки. Итоговым коэффициентом сшивки считают усредненное по группе значение коэффициентов сшивки

$$\beta = \overline{\beta_i} \quad (7.16)$$

За основу для объединенного результата принимают массовые доли углеводородов и фракций, определенные с применением капиллярной колонки и ПИД в соответствии с 7.12.2.1 и 7.12.2.2 настоящей МВИ.

Массовые доли неуглеводородных компонентов (N_2 , CO_2), полученные с ДТП, корректируют путем умножения на итоговый коэффициент сшивки и прибавляют к массовым долям углеводородных компонентов и фракций, полученных на ПИД.

При этом сумма массовых долей углеводородной части, полученной на ПИД, и скорректированной неуглеводородной части из N_2 и CO_2 становится больше 100 %. Поэтому после произведенных вычислений массовые доли компонентов нормируются на 100 %.

Пример сшивки результатов анализа типового газа, полученных с применением ПИД и ДТП, приведен в таблице Г.7.3 (приложение Г.7).

При определении углеводородного состава с применением ДТП в форме $C_1 - C_5$, без количественного определения C_{6+} , допускается проводить сшивку на основе приведенных площадей компонентов по аналогичной схеме.

7.12.3 Расчет физико-химических параметров исследуемого газа

Молекулярную массу исследуемого газа ММ, г/моль, рассчитывают по формуле

$$MM = \frac{100}{\sum_i (D_i / MM_i)} \quad (7.17)$$

Сжимаемость исследуемого газа Z^{CT} при стандартных условиях

$$Z^{CT} = \frac{1}{\exp(\exp(1,9437 \cdot \ln(MM) - 11,43))} \quad (7.18)$$

Плотность исследуемого газа ρ_{CT} , г/см³, при стандартных условиях

$$\rho^{CT} = \frac{101,325 \cdot MM}{Z^{CT} \cdot 8,31441 \cdot 293,15} \quad (7.19)$$

7.13 Оформление результатов измерений

В итоговом протоколе указывают тип исследованной пробы, дату и место ее отбора.

Результаты измерений и расчетов представляют в одной или нескольких формах, в зависимости от характера проведенных расчетов и необходимой полноты полученных данных.

Независимо от этого, в результирующем протоколе указывают количество измерений, использованных для расчета.

Результат определения массовой доли компонентов и фракций в исследуемом газе представляют с точностью до четвертого знака после запятой.

Рассчитанное значение молекулярной массы, сжимаемости и плотности исследуемого газа представляют с точностью в четыре значащие цифры.

Пример представления результатов приведен в таблице Г.7.4 (приложение Г.7).

7.14 Внутрिलाбораторный контроль качества результатов анализа

7.14.1 Контроль приемлемости результатов единичных измерений, полученных в условиях повторяемости

За результат измерений массовой доли компонента (фракции) X , %, принимают среднее арифметическое значение результатов двух единичных измерений, полученных в условиях повторяемости (параллельные измерения), если выполняется условие приемлемости

$$\frac{(X_{\max} - X_{\min})}{\bar{X}} \cdot 100 \leq r, \quad (7.20)$$

где r - предел повторяемости, % (расхождение между наибольшим и наименьшим из n результатов параллельных измерений ($n=2$), отнесенное к среднееарифметическому значению результатов параллельных измерений X_1 и X_2), приведен в таблице 7.7;

X_{max} - максимальное значение результата единичного измерения массовой доли компонента (фракции) из двух результатов параллельных измерений, % массовый;

X_{min} - минимальное значение результата единичного измерения массовой доли компонента (фракции) из двух результатов параллельных измерений, % массовый;

$\bar{X}$ - среднearифметическое значение результатов параллельных измерений, % массовый

$$X = \frac{(X_1 + X_2)}{2} \quad (7.21)$$

Если условие приемлемости (7.21) не выполнилось, необходимо получить еще два дополнительных результата единичных измерений в условиях повторяемости и провести контроль приемлемости четырех результатов единичных измерений согласно МИ 2881-2004 (см. 5.4) [10].

Таблица 7.7 - Наименование компонента (фракции), диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности $P=0,95$.

Наименование компонента (фракции), диапазон измерений, % (массовая доля)	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Азот от 0,05 до 5,00 вкл.	14	28
Диоксид углерода от 0,05 до 5,00 вкл.	28	42
Кислород от 0,05 до 5,00 вкл.	14	28
Метан от 0,005 до 0,100 вкл. св. 0,10 до 10,00 вкл. св. 10,00 до 40,00 вкл. св. 40,00 до 99,97 вкл.	17 6 2,2 0,5	33 17 6 1,1
Этан от 0,005 до 0,050 вкл. св. 0,050 до 0,500 вкл. св. 0,50 до 5,00 вкл. св. 5,00 до 98,00 вкл.	28 17 8 6	42 33 17 11
Пропан от 0,005 до 0,050 вкл. св. 0,050 до 0,500 вкл. св. 0,50 до 5,00 вкл. св. 5,00 до 98,00 вкл.	28 14 6 3	42 28 11 6
Изобутан от 0,005 до 0,050 вкл. св. 0,050 до 0,500 вкл. св. 0,50 до 5,00 вкл. св. 5,00 до 50,00 вкл.	28 14 6 3	42 28 11 6
Бутан от 0,005 до 0,050 вкл. св. 0,050 до 0,500 вкл. св. 0,50 до 5,00 вкл. св. 5,00 до 50,00 вкл.	28 14 6 3	42 28 11 6

Продолжение таблицы 7.7

Наименование компонента (фракции), диапазон измерений, % (массовая доля)	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
<u>Изонентан</u>		
от 0,005 до 0,050 вкл.	28	42
св. 0,050 до 0,500 вкл.	14	28
св. 0,50 до 5,00 вкл.	6	11
св. 5,00 до 30,00 вкл.	3	6
<u>Пентан</u>		
от 0,005 до 0,050 вкл.	28	42
св. 0,050 до 0,500 вкл.	14	28
св. 0,50 до 5,00 вкл.	6	11
св. 5,00 до 30,00 вкл.	3	6
<u>F 45 – 60</u>		
от 0,005 до 0,050 вкл.	44	55
св. 0,050 до 0,500 вкл.	11	22
св. 0,50 до 2,50 вкл.	6	11
<u>F 60 – 70</u>		
от 0,005 до 0,050 вкл.	44	55
св. 0,050 до 0,500 вкл.	11	22
св. 0,50 до 3,00 вкл.	6	11
<u>F 70 – 80</u>		
от 0,005 до 0,050 вкл.	44	55
св. 0,05 до 1,50 вкл.	11	22
<u>F 80 – 90</u>		
от 0,005 до 0,050 вкл.	44	55
св. 0,05 до 1,50 вкл.	11	22
<u>F 90 – 100</u>		
от 0,005 до 0,050 вкл.	44	55
св. 0,05 до 1,50 вкл.	11	22
<u>F 100 – 110</u>		
от 0,005 до 0,050 вкл.	44	55
св. 0,05 до 1,50 вкл.	11	22
<u>F 110 – 120</u>		
от 0,005 до 0,050 вкл.	44	55
св. 0,05 до 1,50 вкл.	17	28
<u>F 120 – 130</u>		
от 0,005 до 0,050 вкл.	44	55
св. 0,05 до 1,50 вкл.	22	33
<u>F 130 – 140</u>		
от 0,005 до 0,050 вкл.	44	55
св. 0,05 до 1,50 вкл.	22	33
<u>F 140 – 150</u>		
от 0,005 до 1,50 вкл.	44	55
<u>F 150 – 160</u>		
от 0,005 до 1,50 вкл.	44	55
<u>F 160 – 170</u>		
от 0,005 до 1,50 вкл.	44	55
<u>F 170 – 180</u>		
от 0,005 до 1,50 вкл.	44	55
<u>F 180 – 190</u>		
от 0,005 до 1,50 вкл.	44	55
<u>F 190 – 200</u>		
от 0,005 до 1,50 вкл.	44	55
<u>F 200 – 210</u>		
от 0,005 до 1,50 вкл.	44	55
<u>F 210 – 220</u>		
от 0,005 до 1,50 вкл.	44	55

Окончание таблицы 7.7

Наименование компонента (фракции), диапазон измерений, % (массовая доля)	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
F 220 – 230 от 0,005 до 1,50 вкл.	44	55

7.14.2 Оценка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 7.7.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5) и МИ 2881-2004 [10].

Результаты измерений массовой доли определяемого компонента (фракции) в объекте анализа представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \quad (7.22)$$

где $\bar{X}$ - среднее арифметическое результатов n определений, признанных приемлемыми в соответствии с 7.14.1, % массовый;

Δ - характеристика погрешности измерений, %.

Значение Δ рассчитывается по формуле

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot \bar{X}, \quad (7.23)$$

где δ - границы относительной погрешности методики, соответствующее значению результата измерения $\bar{X}$ при $P=0,95$ % (таблица 7.1).

При условии $\Delta_{\text{лаб}} < \Delta$, результат измерений допустимо представлять в виде

$$X \pm \Delta_{\text{лаб}}, \%, \quad (7.24)$$

где $\Delta_{\text{лаб}}$ - значение показателя точности измерений массовой доли компонента (фракции) в объекте анализа (доверительные границы абсолютной погрешности измерений), установленное при реализации настоящего метода в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

При необходимости в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (см. 5.2) для результата измерения $\bar{X}$ указывают количество параллельных определений и способ

установления результатов измерений. Вместо характеристики погрешности измерений Δ для представления результатов измерений массовой доли определяемого компонента (фракции) аналогично можно использовать расширенную неопределенность U при $k=2$.

7.14.3 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль исполнителем процедуры измерений (на основе оценки внутрилабораторной прецизионности погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений на основе оценки внутрилабораторной прецизионности

Образцами для контроля (далее – ОК) служат рабочие пробы контролируемого по методике объекта. Получают и сравнивают два результата измерений. Первичным (X_1) является результат измерений массовой доли компонента (фракции), полученный в соответствии с МВИ. Контрольным (X_2) является результат измерений массовой доли компонента (фракции) этой же пробы, переданный на повторный анализ в шифрованном виде и полученный в соответствии с МВИ в условиях внутрилабораторной прецизионности.

Рассчитывают результат контрольной процедуры K_k по формуле

$$K_k = |X_1 - X_2|. \quad (7.25)$$

Рассчитывают норматив контроля K по формуле

$$K = \frac{R_r}{100} \cdot \left(\frac{X_1 + X_2}{2} \right), \quad (7.26)$$

где R_r – относительное значение предела внутрилабораторной прецизионности.

Допустимо предел внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения

$$R_r = 0,84R, \quad (7.27)$$

где R – относительное значение предела воспроизводимости (таблица 7.7) с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_k \leq K. \quad (7.28)$$

При невыполнении условия (7.29) эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с применением образцов для контроля (ОК)

В качестве ОК используют ГСО состава природного газа – поверочные газовые смеси, либо рабочие эталонные газовые смеси с аттестованной характеристикой – массовой долей компонентов (фракций).

Погрешность аттестованного значения массовой доли компонента (фракции) в ОК должна быть в 3 раза меньше приписанной характеристики погрешности данной МВИ для данного компонента (фракции).

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле

$$K_k = |D - D_{OK}|, \quad (7.29)$$

где D – массовая доля определяемого компонента (фракции) в образце контроля, измеренная в соответствии с процедурой данной МВИ;

D_{OK} – массовая доля определяемого компонента (фракции) в образце контроля, указанная в сопроводительной документации (паспорте) на ГСО.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_{\gamma}, \quad (7.30)$$

где Δ_{γ} – абсолютное значение характеристики погрешности результатов измерений, рассчитанное по формуле

$$\Delta_{\gamma} = 0,01 \cdot \delta_{\gamma} \cdot D_{OK}, \quad (7.31)$$

где δ_{γ} – относительное значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации настоящей методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения

$$\delta_{\gamma} = 0,84\delta \quad (7.32)$$

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия

$$K_k \leq K. \quad (7.33)$$

При невыполнении данного условия эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Периодичность контроля процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Приложение А.7

(рекомендуемое)

Условия выполнения хроматографических измерений

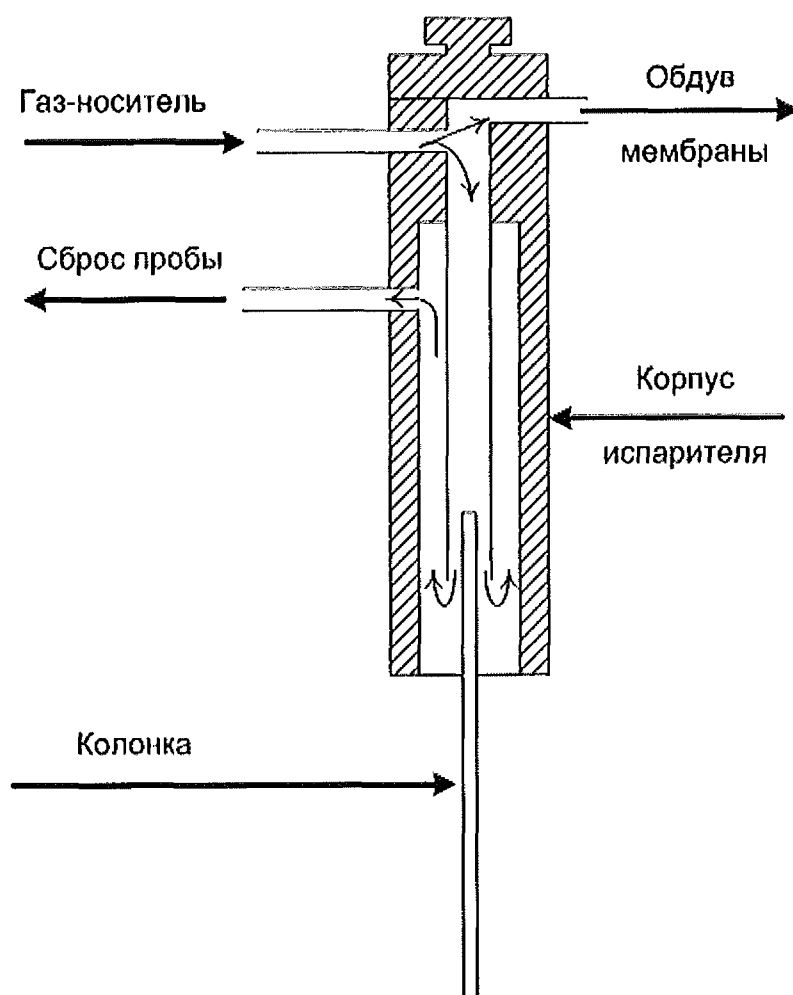
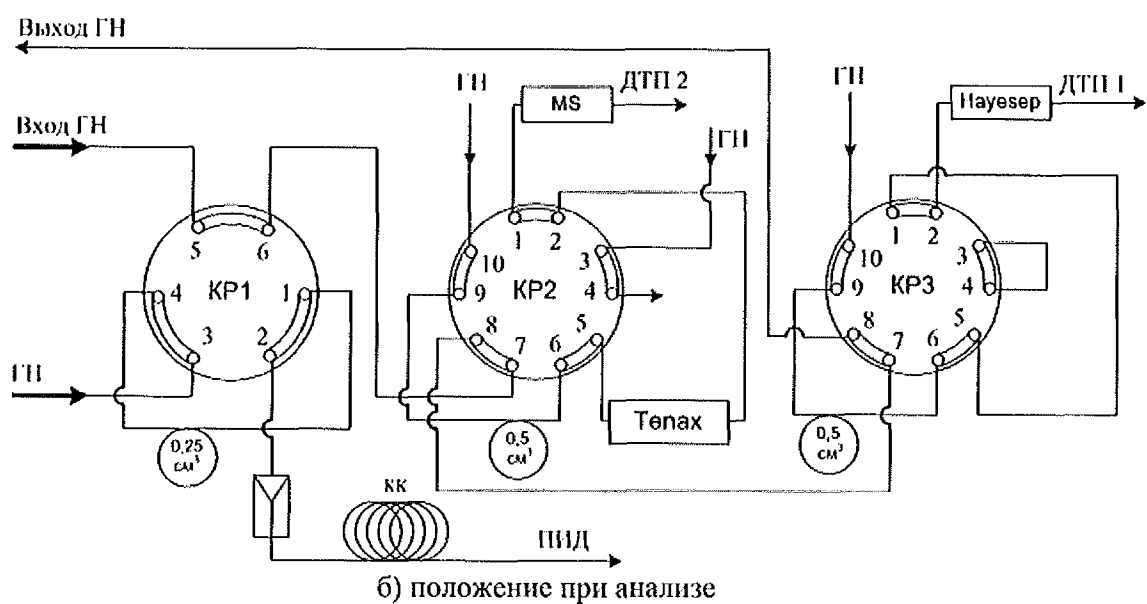
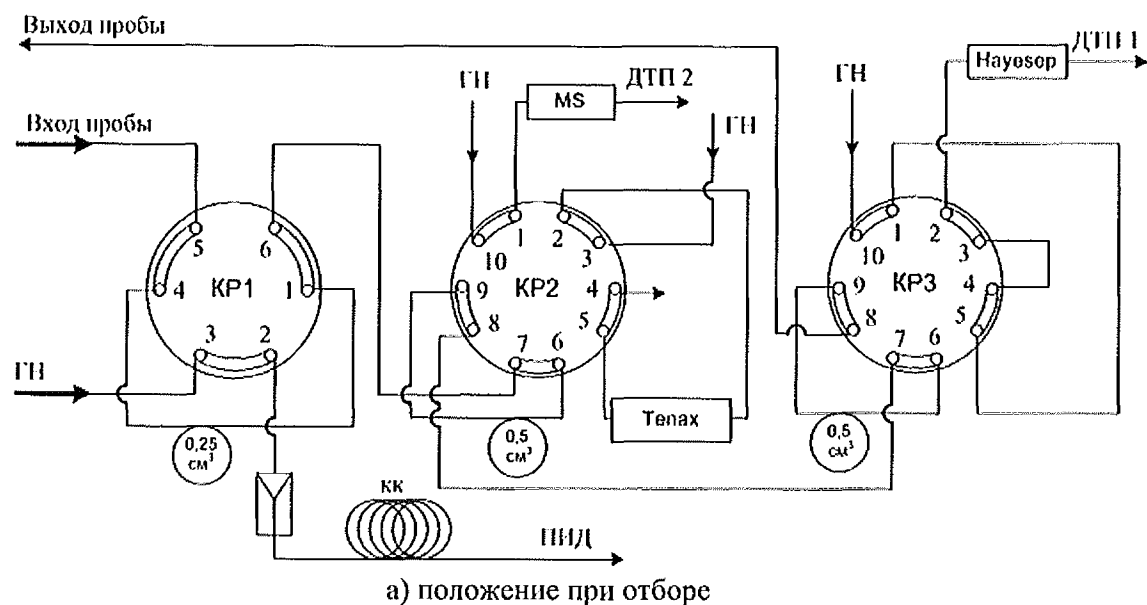
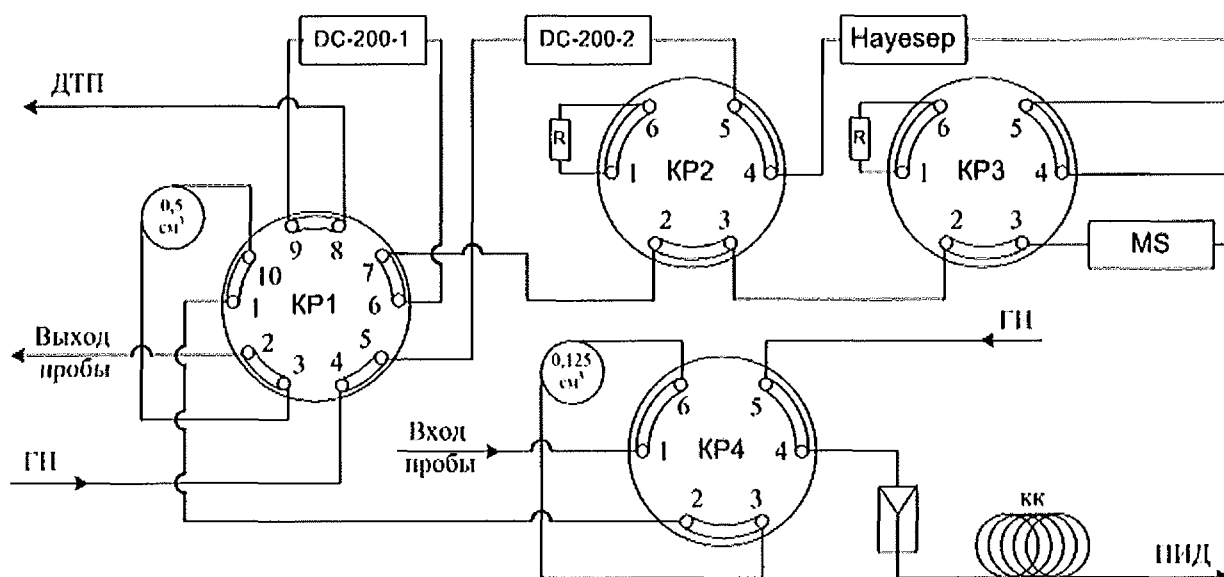


Рисунок А.7.1 - Принципиальная схема испарителя



ГН - газ-носитель; КК - колонка капиллярная; Hayesep - колонка насадочная с фазой Hayesep;
 MS - колонка насадочная с фазой MS; Tenaх - колонка насадочная с фазой Tenaх;
 KP1 - кран регулировочный шестиходовой; KP2 - кран регулировочный десятиходовой;
 KP3 - кран регулировочный десятиходовой

Рисунок А.7.2 - Конфигурация кранов-дозаторов, хроматограф Кристалл 5000.2



ГН - газ-носитель; КК - колонка капиллярная; Hayesep - колонка насадочная с фазой Hayesep;
 DC-200-1 - колонка насадочная с фазой DC-200; DC-200-2 - колонка насадочная с фазой DC-200;
 MS - колонка насадочная с фазой MS; KP1 - кран регулировочный десятиходовой;
 KP2 - кран регулировочный шестиходовой; KP3 - кран регулировочный шестиходовой;
 KP4 - кран регулировочный шестиходовой; R - регуляторы сопротивления

Рисунок А.7.3 - Конфигурация кранов-дозаторов, положение при отборе, хроматограф Clarus 500 (Arnel)

Таблица А.7.1 - Условия анализа (компонентный состав)

Хроматограф		Кристалл 5000.1	
Производитель и модель		СКБ «Хроматэк»	
Анализируемый флюид		газ	жидкость
Ввод пробы		газовый шприц, 25 мкл, Hamilton	микрошприц, 1,0 мкл, Hamilton
Объем вводимой пробы, мкл		25,0	0,3
Деление пробы (потока)		1:50	
Газ-носитель		гелий	
Испаритель (температура, °C)		290	
Расходы газа-носителя, чистота, %		99,99	
	система очистки	печь для дожига УВ + цеолиты	
	расход по колонке, мл/мин	2	
	давление на входе в колонку, кПа	320	
Колонка, тип		капиллярная	
	производитель	Supelco	
	длина, м	100	
	толщина слоя фазы, мкм	0,5	
	внутренний диаметр, мм	0,25	
	фаза	диметилполисилоксан	
Температурная программа термостата колонок		20 мин 35°C=const, 1°C/мин до 60°C, 15 мин 60°C=const, 2°C/мин до 128°C, 25°C/мин до 280°C 280°C=const	
Детектор, тип		ПИД	
	предел детектирования по пропану	$3 \cdot 10^{-12}$ г/с	
	температура, °C	300	
Вспомогательные газы		воздух	водород
Чистота, %		чистый от УВ	99,99
	система очистки	печь для дожига УВ + цеолиты	цеолиты
	расход, мл/мин	200	20

Таблица А.7.2 - Условия анализа (компонентно-фракционный состав)

Хроматограф	Clarus 500 (Arnel)		Кристалл 5000.2			
Производитель и модель	Perken Elmer		СКБ «Хроматэк»			
Анализируемый флюид	газ		газ			
Ввод пробы	кран-дозатор		кран-дозатор			
Температура крана-дозатора, трубопровода, °С	110*	110*	90	90	90	
Объем вводимой пробы, см³	0,250	0,500	0,250	0,500	0,500	
Деление пробы (потока)	1:25	-	1:100	-		
Газ-носитель	гелий		гелий			
Испаритель (температура, °С)	270	-	300	-	-	
Предколонка	-	-	-	-	-	
материал	-	-	-	-	нерж. сталь	
фаза	-	-	-	-	Tenax GR	
длина, м	-	-	-	-	0,5	
внутренний диаметр, мм	-	-	-	-	3	
Расходы газа-носителя, чистота, %	99,99		99,99			
расход по колонке, мл/мин	2	30	2	30	30	
давление на входе в колонку, кПа	300	-	300	-		
Колонка, тип	капиллярная	насадочная	капиллярная	насадочная	насадочная	
производитель	PerkenElmer	PerkenElmer	Supelco	СКБ «Хроматэк»		
длина, м	100	система 4-х последовательно соединенных колонок (DC-200, DC-200, Hayesep, мол. сита)	100	3	3	
толщина слоя фазы, мкм	0,5		0,5	-	-	
размер частиц, меш	-		-	80/100	80/100	
внутренний диаметр, мм	0,25		0,25	2	3	
фаза	диметилполисилоксан		диметилполисилоксан	Hayesep D	мол. сита	
Температурная программа термостата колонок	12 мин 35 °С = const, 10 °С/мин до 240 °С, 4 °С/мин до 260 °С, 260 °С = const	110 °С = const*	12 мин 40 °С = const, 10°С/мин до 240 °С, 4°С/мин до 260 °С, 260 °С = const			
Детектор, тип	ПИД		ПИД		ДТП-1	ДТП-2
температура, °С	280		310		200	200
Вспомогательные газы	воздух	водород	сжатый воздух		воздух	водород
Чистота, %	чистый от УВ	99,99	-		чистый от УВ	99,99
система очистки	фильтры Perken Elmer		-		печь для дожига УВ воздуха + цеолиты	цеолиты
расход, мл/мин	450	45	-		200	20
* Фактическая рабочая температура, нагревающий элемент выносного термостата нагрет до 155 °С.						

* Фактическая рабочая температура, нагревающий элемент выносного термостата нагрет до 155 °C.

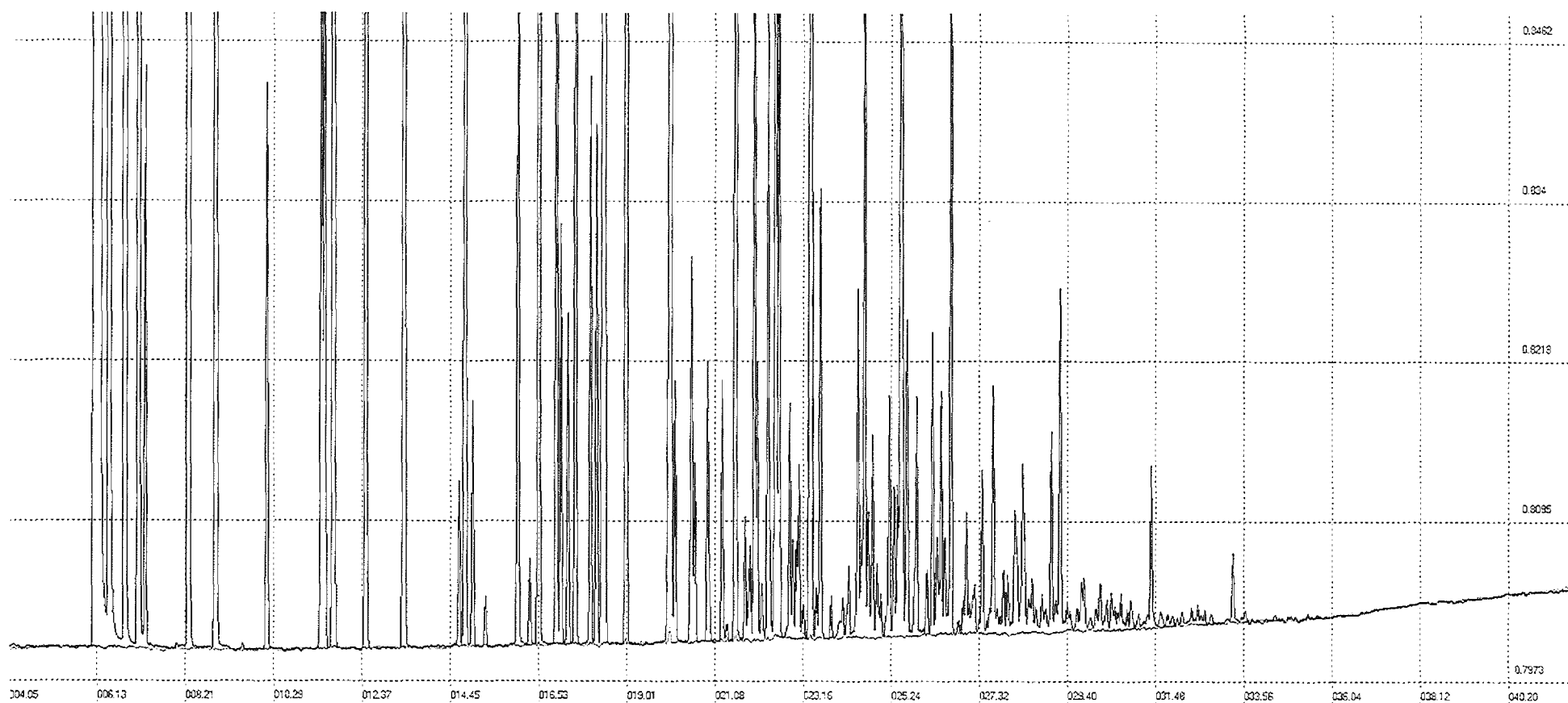


Рисунок А.7.4 - Вид хроматограммы пробы газа в сопоставлении с нулевой линией

Приложение Б.7

(рекомендуемое)

Типовые хроматограммы

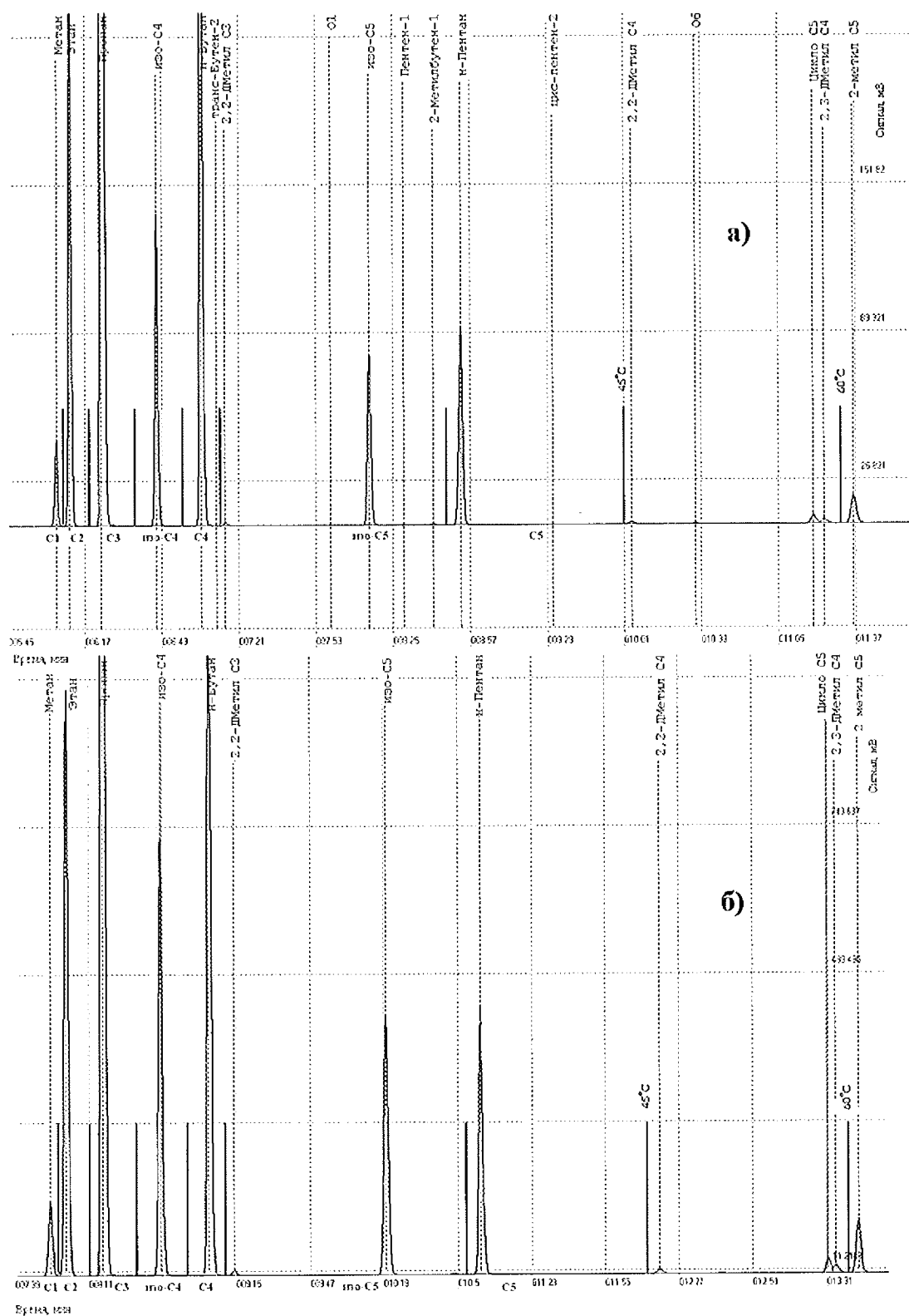


Рисунок Б.7.1, лист 1 - Хроматограммы типового газа,
полученные при разных температурных программах
а) медленная температурная программа,
б) ускоренная температурная программа

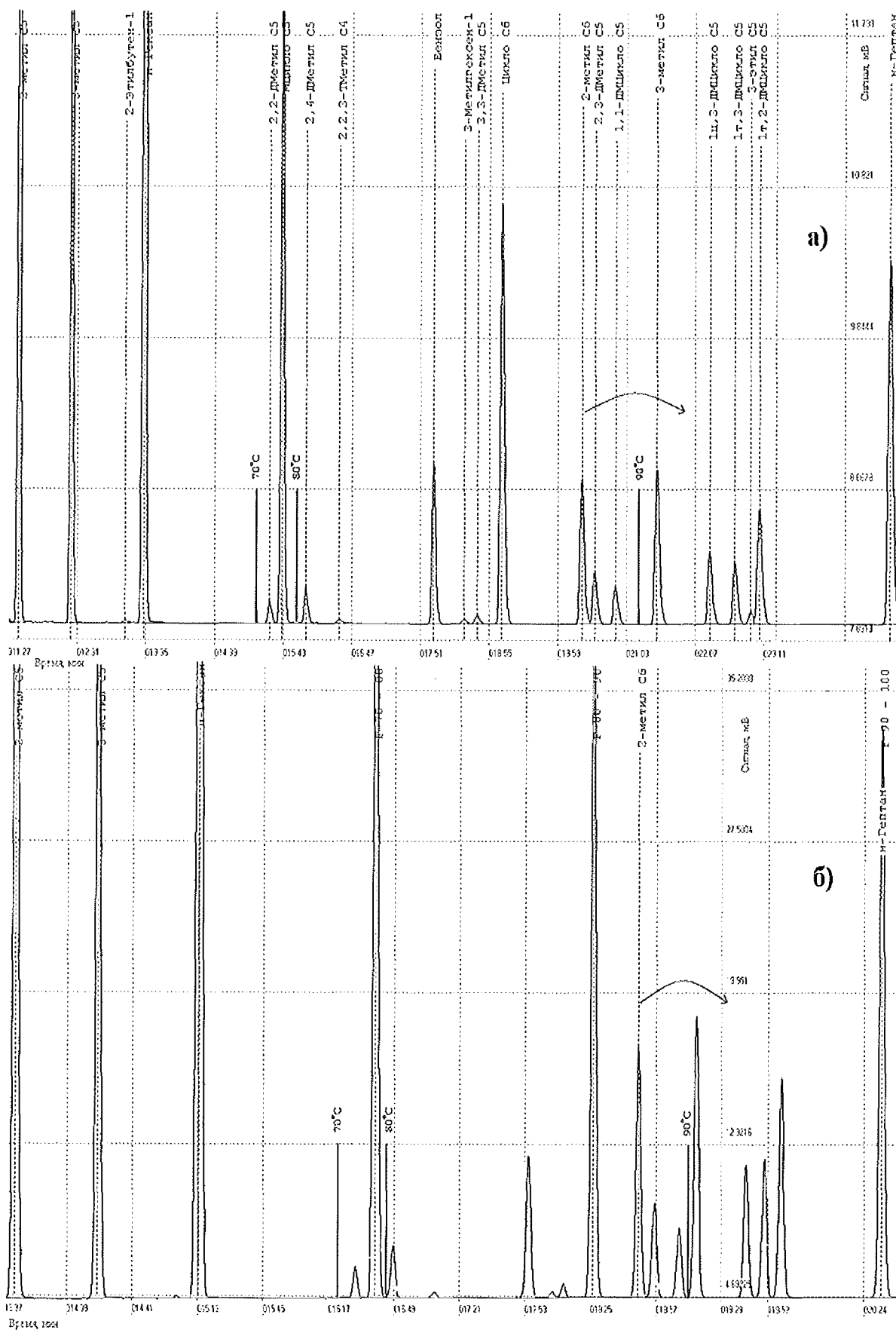


Рисунок Б.7.1, лист 2

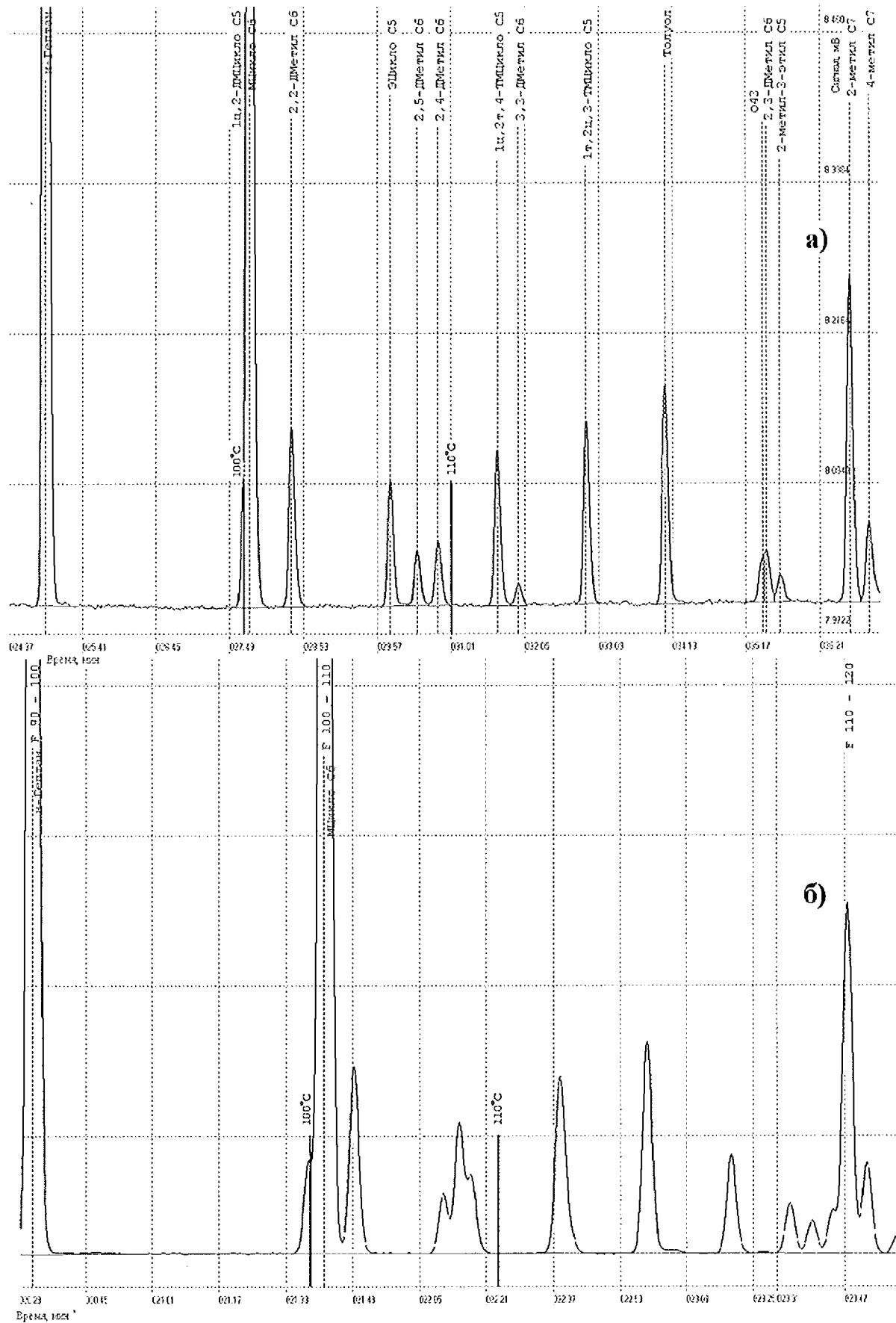


Рисунок Б.7.1, лист 3

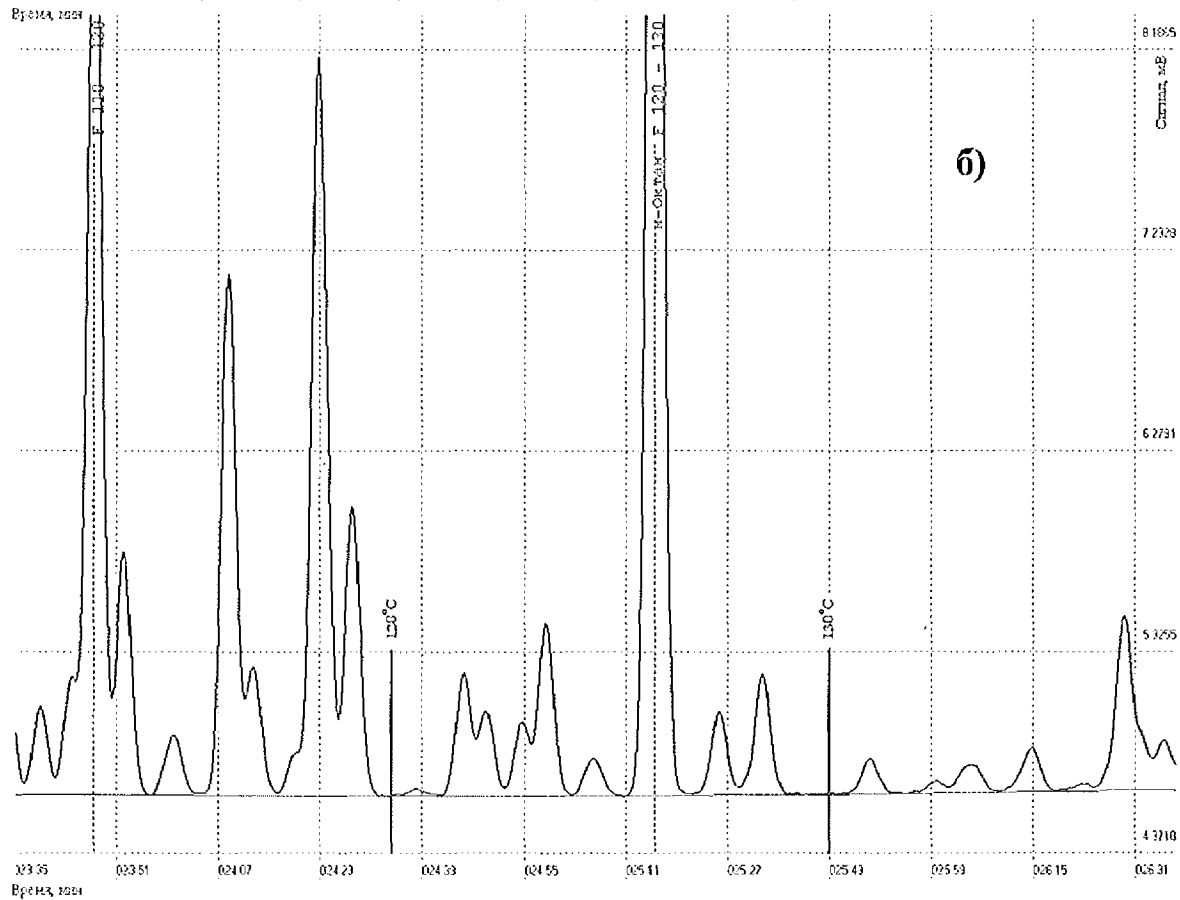
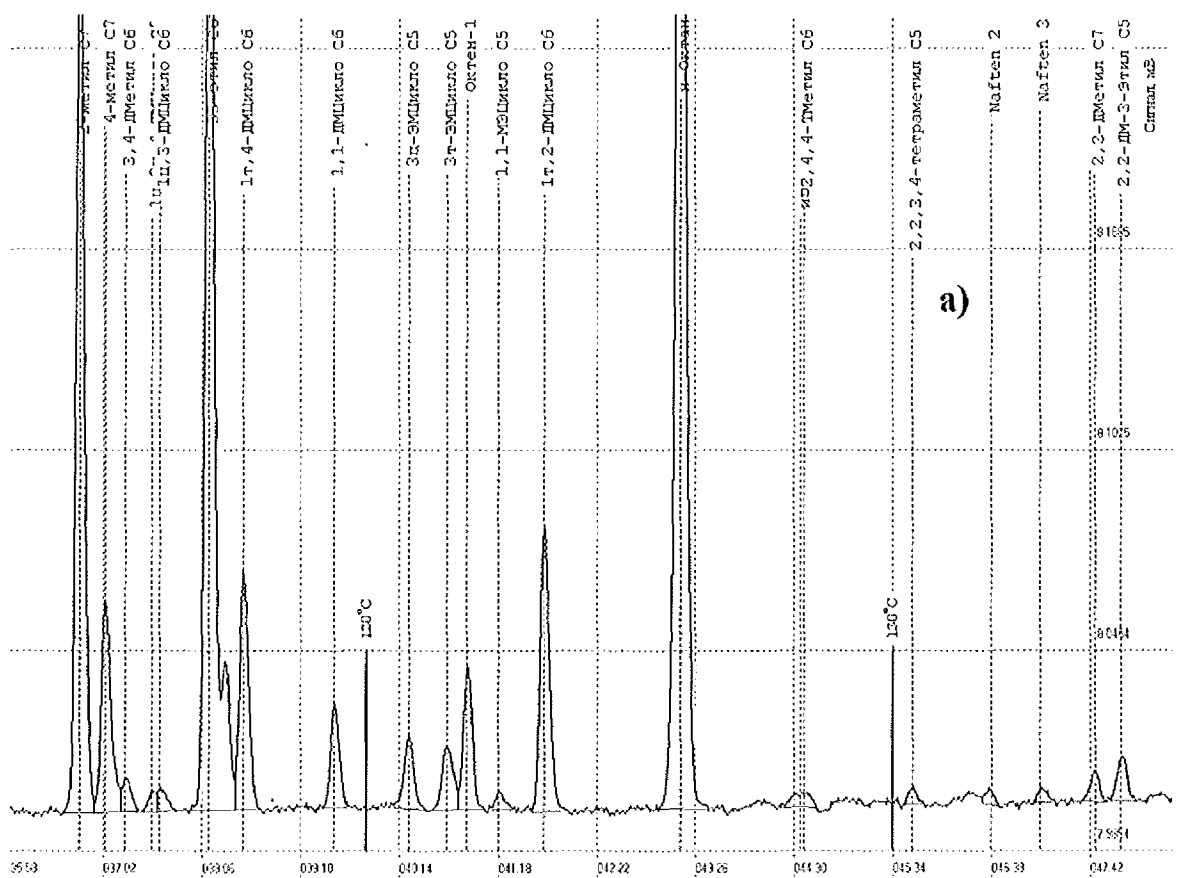


Рисунок Б.7.1, лист 4

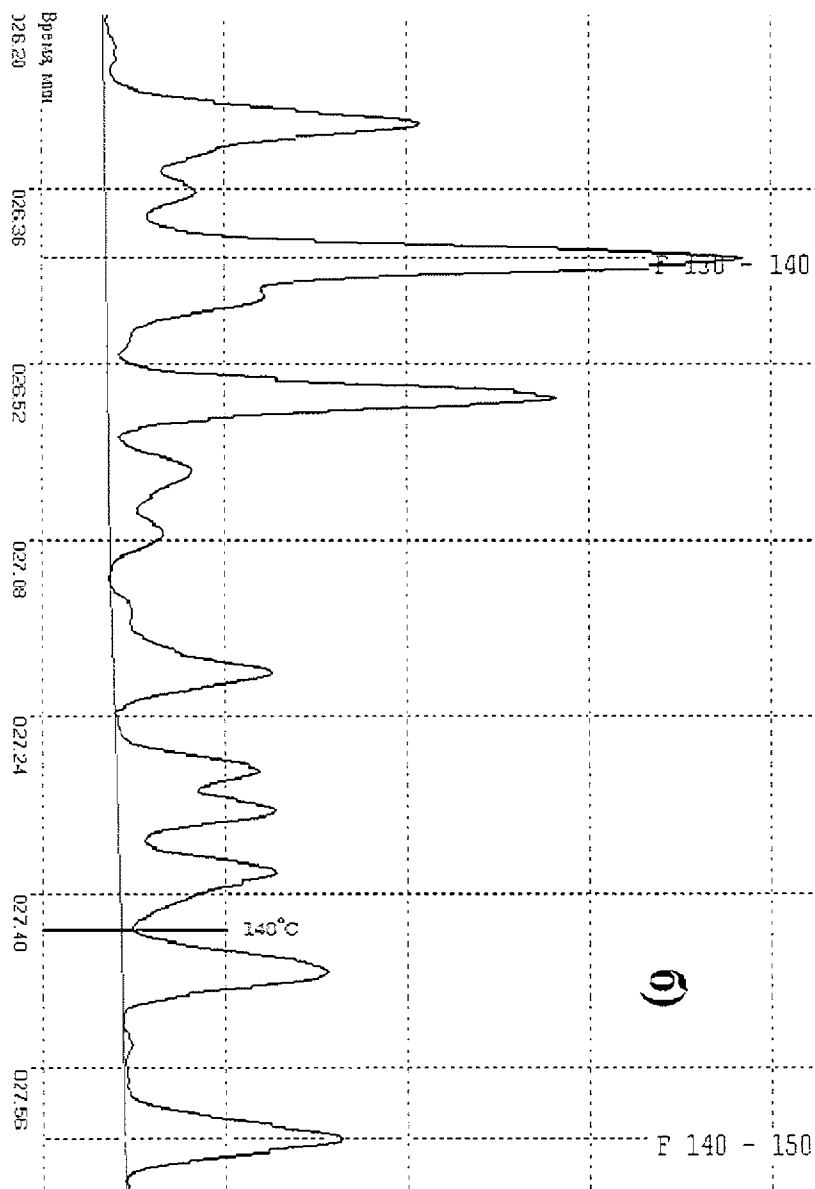
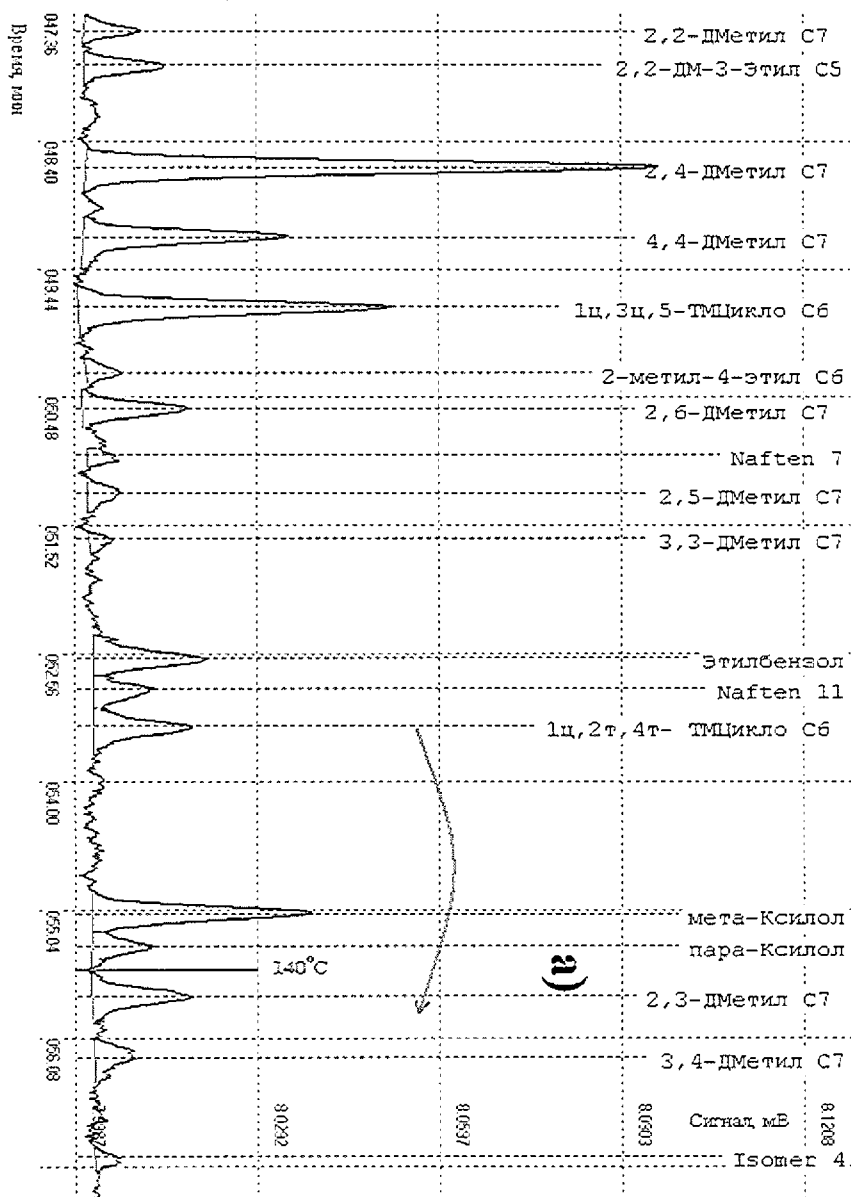


Рисунок Б.7.1, лист 5



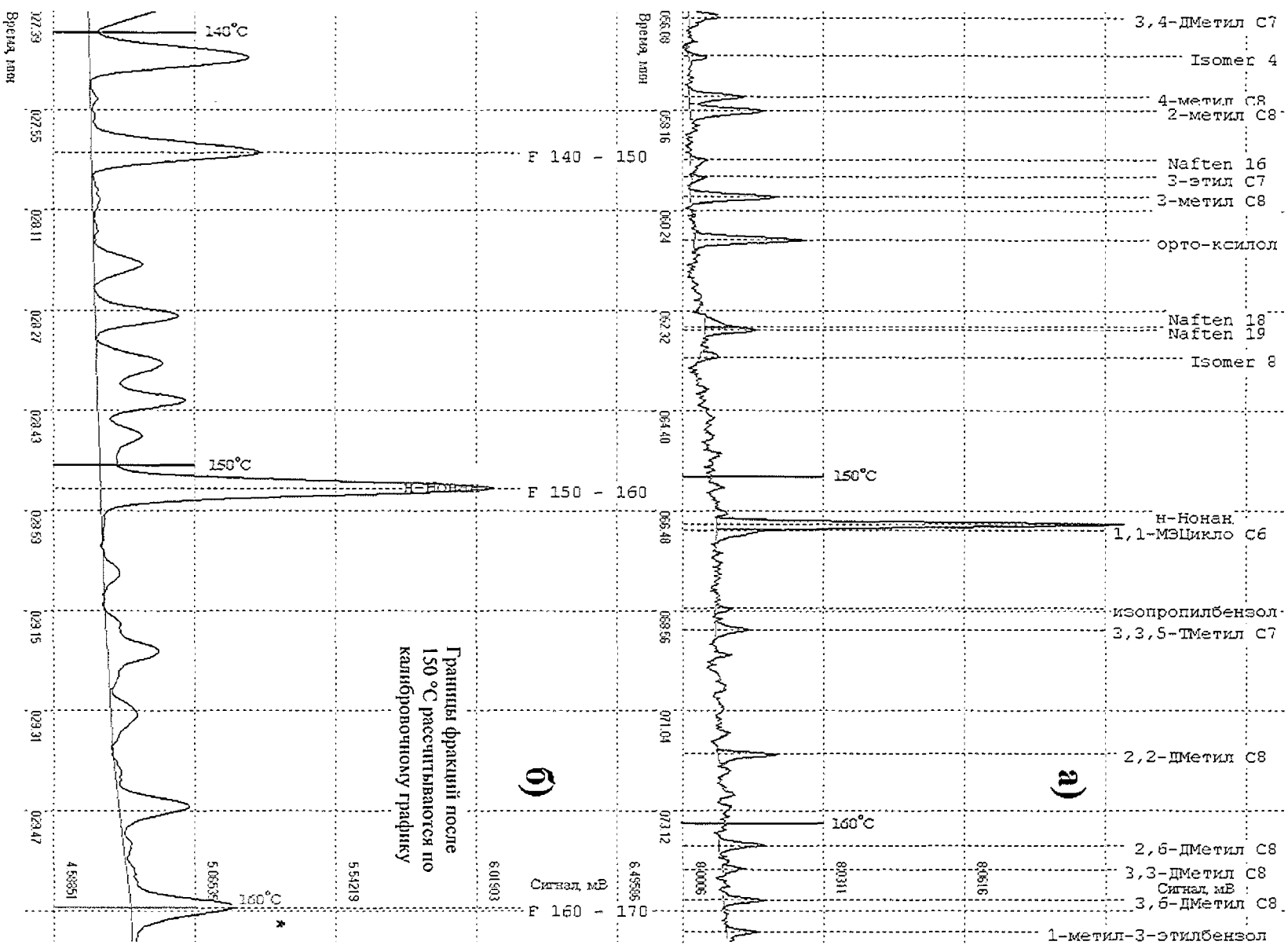


Рисунок Б.7.1, лист 6

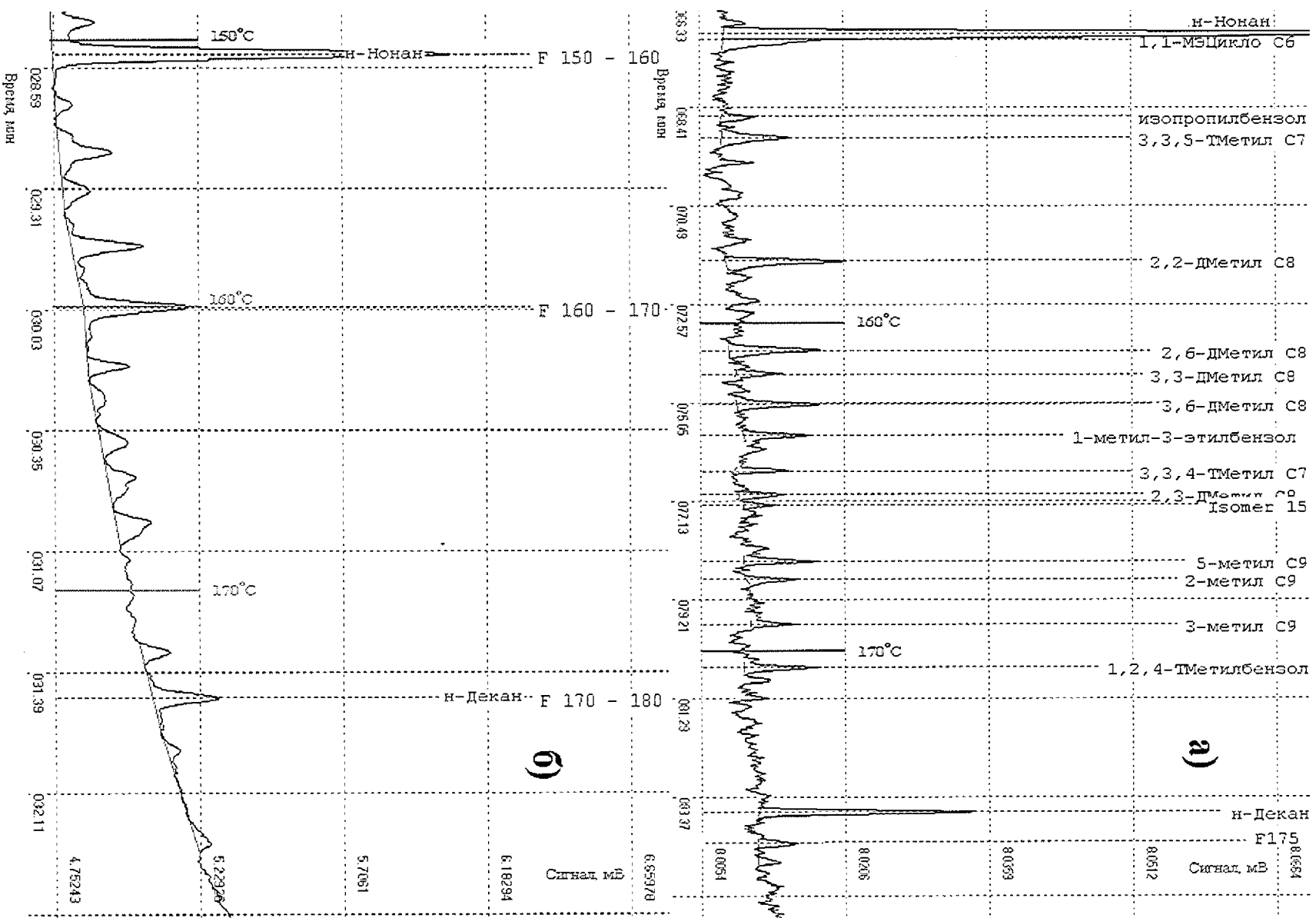


Рисунок Б.7.1, лист 7

Приложение В.7

(обязательное)

Идентификация веществ по параметрам удерживания

Для идентификации компонентов смесей используют относительные параметры удерживания, в частности относительное время удерживания [11]. Самым важным параметром на практике является логарифмический индекс удерживания Ковача, введен в практику газохроматографического анализа в 1958 г. По мнению многих исследователей, эта система индексов, предложенная Ковачем, наиболее логична и удобна для обобщения данных по удерживанию.

Индекс удерживания Ковача KRI , характеризующий удерживание вещества i в колонке неподвижной фазой при температуре t ($^{\circ}C$) относительно двух n -алканов с числом углеродных атомов n и $n+1$, рассчитывается путем линейной интерполяции логарифмов исправленных времен удерживания [12] (при соблюдении условия $\tau'_n \leq \tau'_i \leq \tau'_{n+1}$)

$$KRI = 100 \cdot \left[\frac{\lg \tau_i - \lg \tau_n}{\lg \tau_{n+1} - \lg \tau_n} + n \right]. \quad (B.7.1)$$

В системе индексов удерживания фактически используется линейная шкала свободных энергий растворения в неподвижной жидкой фазе или адсорбции на неподвижной фазе. Существует линейная зависимость между логарифмами исправленных времен удерживания членов гомологических рядов (в первую очередь n -алканов) различными неподвижными фазами и числом атомов углерода n в молекулах хроматографируемых соединений

$$\lg \tau' = a + b \cdot n. \quad (B.7.2)$$

Главным достоинством системы индексов удерживания является ее наглядность [13]. По определению n -алканам задаются строго фиксированные значения индексов удерживания, равные числу углеродных атомов в молекуле, умноженному на 100 ед. Для всех остальных веществ значение KRI колеблется в зависимости от многих факторов – фазы, температуры колонки, ее длины, изменений свойств адсорбента, сохраняется лишь порядок выхода компонентов. Например, для метана индекс Ковача равен 100, для пентана – 500, для декана – 1000. Вещества, находящиеся между парафинами, имеют дробные значения, например, 2,2-ДМС₄ выходит между пентаном и гексаном и имеет значение индекса Ковача 530,56. Водороду приписывают значение индекса, равное нулю. Эти числа и образуют в шкале индексов удерживания серию фиксированных точек.

Полезной особенностью индекса Ковача является то, что он слабо зависит от параметров режима (для n -алканов индексы постоянны), а зависимость от температуры

для небольшого интервала (изотермический режим) и при слабом темпе нагревания в первом приближении является линейной, поскольку изменение индексов удерживания прямо пропорционально температуре колонки. Это свойство позволяет оценивать порядок хроматографического удерживания разных веществ, что играет ключевую роль в их идентификации [14].

Для повышения надежности идентификации можно регистрировать спектры компонентов пробы в момент их выхода из колонки, а затем сопоставлять их с эталонными спектрами чистых веществ [15]. Однако аппаратное оформление соответствующих гибридных методов достаточно сложно, приборы (например, хроматомасс-спектрометры и электронные базы веществ к ним) имеют слишком высокую стоимость.

Идентификация компонентов состоит из двух этапов.

Первый этап - основан на сопоставлении рассчитанных индексов Ковачей KRI с эталонными значениями, найденными в аналогичных условиях при вводе в хроматограф индивидуальных веществ или калибровочной смеси веществ (предполагаемых компонентов пробы), или с известными для индивидуальных веществ табличными значениями [16].

Были проанализированы эталонные смеси Supelco – смеси n-парафинов (P), изомеров (I), ароматических углеводородов (A), нафтенов (N) и олефинов (O), а также смесь групп PIANO при условиях проведения анализа, соответствующих паспорту смесей (режим программируемого набора температуры). Для распознавания компонентов смеси сравнивались KRI и массовые содержания веществ с паспортными значениями.

Второй этап состоит из сопоставления и анализа существующих баз данных по индексам удерживания веществ – Hewlett-Packard (HP), Piano, Supelco. Наиболее полной по количественному составу и свойствам веществ является база HP. При сопоставлении с ней баз Piano и Supelco наблюдается несоответствие порядка удерживания некоторых веществ после n-гептана.

На основе полученных нами экспериментальных данных и сопоставления существующих баз индексов удерживания индивидуальных веществ составлена база KRI (таблица В.7.1), в целях упрощения процесса идентификации были разработаны следующие принципы:

- логарифмические индексы удерживания Ковача рассчитываются, исходя из полных времен удерживания;

- пользуются логарифмическими индексами удерживания Ковача до n-декана (температурный режим приближен к изотермическому; разница температур в течение анализа составляет 90 °С за 94 мин),

- допустимо отклонение KRI не более 15 ед.

Таблица В.7.1 - Физико-химические характеристики индивидуальных веществ и фракций (определение индивидуального углеводородного состава на 100 м колонке)

Наименование компонентов	Тип вещества	KRI	Число атомов углерода	Температура кипения, °С	Молекулярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³
1 Метан	P	100,00	1	-161,49	16,04	0,2600
2 Этан	P	200,00	2	-88,58	30,07	0,3399
3 Пропан	P	300,00	3	-42,08	44,10	0,5005
4 Пропен	O	300,05	3	-48,00	42,08	0,5139
5 изо-С4	I	354,85	4	-11,72	58,12	0,5572
6 Бутен-1	O	391,00	4	-6,25	56,11	0,5951
7 н-Бутан	P	400,00	4	-0,50	58,12	0,5788
8 транс-Бутен-2	O	410,40	4	0,88	56,11	0,6042
9 2,2-ДМетил С3	I	409,76	5	9,50	72,15	0,5910
10 цис-Бутен-2	O	424,73 / 417,70*	4	3,72	56,11	0,6213
11 1,2-Бутадиен	O	445,50 / 434,90*	4	10,85	54,09	0,6520
12 3-Метилбутен-1	O	457,20 / 447,60*	5	20,05	70,13	0,6272
13 О1	O	461,90 / 452,30*	5	23,00	70,13	0,6300
14 О2	O	466,40 / 462,70*	5	23,00	70,13	0,6300
15 изо-С5	I	467,19	5	27,84	72,15	0,6196
16 Пентен-1	O	489,30	5	30,00	70,13	0,6405
17 2-Метилбутен-1	O	495,50	5	31,15	70,13	0,6504
18 2-Метил-1,3-бутадиен	O	499,70	5	34,00	68,12	0,6549
19 н-Пентан	P	500,00	5	36,07	72,15	0,6262
20 транс-Пентен-2	O	507,73	5	36,34	70,13	0,6482
21 3,3-Диметилбутен-1	O	511,60	6	41,24	84,16	0,6500
22 цис-пентен-2	O	515,80	5	36,34	70,13	0,6480
23 2-Метилбутен-2	O	520,83	5	38,56	70,13	0,6623
24 1транс,3-Пентадиен	O	523,43	5	42,02	68,12	0,6760
25 1ц,3-Пентадиен	O	527,82	5	44,06	68,12	0,6910
26 2,2-ДМетил С4	I	530,56	6	49,73	86,18	0,6491
27 О5	O	541,00	5	52,50	70,13	0,6500
28 3-Метил-1,4-пентадиен	O	545,60	6	52,50	82,15	-
29 О6	O	546,30	5	52,50	70,13	0,6500
30 Циклопентен	O	555,17 / 546,27*	5	44,23	68,12	0,7720
31 2,3-Пентадиен	O	556,30	5	48,00	68,12	0,6950
32 4-Метилпентен-1	O	558,23 / 549,48*	6	53,86	84,16	0,6673
33 3-Метилпентен-1	O	559,80 / 551,17*	6	54,17	84,16	0,6637
34 Цикло С5	N	566,30 / 557,56*	5	49,25	70,13	0,7454
35 2,3-ДМетил С4	I	567,50 / 559,21*	6	57,98	86,18	0,6616
36 4-Метил-цис-пентен-2	O	568,7 / 559,73*	6	56,38	84,16	0,6741

* Истинные значения KRI, установленные на основе многочисленных анализов смесей и рабочих проб и отличающиеся от значений в базах данных.

парафины (P)
изопарафины (I)
нафены (N)
олефины (O)
ароматика (A)

Продолжение таблицы В.7.1

Наименование компонентов	Тип вещества	KRI	Число атомов углерода	Температура кипения, °С	Молекулярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³
37 2,3-Диметилбутен-1	O	569,8 / 561,28*	6	55,61	84,16	0,6830
38 2-Метил C5	I	571,73 / 565,17*	6	60,26	86,18	0,6531
39 4-Метил-транс-пентен-2	O	572,90 / 565,40*	6	58,60	84,16	0,6736
40 O8	O	576,00	6	65,00	84,16	0,6736
41 3-Метил C5	I	580,81	6	63,27	86,18	0,6643
42 1,5-Гексадиен	O	581,75	6	59,45	82,15	0,6923
43 Гексен-1	O	589,97	6	63,47	84,16	0,6780
44 2-Этилбутен-1	O	598,80	6	64,67	84,16	0,6944
45 n-Гексан	P	600,00	6	68,74	86,18	0,6594
46 транс-Гексен-3	O	602,03	6	67,08	84,16	0,6821
47 цис-Гексен-3	O	603,20	6	66,44	84,16	0,6847
48 транс-Гексен-2	O	604,80	6	67,88	84,16	0,6827
49 2-Метилпентен-2	O	607,20	6	67,30	84,16	0,6912
50 3-Метил-цис-пентен-2	O	610,60	6	67,69	84,16	0,6980
51 цис-Гексен-2	O	614,38	6	68,88	84,16	0,6920
52 3-Метил-т-пентен-2	O	621,50	6	67,70	84,16	0,7023
53 транс-1,1,1-Трим-2-бутен	O	621,80	7	75,00	98,19	-
54 2,2-ДМетил C5	I	623,86	7	79,19	100,20	0,6738
55 МЦкло C5	N	626,57	6	71,80	84,16	0,7486
56 2,4-ДМетил C5	I	629,94	7	80,49	100,20	0,6727
57 2,3,3-триметилбутен-1	O	632,60	7	77,89	98,19	0,7092
58 2,2,3-ТМетил C4	I	635,50	7	80,88	100,20	0,6901
59 O17	O	642,50 / 635,77*	6	85,00	84,16	0,7039
60 3-Метил-1,5-гексадиен	O	637,1 / 640,50*	7	85,00	96,17	0,7022
61 цис-1,1,1-Трим-2-бутен	O	638,4 / 645,05*	7	85,00	98,19	0,7022
62 3-Метил-1,3-пентадиен	O	641,7 / 646,04*	6	85,00	82,15	0,7022
63 3,4-Диметилпентен-1	O	643,70	7	80,79	98,2	0,7022
64 Бензол	A	650,00 / 647,24*	6	80,09	78,11	0,8789
65 3-Метилгексен-1	O	652,50 / 649,58*	7	83,90	98,19	0,6959
66 3,3-ДМетил C5	I	655,09 / 654,02*	7	86,06	100,20	0,6932
67 5-Метилгексен-1	O	657,00 / 655,77*	7	85,31	98,19	0,6965
68 Цикло C6	N	659,17 / 657,32*	6	80,72	84,16	0,7785
69 2,3-Диметил-1-пентен	O	654,30 / 660,89*	7	85,00	98,19	0,7022
70 2-Метил-транс-гексен-3	O	660,80	7	85,90	98,19	0,6941
71 4-Метилгексен-1	O	664,30 / 662,97*	7	86,73	98,19	0,7030
72 4-Гексадиен	O	657,60 / 665,57*	6	85,00	82,15	0,7022
73 2-Метил C6	I	667,52	7	90,05	100,20	0,6786
74 2,3-ДМетил C5	I	669,27	7	89,78	100,20	0,6951
75 1,1-ДМЦикло C5	N	672,14	7	87,48	98,19	0,7545
76 Циклогексен	O	673,45	6	82,97	82,15	0,8110
77 3-метил C6	I	676,08	7	91,85	100,20	0,6871
78 5-Метил-цис-гексен-2	O	680,60	7	89,50	98,19	0,7060
79 1ц,3-ДМЦикло C5	N	682,44	7	90,77	98,19	0,7448
80 1т,3-ДМЦикло C5	N	685,15	7	91,72	98,19	0,7488
81 3-Этил C5	I	686,03	7	93,47	100,20	0,6981
82 1т,2-ДМЦикло C5	N	687,82	7	91,87	98,19	0,7514

Наименование компонентов	Тип вещества	KRI	Число атомов углерода	Температура кипения, °С	Молекулярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³
83 2,2,4-ТМетил C5	I	689,10	8	99,24	114,23	0,6919
84 Гептен-1	O	689,37	7	93,64	98,19	0,6970
85 1,5-Гептадиен	O	691,60	7	96,17	96,17	0,7500
86 3-Метил-цис-гексен-3	O	694,57	7	95,40	98,19	0,7181
87 транс-Гептен-3	O	698,00	7	95,67	98,19	0,7026
88 н-Гептан	P	700,00	7	98,43	100,20	0,6837
89 цис-Гептен-3	O	701,25	7	95,75	98,19	0,7028
90 3-Метил-цис-гексен-2	O	702,20	7	95,41	98,19	0,7126
91 транс-Гептен-2	O	705,20	7	97,95	98,19	0,7057
92 3-Метил-транс-гексен-2	O	707,70 / 703,14*	7	95,18	98,19	0,7188
93 3-Этилпентен-2	O	707,00 / 705,08*	7	96,01	98,19	0,7249
94 2,2-Дим-транс-3-гексен	O	710,5 / 706,11*	8	100,90	112,22	0,7040
95 2,4,4-Триметил-1-пентен	O	710,2 / 709,98*	8	101,46	112,22	0,7151
96 цис-Гептен-2	O	710,5 / 713,98*	7	98,41	98,19	0,7116
97 транс-2,5-Дим-3-гексен	O	712,80	8	95,00	112,22	0,7057
98 2,3-Диметилпентен-2	O	714,60	7	97,40	98,19	0,7322
99 3-ЭтилЦиклопентен	O	715,00	7	95,00	96,17	0,7514
100 1ц,2-ДМЦикло C5	N	720,33	7	99,53	98,19	0,7322
101 МЦикло C6	N	723,20	7	100,93	98,19	0,7694
102 О30	O	724,21	7	105,00	98,19	0,7322
103 2,2-ДМетил C6	I	725,05	8	106,84	114,23	0,6953
104 1,1,3-ТМЦикло C5	N	725,07	8	104,89	112,22	0,7482
105 О34	O	728,00	7	105,00	98,19	0,7322
106 О36	O	729,20	7	105,00	98,19	0,7322
107 ЭЦикло C5	N	732,36	7	103,47	98,19	0,7664
108 2,5-ДМетил C6	I	735,90	8	109,11	114,23	0,6935
109 2,2,3-ТМетил C5	I	737,00 / 735,97*	8	109,85	114,23	0,7160
110 2,4-ДМетил C6	I	738,00 / 736,90*	8	109,43	114,23	0,7003
111 1ц,2т,3ц-ТримЦC5	N	734 / 736,88*	8	115,00	112,22	0,7704
112 4-МетилЦиклогексен	O	734,60	7	115,00	96,17	-
113 1ц,2т,4ц-ТМЦикло C5	N	742,03 / 739,60*	8	116,74	112,22	0,7634
114 3,3-ДМетил C6	I	743,56	8	111,97	114,23	0,7100
115 О37	O	740,90	7	115,00	98,19	0,7322
116 1т,2ц,3-ТМЦикло C5	N	751,20 / 748,00*	8	110,41	112,22	0,7704
117 О38	O	746,47	7	115,00	98,19	0,7322
118 2,3-Диметил-1-гексен	O	748,00	8	110,54	112,22	0,7210
119 2,3,4-ТМетил C5	I	752,01	8	113,47	114,23	0,7190
120 О39	O	752,90	7	115,00	98,19	0,7322
121 О40	O	755,97	7	115,00	98,19	0,7322
122 Толуол	A	757,97	7	110,63	92,14	0,8670
123 2,3,3-ТМетил C5	I	758,00	8	114,77	114,23	0,7262
124 О41	O	759,73	8	115,00	112,22	0,7322
125 О42	O	760,75	8	115,00	112,22	0,7322
126 О43	O	762,60	8	115,00	112,22	0,7322
127 2,3-ДМетил C6	I	765,10 / 763,10*	8	115,61	114,23	0,7121
128 2-Метил-3-Этил C5	I	766,00 / 764,00*	8	115,61	114,23	0,7121

Продолжение таблицы В.7.1

Наименование компонентов	Тип вещества	KRI	Число атомов углерода	Температура кипения, °С	Молекулярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³
129 О44	О	768,00 / 765,75*	8	115,00	112,22	0,7322
130 О45	О	769,00 / 767,25	8	115,00	112,22	0,7322
131 1,1,2-ТМЦикло С5	N	767,30	8	113,73	112,22	0,7725
132 2-Метил С7	I	770,80	8	117,65	114,23	0,6979
133 4-Метил С7	I	772,00	8	117,71	114,23	0,7046
134 3-Метил-3-Этил С5	I	772,80	8	115,61	114,23	0,7121
135 3,4-ДМетил С6	I	773,50	8	117,73	114,23	0,7192
136 1ц,2ц,4-ТМЦикло С5	N	774,80	8	116,76	112,22	0,7620
137 1ц,3-ДМЦикло С6	N	775,40	8	119,36	112,22	0,7625
138 3-Метил С7	I	777,60	8	118,93	114,23	0,7058
139 1ц,2т,3-ТМЦикло С5	N	775,04	8	117,50	112,22	0,7704
140 3-Этил С6	I	778,70	8	118,54	114,23	0,7136
141 1т,4-ДМЦикло С6	N	780,00	8	119,36	112,22	0,7625
142 1,3-Октадиен	О	781,8 / 779,21*	8	124,00	110,20	0,7650
143 1,7-Октадиен	О	777,00	8	115,00	110,20	0,7322
144 О48	О	783,00	8	115,00	112,22	0,7322
145 1,1-ДМЦикло С6	N	782,21	8	119,55	112,22	0,7809
146 2,2,5-ТМетил С6	I	785,23	9	124,09	128,26	0,7072
147 3ц-ЭМЦикло С5	N	785,59	8	121,10	112,22	0,7670
148 3т-ЭМЦикло С5	N	787,77	8	121,10	112,22	0,7670
149 Октен-1	О	789,03	8	121,30	112,22	0,7100
150 2т-ЭМЦикло С5	N	789,07	8	121,20	112,22	0,7690
151 1,1-МЭЦикло С5	N	791,22	8	121,53	112,22	0,7809
152 2,2,4-ТМетил С6	I	793,00	9	124,09	128,26	0,7392
153 1т,2-ДМЦикло С6	N	794,35	8	123,43	112,22	0,7760
154 3,5,5-Триметил-1-гексен	О	796,20	9	125,00	126,24	0,7196
155 транс-Октен-4	О	795,40	8	122,26	112,22	0,7185
156 транс-Октен-3	О	797,50	8	123,30	112,22	0,7196
157 1ц,2ц,3-ТМЦикло С5	N	798,40	8	123,00	112,22	0,7792
158 1т,3-ДМЦикло С6	N	798,80	8	123,40	112,22	0,7760
159 н-Октан	P	800,00	8	125,66	114,23	0,7025
160 1ц,4-ДМЦикло С6	N	801,1	8	124,33	112,22	0,7828
161 О50	О	804,3	8	125,00	112,22	0,7196
162 Isomer 2	I	805,4	9	125,00	128,26	0,7300
163 изо-Пропилцикло С5	N	806,9	8	126,43	112,22	0,7765
164 2,4,4-ТМетил С6	I	807,45	9	124,09	128,26	0,7392
165 О53	О	809,30	9	125,00	126,24	0,7196
166 Naften 1	N	812,50	8	125,00	112,22	0,7800
167 2,2,3,4-тетраМетил С5	I	815,25	9	133,03	128,26	0,7389
168 2,3,4-ТМетил С6	I	817,00	9	139,06	128,26	0,7392
169 Naften 2	N	820,51	8	135,00	112,22	0,7800
170 2,3,3-ТМетилГексен-1	О	821,00	9	132,90	126,24	0,6826
171 Naften 3	N	822,70	8	131,00	112,22	0,7800
172 2,3,5-ТМетил С6	I	824,30	9	131,35	128,26	0,7219
173 1ц,2-ДМЦикло С6	N	825,40	8	129,74	112,22	0,7962
174 2,2-ДМетил С7	I	828,00	9	132,70	128,26	0,7105

Наименование компонентов	Тип вещества	KRI	Число атомов углерода	Температура кипения, °С	Молекулярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³
175 2,2-ДМ-3-Этил С5	I	828,93*	9	133,80	128,26	0,7300
176 1,1,4-ТМЦикло С6	N	830,00	9	135,00	126,24	0,7722
177 2,2,3-ТМетил С6	I	832,50	9	132,90	128,26	0,7153
181 Наften 4	N	832,70	8	135,00	112,22	0,7800
178 2,4-ДМетил С7	I	833,80	9	132,90	128,26	0,7153
179 n-ПропилЦикло С5	N	839,00 / 832,5*	8	130,96	112,22	0,7763
180 4,4-ДМетил С7	I	835,6 / 833,8*	9	132,90	128,26	0,7153
181 Наften 5	N	837,10 / 835,28*	8	135,00	112,22	0,7800
182 1ц,3ц,5-ТМЦикло С6	N	840,00	9	138,43	126,24	0,7697
183 2-метил-4-этил С6	I	841,25	9	137,02	128,26	0,7256
184 2,6-ДМетил С7	I	842,50	9	135,22	128,26	0,7089
185 1,1,3-ТМЦикло С6	N	844,20	9	146,59	126,24	0,7870
186 Наften 7	N	845,40	8	135,00	112,22	0,7800
187 2,5-ДМетил С7	I	846,50	9	136,00	128,26	0,7167
188 3,3-ДМетил С7	I	841,20 / 847,00*	9	137,02	128,26	0,7256
189 Наften 8	N	847,20	8	135,00	112,22	0,7800
190 Наften 10	N	847,80	9	135,00	126,24	0,7800
191 Этилбензол	A	849,00	8	136,20	106,17	0,8670
192 Наften 11	N	850,00 / 853,00*	9	135,00	126,24	0,7800
193 1ц,2т,4т- ТМЦикло С6	N	856,06	9	141,10	126,24	0,7800
194 Isomer 3	I	858,01	9	135,00	128,26	0,7300
195 Наften 12	N	859,32	9	145,00	126,24	0,7800
196 мета-Ксилол	A	858,5 / 862,40*	8	139,12	106,17	0,8642
197 пара-Ксилол	A	859,5 / 862,82*	8	138,36	106,17	0,8610
198 3,5-ДМетил С7	I	862,70	9	136,00	128,26	0,7225
199 2,3-ДМетил С7	I	863,50 / 864,31*	9	140,50	128,26	0,7260
200 3,4-ДМетил С7	I	860,70 / 865,00*	9	140,60	128,26	0,7314
201 Наften 14	N	865,40 / 866,75*	9	145,00	126,24	0,7800
202 Isomer 4	I	866,20 / 869,0*	9	145,00	128,26	0,7300
203 4-Этил С7	I	868,30	9	142,44	128,26	0,7202
204 4-Метил С8	I	869,5 / 872,10*	9	142,44	128,26	0,7202
205 2-Метил С8	I	870,7 / 873,12*	9	143,28	128,26	0,7134
206 Наften 15	N	872,7 / 874,00*	9	145,00	126,24	0,7800
207 Наften 16	N	874,8 / 877,00*	9	145,00	126,24	0,7800
208 3-Этил С7	I	875,80 / 877,58*	9	143,00	128,26	0,7266
209 3-Метил С8	I	877,30 / 878,86*	9	144,23	128,26	0,7205
210 3,3-ДЭтил С5	I	878,20 / 879,39*	9	146,19	128,26	0,7536
211 Isomer 5	I	879,60	9	146,19	128,26	0,7536
212 1,1,2-ТМЦикло С6	N	880,65	9	145,20	126,24	0,8000
213 орто-ксилол	A	880,60 / 881,60*	8	144,43	106,17	0,8802
214 Isomer 6	I	882,00	9	145,00	128,26	0,7300
215 Isomer 7	I	884,40	9	145,00	128,26	0,7300
216 Наften 18	N	886,60	9	145,00	126,24	0,7800
217 Наften 19	N	887,30	9	145,00	126,24	0,7800
218 Isomer 8	I	889,00	9	145,00	128,26	0,7300
219 Нонен-1	O	867,20/ 890,00*	9	146,90	126,24	0,7200

Продолжение таблицы В.7.1

Наименование компонентов	Тип вещества	KRI	Число атомов углерода	Температура кипения, °C	Молекулярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³
220 изо-БутилЦикло C5	N	891,00 / 892,55*	9	147,97	126,24	0,7809
221 Наften 21	N	892,20 / 893,19*	9	145,00	126,24	0,7800
222 Наften 23	N	896,50	9	145,00	126,24	0,7800
223 Isomer 9	I	897,50	9	145,00	128,26	0,7300
224 транс-Нонен-3	O	898,8 / 897,71*	9	155,00	126,24	0,6826
225 цис-Нонен-3	O	897,10 / 897,89*	9	155,00	126,24	0,6826
226 н-Нонан	P	900,00	9	150,80	128,26	0,7176
227 1,1-МЭЦикло C6	N	901,70	9	152,18	126,24	0,8062
228 транс-Нонен-2	O	903,14	9	148,50	126,24	0,7380
229 Наften 24	N	905,80	9	155,00	126,24	0,7900
230 изоПропилбензол	A	912,00	9	152,41	120,20	0,8618
231 цис-нонен-2	O	913,52* (по смеси)	9	148,50	126,24	0,7380
232 3,3,5-ТМетил C7	I	916,00*	10	155,70	142,29	0,7428
233 Наften 25	N	912,70 / 917,70*	9	155,00	126,24	0,7900
234 Наften 26	N	915,20 / 920,67*	9	155,00	126,24	0,7900
235 Цикло C8	N	918,00 / 920,71*	8	151,20	112,22	0,8300
236 изо-Пропилцикло C6	N	918,50 / 923,00*	9	154,79	126,24	0,8022
237 Isomer 11	I	919,60 / 928,00*	10	155,00	142,29	0,7300
238 2,2-ДМетил C8	I	921,90 / 930,69*	10	156,90	142,29	0,7245
239 н-бутилцикло C5	N	936,29 / 934,20*	9	156,62	126,24	0,7846
240 2,4-ДМетил C8	I	925,00 / 936,00*	10	155,90	142,29	0,7264
241 Наften 27	N	927,00 / 937,34*	9	155,00	126,24	0,7900
242 Наften 28	N	929,00 / 939,50*	9	155,00	126,24	0,7900
243 2,6-ДМетил C8	I	931,70 / 941,30*	10	160,41	142,29	0,7276
244 Isomer 12	I	935,2 / 942,00*	10	155,00	142,29	0,7300
245 Isomer 13	I	938,00 / 943,27*	10	155,00	142,29	0,7300
246 Наften 29	N	938,90 / 944,44*	10	165,00	140,27	0,8000
247 Isomer 14	I	940,8 / 945,00*	10	165,00	142,29	0,7300
248 3,3-ДМетил C8	I	943,00 / 945,08*	10	161,20	142,29	0,7390
249 н-пропилбензол	A	945,46* (по смеси)	9	159,24	120,20	0,8620
250 Наften 30	N	944,70 / 947,15*	10	165,00	140,27	0,8000
251 3,6-ДМетил C8	I	948,40	10	160,80	142,29	0,7363
252 3-метил-5-этил C7	I	949,20	10	158,20	142,29	0,7264
253 Наften 31	N	950,30	10	165,00	140,27	0,8000
254 1-метил-3-этилбензол	A	954,50	9	161,33	120,20	0,8645
255 1-метил-4-этилбензол	A	956,30	9	162,01	120,20	0,8612
256 Наften 32	N	959,5 / 956,55*	10	165,00	140,27	0,8000
257 1,3,5-ТМетилбензол	A	962,00	9	164,74	120,20	0,8652
258 3,3,4-ТМетил C7	I	957,48	10	165,60	142,29	0,7240
259 2,3-ДМетил C8	I	963,00 / 960,75*	10	164,34	142,29	0,7379
260 Isomer 15	I	964,30 / 962,58*	10	165,00	142,29	0,7400
261 Наften 33	N	965,70	10	165,00	140,27	0,8000
262 Isomer 16	I	966,30	10	165,00	142,29	0,7400
263 Isomer 17	I	968,40	10	165,00	142,29	0,7400
264 5-метил C9	I	969,00	10	165,10	142,29	0,7326
265 1-метил-2-этилбензол	A	970,10	9	165,18	120,20	0,8807

Продолжение таблицы В.7.1

Наименование компонентов	Тип вещества	KRI	Число атомов углерода	Температура кипения, °С	Молекулярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³
266 2-метил С9	I	970,83	10	167,03	142,29	0,7264
267 3-этил С8	I	975,00	10	166,50	142,29	0,7399
268 Naften 34	N	975,70	10	165,00	140,27	0,8000
269 3-метил С9	I	977,70	10	167,80	142,29	0,7334
270 Naften 35	N	980,00	10	165,00	140,27	0,8000
271 Isomer 18	I	980,80	10	165,00	142,29	0,7400
272 Isomer 19	I	982,00	10	165,00	142,29	0,7400
273 1,2,4-ТМетилбензол	A	983,40	9	169,38	120,20	0,8758
274 Isomer 20	I	985,00	10	175,00	142,29	0,7400
275 трет-бутилбензол	A	983,45 / 986,32*	10	169,15	134,22	0,8665
276 изобутилцикло С6	N	986,50	10	171,30	140,27	0,7960
277 Isomer 22	I	989,00	10	175,00	142,29	0,7400
278 Isomer 23	I	989,80	10	175,00	142,29	0,7400
279 Децен-1	O	991,40	10	170,60	140,27	0,7408
280 Isomer 24	I	991,80	10	175,00	142,29	0,7400
281 1-Метил-2-н-ПропилЦ С6	N	995,05* (по смеси)	10	171,00	140,27	0,8000
282 изобутилбензол	A	996,03* (по смеси)	10	172,79	134,22	0,8532
283 Isomer 25	I	996,80	10	175,00	142,29	0,7400
284 вторбутилбензол	A	997,80	10	173,34	134,22	0,8620
285 н-Декан	P	1000,00	10	174,12	142,29	0,7299
286 н-Ундекан	P	1100,00	11	195,88	156,31	0,7401
287 н-Додекан	P	1200,00	12	216,25	170,34	0,7488
288 н-Тридекан	P	1300,00	13	235,42	184,37	0,7561
289 н-Тетрадекан	P	1400,00	14	253,52	198,39	0,7625
290 н-Пентадекан	P	1500,00	15	270,66	212,42	0,7683
291 н-Гексадекан	P	1600,00	16	286,94	226,45	0,7732
292 н-Гептадекан	P	1700,00	17	302,46	240,47	0,7779
293 н-Октадекан	P	1800,00	18	317,27	254,50	0,7823
294 н-Нонадекан	P	1900,00	19	331,45	268,53	0,7861
295 н-С20	P	2000,00	20	345,04	282,55	0,7893
296 н-С21	P	2100,00	21	358,09	296,58	0,7922
297 н-С22	P	2200,00	22	370,65	310,61	0,7949
298 н-С23	P	2300,00	23	382,75	324,64	0,7974
299 н-С24	P	2400,00	24	394,42	338,66	0,7997
300 н-С25	P	2500,00	25	405,69	352,69	0,8018
301 н-С26	P	2600,00	26	416,59	366,72	0,8040
302 н-С27	P	2700,00	27	427,15	380,74	0,8058
303 н-С28	P	2800,00	28	437,37	394,77	0,8075
304 н-С29	P	2900,00	29	447,29	408,80	0,8091
305 н-С30	P	3000,00	30	456,92	422,82	0,8107
306 н-С31	P	3100,00	31	466,27	436,85	0,8122
307 н-С32	P	3200,00	32	475,36	450,88	0,8134
308 н-С33	P	3300,00	33	484,21	464,91	0,8148
309 н-С34	P	3400,00	34	492,82	478,93	0,8160
310 н-С35	P	3500,00	35	501,22	492,96	0,8171
311 F 170-180 С (F 175)	--	1026,10	11	175,00	145,50	0,7899

Окончание таблицы В.7.1

Наименование компонентов	Тип вещ- ва	KRI	Число атомов углерода	Температура кипения, °C	Молекуляр- ная масса, г/моль	Плотность, г/см ³
312 F 180-190 C (F 185)	--	1035,50	11	185,00	152,10	0,7940
313 F 190-200 C (F 195)	--	1073,10	11	195,00	158,40	0,7999
314 F 200-210 C (F 205)	--	1166,20	12	205,00	164,50	0,8076
315 F 210-220 C (F 215)	--	1172,90	12	215,00	170,90	0,8137
316 F 220-230 C (F 225)	--	1265,80	13	225,00	177,80	0,8186
317 F 230-240 C (F 235)	--	1276,70	13	235,00	184,80	0,8231
318 F 240-250 C (F 245)	--	1380,60	14	245,00	192,00	0,8279
319 F 250-260 C (F 255)	--	1419,60	15	255,00	199,30	0,8323
320 F 260-270 C (F 265)	--	1466,20	15	265,00	207,00	0,8362
321 F 270-280 C (F 275)	--	1559,70	16	275,00	215,10	0,8393
322 F 280-290 C (F 285)	--	1565,10	16	285,00	223,60	0,8416
323 F 290-300 C (F 295)	--	1653,30	17	295,00	232,40	0,8437
324 F 300-310 C (F 305)	--	1710,90	18	305,00	241,30	0,8463
325 F 310-320 C (F 315)	--	1764,70	18	315,00	250,30	0,8494
326 F 320-330 C (F 325)	--	1872,00	19	325,00	259,70	0,8524
327 F 330-340 C (F 335)	--	1962,60	20	335,00	269,50	0,8550
328 F 340-350 C (F 345)	--	1976,20	21	345,00	279,70	0,8569
329 F 350-360 C (F 355)	--	2071,70	21	355,00	290,30	0,8560
330 F 360-370 C (F 365)	--	2162,00	22	365,00	301,20	0,8612
331 F 370-380 C (F 375)	--	2261,80	23	375,00	312,30	0,8638
332 F 380-390 C (F 385)	--	2361,90	24	385,00	323,70	0,8667
333 F 390-400 C (F 395)	--	2428,80	25	395,00	335,30	0,8700
334 F 400-410 C (F 405)	--	2488,00	26	405,00	347,20	0,8737
335 F 410-420 C (F 415)	--	2589,70	27	415,00	359,50	0,8772
336 F 420-430 C (F 425)	--	2690,80	28	425,00	372,40	0,8803
337 F 430-440 C (F 435)	--	2870,70	29	435,00	385,80	0,8832
338 F 440-450 C (F 445)	--	2900,00	29	445,00	399,43	0,8870
339 F 450-460 C (F 455)	--	3000,00	30	455,00	414,17	0,8896
340 F 460-470 C (F 465)	--	3100,00	31	465,00	429,75	0,8918
341 F 470-480 C (F 475)	--	3200,00	32	475,00	445,75	0,8940
342 F 480-490 C (F 485)	--	3300,00	33	485,00	462,48	0,8960
343 F 490-500 C (F 495)	--	3400,00	34	495,00	479,66	0,8982
344 F 500-510 C (F 505)	--	3500,00	35	505,00	497,50	0,9004

Примечание - Цифровые данные таблицы предназначены для заполнения базы по свойствам веществ и фракций в программном обеспечении «Анализатор», компонентный анализ газов и СЖУ на 100 м колонке. Разработчик - ООО НТФ «Бакс», (г. Самара).

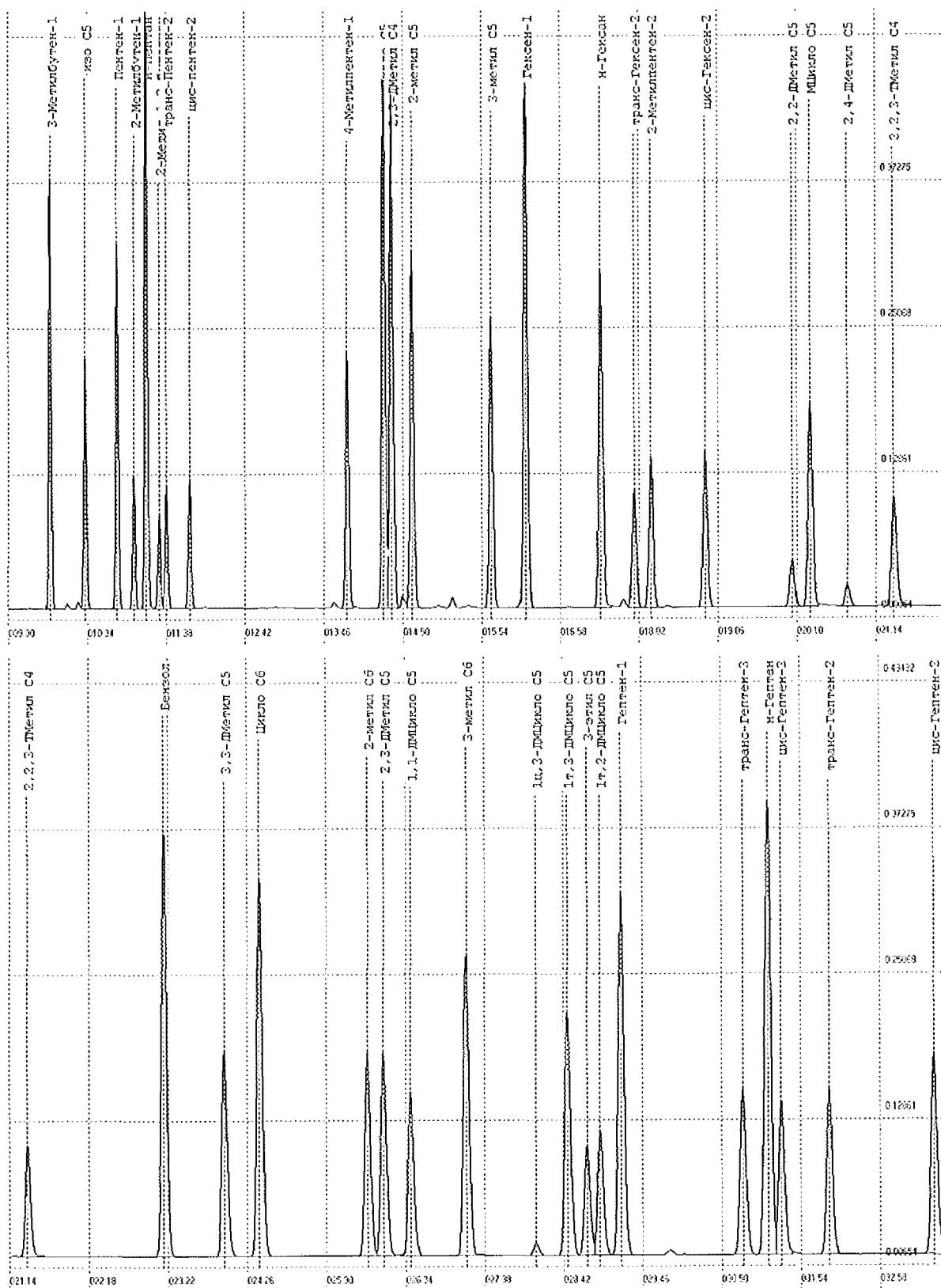


Рисунок В.7.1, лист 1 - Хроматограмма стандартной смеси

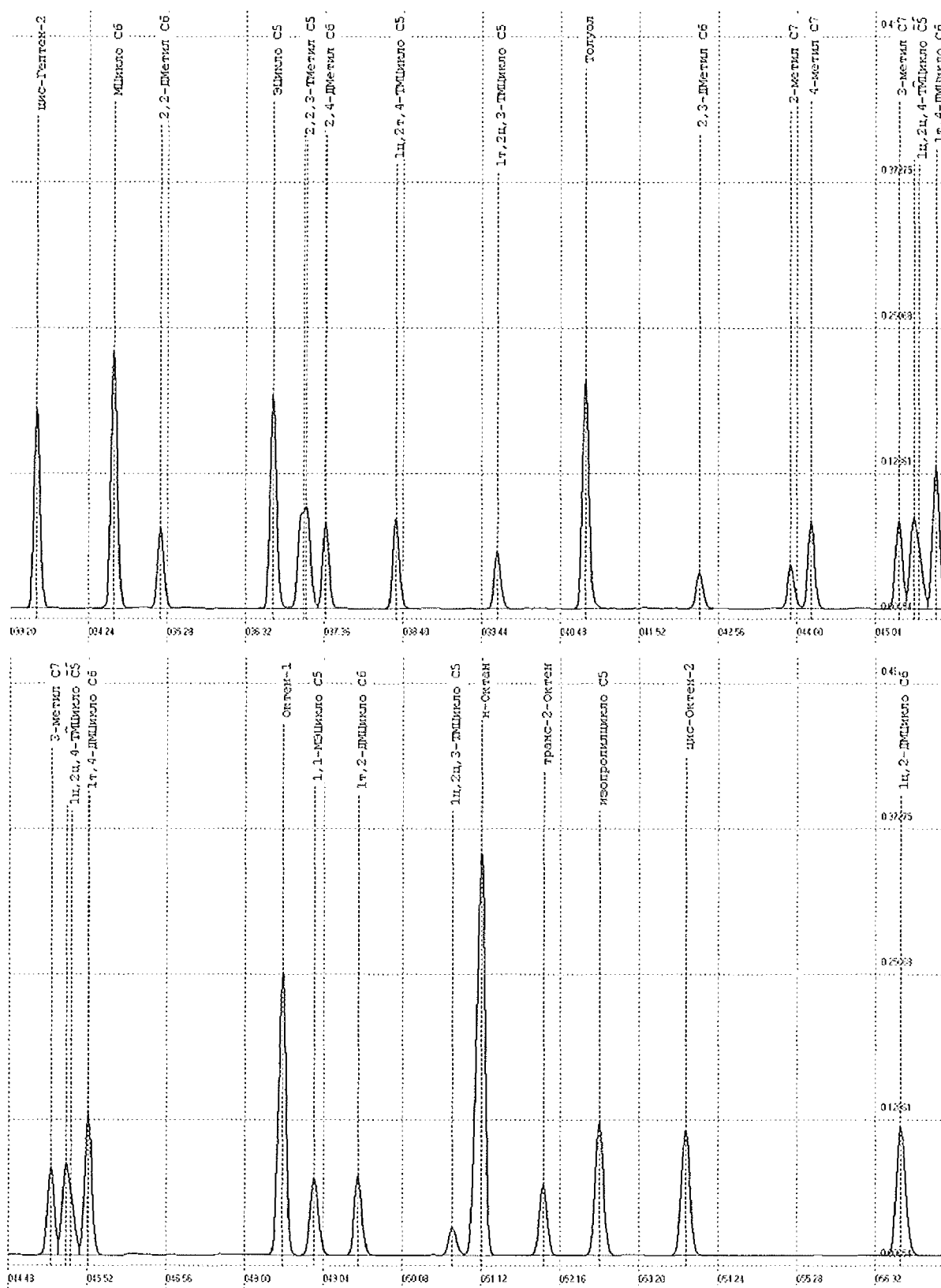


Рисунок В.7.1, лист 2

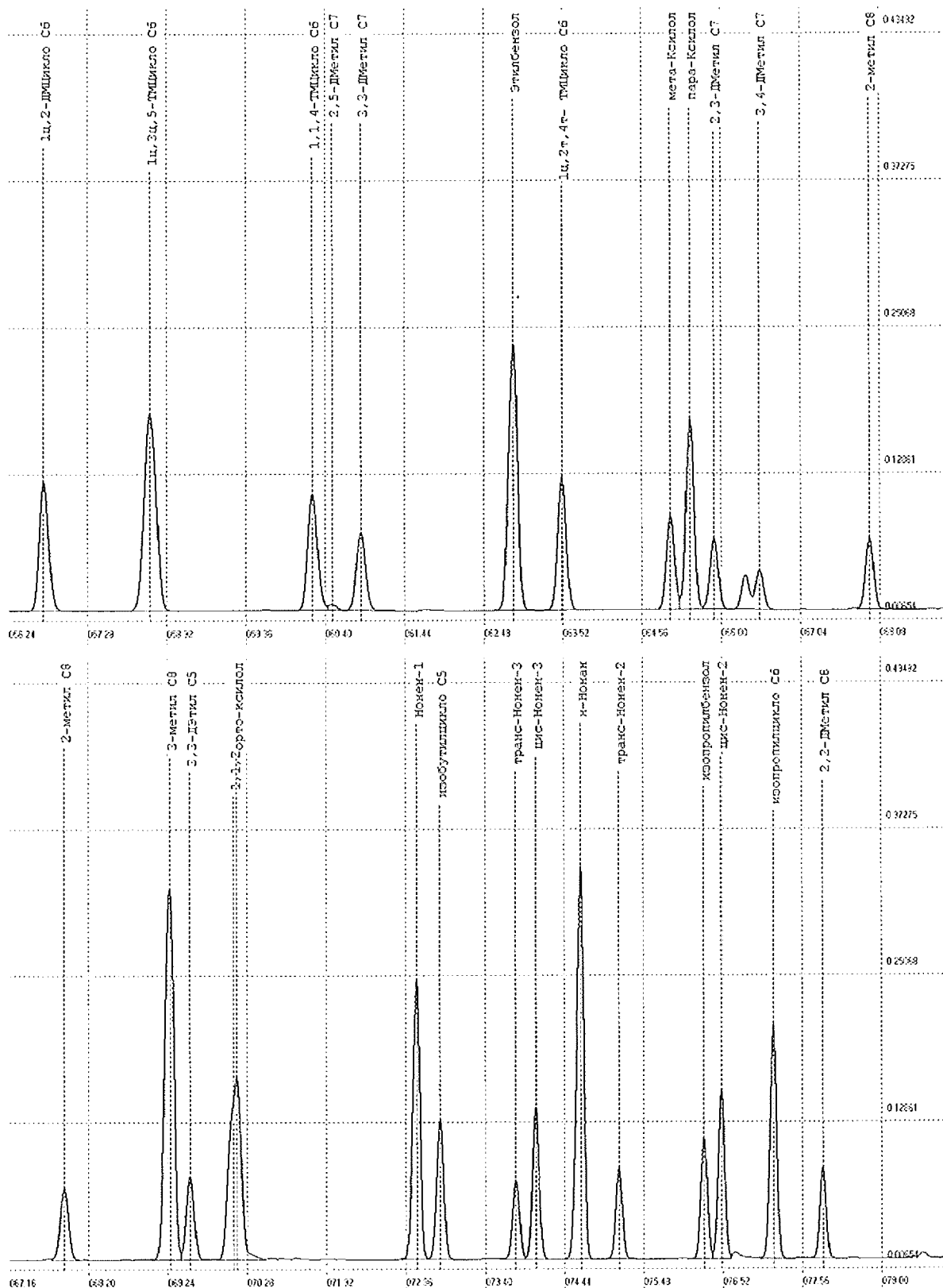


Рисунок В.7.1, лист 3

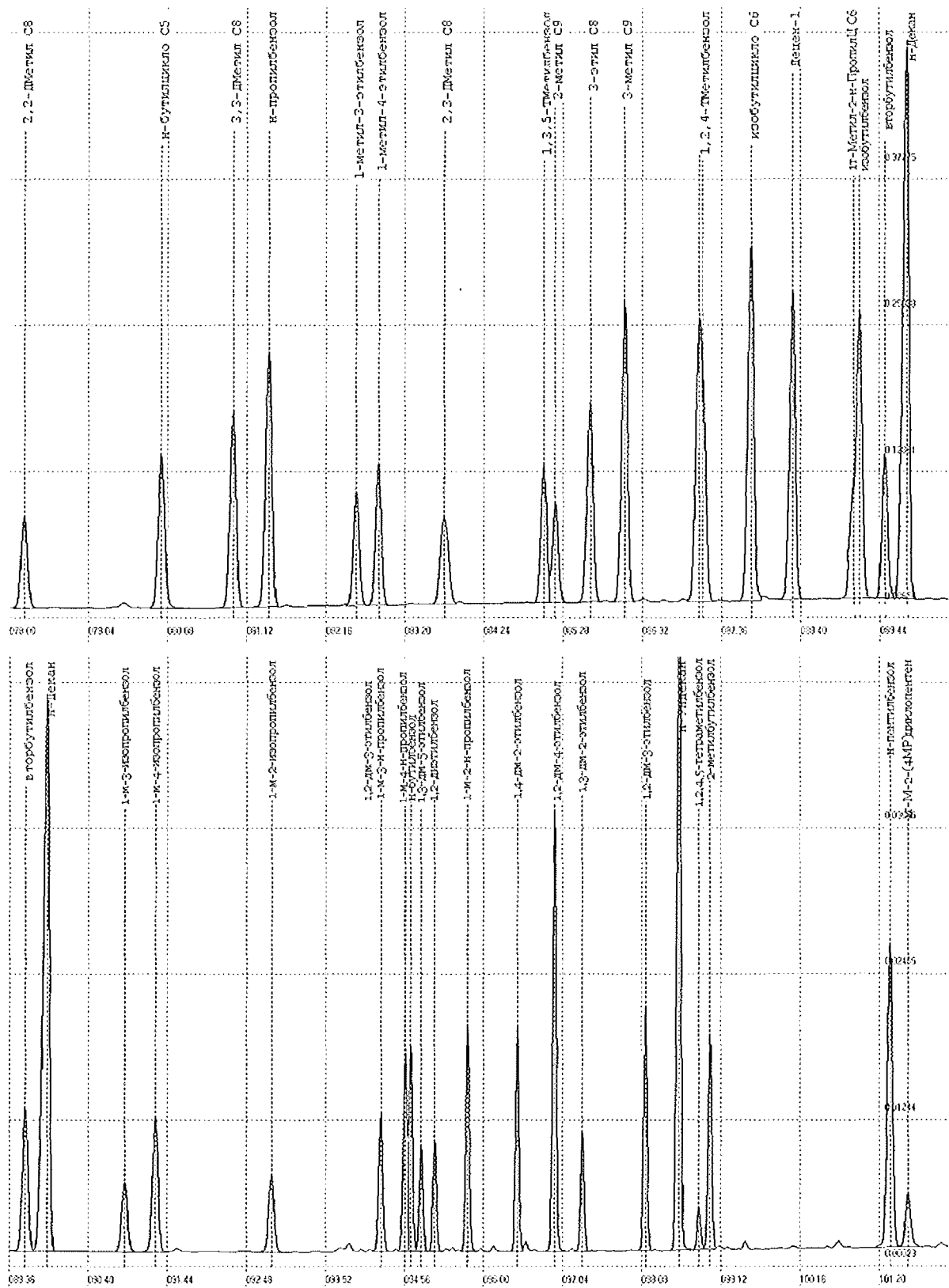


Рисунок В.7.1, лист 4

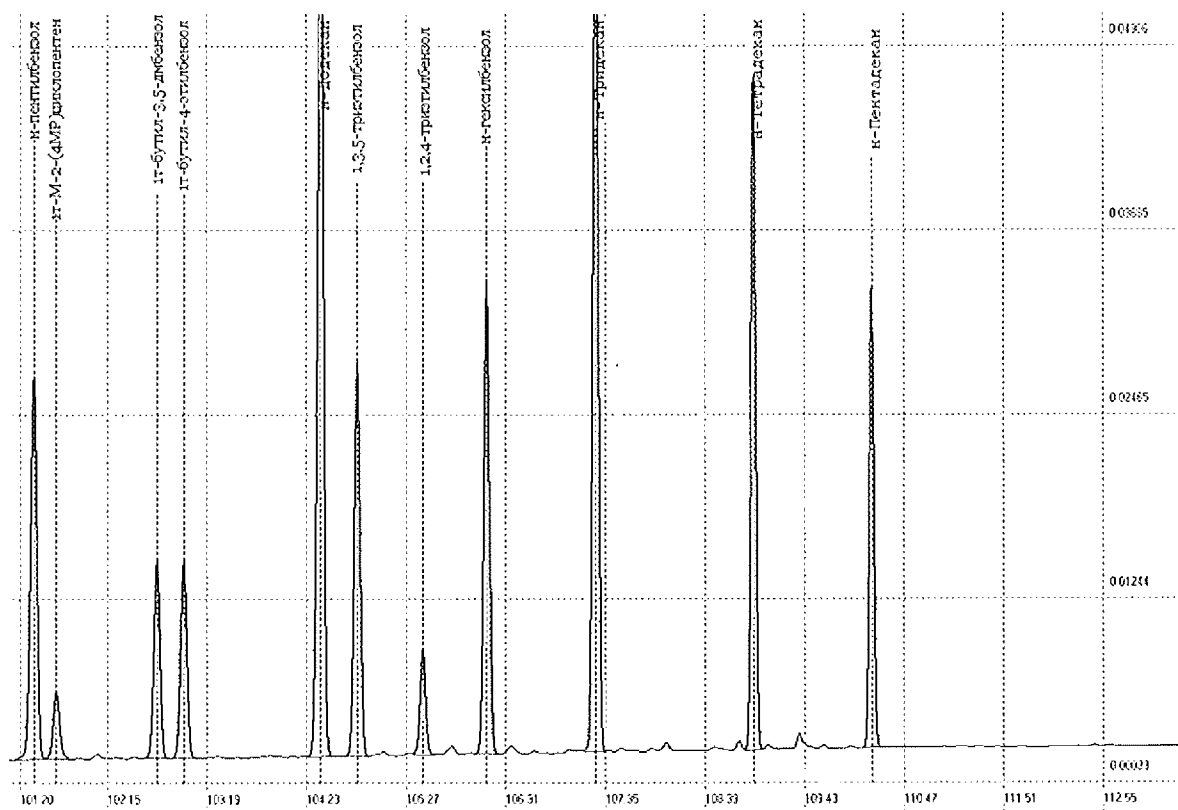


Рисунок В.7.1, лист 5

Таблица В.7.2 - Паспорт стандартной смеси

Наименование компонентов	t _{крит.} , °C	ММ, г/моль	N	Тип вещества	Паспорт			Результаты анализа смеси				
					t, мин. сек	KRI расчет	Масс. доля, %	t, мин. сек	KRI	Масс. доля, %	Относительное отклонение от паспорта, %	Отклонение KRI
1 3-Метилбутен-1	20,0	70,14	5	O	7,33	451,0	0,792	10,04	447,5	0,7163	-9,6	3,6
2 изо C5	27,8	72,15	5	I	7,65	466,4	0,407	10,32	467,3	0,4423	8,7	-1,0
3 Пентен-1	30,0	70,10	5	O	7,99	482,0	0,682	10,58	484,7	0,6515	-4,5	-2,7
4 2-Метилбутен-1	31,2	70,14	5	O	8,15	489,1	0,271	11,12	493,6	0,2482	-8,4	-4,4
5 n-Пентан	36,1	72,15	5	P	8,40	500,0	1,069	11,22	500,0	1,1488	7,5	0,0
6 2-Метил-1,3-бутадиен	34,0	70,13	5	O	8,39	499,6	0,595	11,32	503,5	0,1748	-70,6	-4,0
7 транс-Пентен-2	36,3	70,14	5	O	8,47	501,9	0,249	11,38	505,5	0,2253	-9,5	-3,6
8 цис-пентен-2	36,3	70,14	5	O	8,71	508,4	0,280	11,57	511,7	0,2477	-11,5	-3,3
9 4-Метилпентен-1	53,9	84,16	6	O	10,25	546,1	0,580	14,05	549,6	0,5837	0,6	-3,4
10 Цикло C5	49,3	70,14	5	N	10,62	554,4	1,218	14,34	557,5	1,2604	3,5	-3,1
11 2,3-ДМетил C4	58,0	86,18	6	I	10,65	555,0	1,191	14,41	559,1	1,2614	5,9	-4,1
12 2-метил C5	60,3	86,18	6	I	10,85	559,3	0,811	14,57	563,4	0,8783	8,3	-4,1
13 3-метил C5	63,3	86,18	6	I	11,62	575,2	0,728	16,01	579,4	0,7870	8,1	-4,2
14 Гексен-1	63,5	84,16	6	O	11,99	582,5	1,451	16,30	586,1	1,3802	-4,9	-3,6
15 n-Гексан	68,7	86,18	6	P	12,93	600,0	0,886	17,31	600,0	0,9864	11,3	0,0
16 транс-Гексен-2	67,9	84,16	6	O	13,05	601,5	0,349	17,58	604,4	0,3330	-4,6	-2,9

Примечание - Следующими цветами обозначены типы веществ:

	парафины (P)
	изопарафины (I)
	нафтенy (N)
	олефины (O)
	ароматика (A)

Продолжение таблицы В.7.2

Наименование компонентов	t _{гипс} , °C	ММ, г/моль	N	Тип вещества	Паспорт			Результаты анализа смеси				
					τ, мин. сек	KRI расчет	Масс. доля, %	τ, мин. сек	KRI	Масс. доля, %	Относительное отклонение от паспорта, %	Отклонение KRI
17 2-Метилпентен-2	67,3	84,16	6	O	13,21	603,6	0,581	18,12	606,6	0,4375	-24,7	-3,1
18 цис-Гексен-2	68,9	84,16	6	O	13,74	610,1	0,503	18,56	613,5	0,4808	-4,4	-3,4
19 2,2-ДМетил C5	79,2	100,21	7	I	14,55	619,7	0,147	20,06	624,0	0,1617	10,0	-4,3
20 МЦикло C5	71,8	84,16	6	N	14,81	622,6	0,642	20,21	626,1	0,6687	4,2	-3,5
21 2,4-ДМетил C5	80,5	100,21	7	I	15,09	625,7	0,068	20,51	630,4	0,0764	12,4	-4,6
22 2,2,3-ТМетил C4	80,9	100,21	7	I	15,56	630,9	0,375	21,28	635,5	0,4058	8,2	-4,6
23 Бензол	80,1	78,11	6	A	17,03	645,9	1,675	23,19	649,8	1,3938	-16,8	-3,9
24 3,3-ДМетил C5	86,1	100,21	7	I	17,53	650,7	0,735	24,07	655,8	0,7908	7,6	-5,0
25 Цикло C6	80,7	84,16	6	N	17,96	654,8	1,301	24,36	659,2	1,4048	8,0	-4,4
26 2-метил C6	90,1	100,21	7	I	18,98	664,0	0,757	26,03	668,7	0,8056	6,4	-4,7
27 2,3-ДМетил C5	89,8	100,21	7	I	19,15	665,5	0,754	26,16	670,0	0,8058	6,9	-4,6
28 1,1-ДМЦикло C5	87,5	98,19	7	N	19,49	668,4	0,599	26,38	672,3	0,6480	8,2	-3,9
29 3-метил C6	91,8	100,21	7	I	20,01	672,8	1,176	27,23	677,0	1,2021	2,2	-4,2
30 1ц,3-ДМЦикло C5	90,8	98,19	7	N	20,78	679,1	0,045	28,20	682,6	0,0487	8,2	-3,5
31 1т,3-ДМЦикло C5	91,7	98,19	7	N	21,13	681,9	0,942	28,45	685,0	0,9814	4,2	-3,2
32 3-этил C5	93,5	100,21	7	I	21,26	682,9	0,413	29,01	686,6	0,4482	8,5	-3,7
33 1т,2-ДМЦикло C5	91,9	98,19	7	N	21,47	684,5	0,483	29,12	687,6	0,5113	5,9	-3,1
34 Гептен-1	93,6	98,19	7	O	21,68	686,1	1,467	29,29	689,2	1,4374	-2,0	-3,1
35 транс-Гептен-3	95,7	98,19	7	O	22,96	695,7	0,721	31,07	698,2	0,6884	-4,5	-2,5
36 н-Гептан	98,4	100,20	7	P	23,56	700,0	1,826	31,28	700,0	1,9683	7,8	0,0
37 цис-Гептен-3	95,8	98,19	7	O	23,67	700,9	0,725	31,38	701,3	0,6202	-14,5	-0,4
38 транс-Гептен-2	97,9	98,19	7	O	23,88	702,6	0,696	32,17	706,0	0,6773	-2,7	-3,4
39 цис-Гептен-2	98,4	98,19	7	O	25,01	711,4	0,937	33,42	716,0	0,8339	-11,0	-4,6
40 МЦикло C6	100,9	98,19	7	N	25,89	718,0	1,052	34,44	723,2	1,1367	8,1	-5,2
41 2,2-ДМетил C6	106,8	114,23	8	I	26,31	721,1	0,346	35,22	726,8	0,3616	4,5	-5,7
42 ЭЦикло C5	103,5	98,19	7	N	27,62	730,4	0,884	36,54	735,2	0,9513	7,6	-4,8
43 2,5-ДМетил C6	109,1	114,23	8	I	27,91	732,4	0,383	37,19	737,4	0,8051	-3,4	-5,0
44 2,2,3-ТМетил C5	109,8	114,23	8	I	27,91	732,4	0,396	37,21	737,6			
45 2,4-ДМетил C6	109,4	114,23	8	I	28,15	734,0	0,367	37,37	739,0	0,3897	6,2	-4,9
46 1ц,2т,4ц-ТМЦикло C5	116,7	112,22	8	N	28,29	735,0	0,389	38,34	743,9	0,4076	4,8	-8,9
47 1ц,2т,3ц-ТМЦикло C5	112,2	112,22	8	N	30,14	747,1	0,247	39,56	750,8	0,2609	5,6	-3,7
48 Толуол	110,6	92,14	7	A	31,18	753,6	1,059	41,08	756,7	0,9709	-8,3	-3,1
49 2,3-ДМетил C6	115,6	114,23	8	I	32,31	760,4	0,166	42,40	763,9	0,1743	5,0	-3,5
50 2-метил C7	117,7	114,23	8	I	33,44	767,0	0,190	43,55	769,6	0,2106	10,9	-2,6
51 4-метил C7	117,7	114,23	8	I	33,67	768,3	0,394	44,12	770,8	0,4201	6,6	-2,5
52 3-метил C7	118,9	114,23	8	I	34,68	773,9	0,396	45,23	776,1	0,4337	9,5	-2,1
53 3-этил C6	118,5	114,23	8	I	34,84	774,8	0,397	45,35	777,0	0,6334	-3,5	-2,1
54 1ц,2ц,4-ТМЦикло C5	116,8	112,21	8	N	34,29	771,8	0,215	45,39	777,3			
55 1т,4-ДМЦикло C6	119,4	112,21	8	N	35,12	776,4	0,658	45,53	778,3	0,6890	4,7	-1,9
56 Октен-1	121,3	112,00	8	O	37,29	787,8	1,458	48,31	789,3	1,4748	1,2	-1,5
57 1,1-МЭЦикло C5	121,5	112,21	8	N	37,58	789,3	0,417	48,57	791,1	0,4440	6,5	-1,8
58 1т,2-ДМЦикло C6	123,4	112,21	8	N	38,05	791,7	0,390	49,32	793,4	0,4176	7,1	-1,7
59 1ц,2ц,3-ТМЦикло C5	123,0	112,22	8	N	39,01	796,5	0,157	50,49	798,5	0,1581	0,7	-2,0
60 н-Октан	125,7	114,23	8	P	39,74	800,0	2,310	51,13	800,0	2,4485	6,0	0,0
61 транс-2-Октен	125,0	112,22	8	O	39,95	801,1	0,399	52,03	804,3	0,3915	-1,9	-3,1
62 изопропилцикло C5	126,4	112,21	8	N	40,48	803,9	0,733	52,48	808,0	0,7696	5,0	-4,1
63 цис-Октен-2	125,6	112,22	8	O	41,38	808,6	0,809	53,58	813,8	0,7496	-7,3	-5,2
64 1ц,2-ДМЦикло C6	129,7	112,21	8	N	43,48	819,1	0,766	56,53	827,6	0,8266	7,9	-8,5
65 н-пропилцикло C5	131,0	112,21	8	N	44,55	824,3	0,795	58,19	834,1	1,6414	5,4	-9,8
66 1ц,3ц,5-ТМЦикло C6	138,4	126,24	9	N	44,55	824,3	0,763					
67 1,1,4-ТМЦикло C6	135,0	126,24	9	N	46,13	831,7	0,755	60,30	843,8	0,7863	4,1	-12,1
68 2,5-ДМетил C7	136,0	128,25	9	I	46,28	832,4	0,041	60,46	844,9	0,0387	-5,6	-12,5

Продолжение таблицы В.7.2

Наименование компонентов	t _{гип} , °C	ММ, г/моль	N	Тип вещества	Паспорт			Результаты анализа смеси				
					г, мин. сек	KRI расчет	Масс. доля, %	г, мин. сек	KRI	Масс. доля, %	Относительное отклонение от паспорта, %	Отклонение KRI
69 3,5-ДМетил C7 (D)	136,0	128,25	9	I	46,28	832,4	0,000					-12,5
70 3,3-ДМетил C7	137,0	128,25	9	I	46,57	833,7	0,193	61,10	846,6	0,5142	4,5	-12,9
71 3,5-ДМетил C7 (L)	136,0	128,25	9	I	46,57	833,7	0,299					-12,9
72 Этилбензол	136,2	106,16	8	A	48,35	841,7	1,599	63,13	855,2	1,5405	-3,7	-13,6
73 1ц,2г,4г- ТМЦикло С6	141,1	126,24	9	N	48,88	844,0	0,747	63,52	858,0	0,7888	5,6	-13,9
74 мета-Ксилол	139,1	106,16	8	A	50,39	850,5	0,529	65,20	863,9	0,5062	-4,3	-13,4
75 пара-Ксилол	138,4	106,16	8	A	50,65	851,6	1,056	65,36	865,0	0,9973	-5,6	-13,4
76 2,3-ДМетил C7	140,5	128,25	9	I	50,85	852,4	0,395	65,55	866,3	0,4084	3,4	-13,9
77 3,4-ДМетил C7 (D)	140,6	128,25	9	I	51,28	854,2	0,189	66,32	868,7	0,4155	2,8	-14,5
3,4-ДМетил C7 (L)	140,6	128,25	9	I	51,49	855,1	0,215					-13,6
78 2-метил C8	143,3	128,25	9	I	53,18	861,9	0,389	68,01	874,4	0,4050	4,1	-12,5
79 1ц,2г,4г- ТМЦикло С6	147,8	126,23	9	N	54,78	868,2	0,907	69,26	879,9	2,3225	4,2	-11,6
80 3-метил C8	144,2	128,25	9	I	54,87	868,6	1,322					-11,3
81 3,3-ДЭтил C5	146,2	128,25	9	I	55,08	869,4	0,427	69,42	880,9	0,4564	6,9	-11,5
82 1,1,2-ТМЦикло С6	145,2	126,24	9	N	55,92	872,6	0,882	70,18	883,1	1,4505	-3,1	-10,5
83 орто-ксилол	144,4	106,16	8	A	55,94	872,7	0,525	70,20	883,3			-10,6
84 Нонен-1	146,9	126,00	9	O	59,66	886,4	1,390	72,45	892,1	1,3437	-3,3	-5,8
85 изобутилцикло С5	148,0	126,24	9	N	59,95	887,4	0,665	73,04	893,3	0,6811	2,4	-5,9
86 транс-Нонен-3	155,0	126,24	9	O	61,69	893,5	0,396	74,05	896,9	0,3749	-5,3	-3,4
87 цис-Нонен-3	155,0	126,24	9	O	62,03	894,7	0,809	74,21	897,8	0,6953	-14,1	-3,2
88 n-Нонан	150,8	128,25	9	P	63,61	900	1,861	74,58	900,0	1,9368	4,1	0,0
89 транс-Нонен-2	148,5	126,24	9	O	63,71	900,6	0,394	75,28	903,7	0,4012	1,8	-3,0
90 изопропилбензол	152,4	120,19	9	A	65,08	908,9	0,514	76,37	911,8	0,5113	-0,5	-2,9
91 цис-Нонен-2	148,5	126,24	9	O	65,58	911,9	0,774	76,51	913,5	0,7401	-4,4	-1,6
92 изопропилцикло С6	154,8	126,24	9	N	66,18	915,5	1,014	77,33	918,4	1,0626	4,8	-2,9
93 2,2-ДМетил C8	156,9	142,28	10	I	67,38	922,5	0,405	78,13	923,0	0,4020	-0,7	-0,5
94 n-бутилцикло С5	156,6	126,24	9	N	69,65	935,5	0,630	80,04	935,8	0,6726	6,8	-0,3
95 3,3-ДМетил C8	161,2	142,28	10	I	70,89	942,4	0,820	81,02	942,3	0,8330	1,6	0,1
96 n-пропилбензол	159,2	120,19	9	A	71,42	945,3	1,048	81,31	945,5	1,0403	-0,7	-0,2
97 1-метил-3-этилбензол	161,3	120,19	9	A	72,94	953,5	0,523	82,41	953,3	0,4536	-13,3	0,3
98 1-метил-4-этилбензол	162,0	120,19	9	A	73,29	955,4	0,511	82,59	955,2	0,5485	7,3	0,2
99 2,3-ДМетил C8	164,3	142,28	10	I	74,51	961,9	0,234	83,53	961,0	0,5080	4,1	0,9
100 1,3,5-ТМетилбензол	164,7	120,19	9	A	75,48	966,9	0,254					5,9
101 1-Метил-2-Этилбензол	165,2	120,19	9	A	75,91	969,1	0,528	85,13	969,7	0,5246	-0,7	-0,5
102 2-метил C9	167,0	142,28	10	I	76,33	971,3	0,407	85,23	970,7	0,4092	0,6	0,7
103 3-этил C8	166,5	142,28	10	I	76,82	973,8	0,839	85,51	973,6	0,8572	2,2	0,2
104 3-метил C9	167,8	142,28	10	I	77,36	976,5	1,190	86,19	976,6	1,2163	2,2	0,0
105 трет-бутилбензол	169,1	120,20	10	A	78,41	981,8	1,050	87,19	982,9	1,4704	6,8	-1,0
106 1,2,4-ТМетилбензол	169,4	120,19	9	A	78,41	981,8	0,527	87,22	983,1			-1,3
107 изобутилцикло С6	171,3	140,27	10	N	79,05	985,0	1,372	88,01	987,2	1,4613	6,5	-2,2
108 Децен-1	170,6	140,27	10	O	80,04	989,9	1,212	88,35	990,6	1,1965	-1,3	-0,8
109 1г-Метил-2-н-ПропилЦ С6	171,0	140,27	10	N	80,61	992,6	0,322	89,24	995,7	0,3000	-6,8	-3,1
110 изобутилбензол	172,8	134,22	10	A	80,78	993,5	1,029	89,29	996,2	1,1174	8,6	-2,7
111 вторбутилбензол	173,3	134,22	10	A	81,15	995,3	0,518	89,49	998,2	0,5277	1,9	-3,0
112 n-Декан	174,1	142,28	10	P	82,14	1000,0	2,383	90,07	1000,0	2,3932	0,4	0,0
113 1-н-3-изопротилбензол	175,8	134,12	10	A	82,86	1006,3	0,263	91,10	1012,8	0,2641	0,4	-6,5
114 1-н-4-изопротилбензол	177,1	134,12	10	A	83,18	1009,1	0,516	91,35	1017,8	0,4930	-4,5	-8,7
115 1-н-2-изопротилбензол	178,2	134,20	10	A	84,89	1023,9	0,265	93,09	1036,6	0,2832	6,9	-12,6
116 1-н-3-н-пропилбензол	182,0	134,12	10	A	86,68	1039,1	0,379	94,37	1053,9	0,3850	1,6	-14,8
117 1-н-4-н-пропилбензол	183,4	134,12	10	A	87,15	1043,0	0,517	94,57	1057,8	0,5048	-2,4	-14,8
118 n-бутилбензол	183,3	134,12	10	A	87,27	1044,0	0,486	95,02	1058,7	0,4984	2,5	-14,7

Окончание таблицы В.7.2

Наименование компонентов	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	ММ, г/моль	N	Тип вещества	Паспорт			Результаты анализа смеси				
					τ , мин. сек	KRI расчет	Масс. доля, %	τ , мин. сек	KRI	Масс. доля, %	Относительное отклонение от паспорта, %	Отклонение KRI
119 1,3-ди-5-этилбензол	183,8	134,12	10	A	88,00	1050,1	0,261	95,10	1060,3	0,2492	-4,5	-10,2
120 1,2-диэтилбензол	183,4	134,12	10	A	88,12	1051,1	0,269	95,21	1062,4	0,2639	-1,9	-11,4
121 1-м-2-н-пропилбензол	185,0	134,12	10	A	88,50	1054,2	0,523	95,48	1067,6	0,5186	-0,9	-13,4
122 1,4-ди-2-этилбензол	186,8	134,12	10	A	89,77	1064,5	0,519	96,28	1075,3	0,4951	-4,6	-10,8
123 1,2-ди-4-этилбензол	189,5	134,12	10	A	90,66	1071,7	1,036	96,58	1081,0	1,0153	-2,0	-9,3
124 1,3-ди-2-этилбензол	190,0	134,12	10	A	91,31	1076,9	0,267	97,21	1085,3	0,2720	1,9	-8,4
125 1,2-ди-3-этилбензол	193,9	134,12	10	A	92,86	1089,1	0,605	98,12	1094,9	0,5632	-6,9	-5,8
126 н-Ундекан	195,9	156,31	11	P	94,26	1100,0	1,973	98,39	1100,0	1,9481	-1,3	0,0
127 1,2,4,5-тетраэтилбензол	196,8	134,12	10	A	94,41	1101,6	0,106	98,55	1104,6	0,1013	-4,4	-2,9
128 2-метилбутилбензол	196,7	148,24	11	A	94,46	1102,2	0,507	99,04	1107,2	0,5118	1,0	-5,0
129 н-дсептилбензол	205,4	148,24	11	A	98,39	1144,3	1,045	101,29	1148,9	1,0433	-0,2	-4,6
130 1-м-2-(4-МР)циклопентен	204,4	168,33	12	N	98,75	1148,1	0,181	101,44	1152,9	0,1959	8,2	-4,8
131 1-н-бутил-3,5-дмбензол	204,4	162,26	12	A	100,39	1165,1	0,513	102,47	1170,8	0,5214	1,6	-5,7
132 1-н-бутил-4-этилбензол	206,1	162,26	12	A	100,91	1170,4	0,527	103,05	1175,6	0,5246	-0,5	-5,2
133 н-Додекан	216,3	170,34	12	P	103,84	1200,0	2,505	104,33	1200,0	2,4141	-3,6	0,0
134 1,3,5-триэтилбензол	216,0	162,26	12	A	104,31	1205,9	0,995	104,56	1213,4	0,9340	-6,1	-7,5
135 1,2,4-триэтилбензол	217,7	162,26	12	A	105,92	1225,9	0,270	105,38	1237,4	0,2501	-7,4	-11,4
136 н-гексилбензол	226,1	162,26	12	A	107,73	1248,1	1,052	106,19	1260,7	1,0587	0,6	-12,6
137 н-Тридекан	235,4	184,37	13	P	112,09	1300,0	2,190	107,29	1300,0	2,0850	-4,8	0,0
138 н-Тетрадекан	253,7	198,39	14	P	119,54	1400,0	1,461	109,11	1400,0	1,3786	-5,6	0,0
139 н-Пентадекан	268,2	212,42	15	P	126,45	1500,0	1,017	110,27	1500,0	0,9291	-8,6	0,0

Таблица В.7.3 - Физико-химические характеристики компонентов и фракций, применяемые при анализе газов

Наименование компонентов и фракций	N_i	$t_i, ^\circ\text{C}$	ММ _i , г/моль	Плотность, кг/м ³	Компоненты и фракции
Метан	1,000	-161,5	16,04	260,0	C ₁
Этан	2,000	-88,6	30,07	339,9	C ₂
Пропан	3,000	-42,0	44,10	500,5	C ₃
изо-C4	4,000	-11,7	58,12	557,2	i-C ₄
н-Бутан	4,000	-0,5	58,12	578,8	C ₄
2,2-ДМетил C3	5,000	9,5	72,15	591,0	i-C ₅
изо-C5	5,000	27,8	72,15	619,6	
н-Пентан	5,000	36,1	72,15	626,2	C ₅
Цикло C5	5,000	49,3	70,14	745,4	F 45-60
2,2-ДМетил C4	6,000	49,7	86,18	649,1	
2,3-ДМетил C4	6,000	58,0	86,18	661,6	
2-Метил C5	6,000	60,3	86,18	653,1	F 60-70
3-Метил C5	6,000	63,3	86,18	664,3	
н-Гексан	6,000	68,7	86,18	659,4	
F 70-80	6,381	75,0	84,60	745,3	F 70-80

Окончание таблицы В.7.3

Наименование компонентов и фракций	N _i	t _i , °C	MM _i , г/моль	Плотность, кг/м ³	Компоненты и фракции
F 80-90	6,734	85,0	87,80	759,6	F 80-90
F 90-100	7,115	95,0	97,10	702,9	F 90-100
F 100-110	7,447	105,0	98,40	765,3	F 100-110
F 110-120	7,930	115,0	105,60	743,7	F 110-120
F 120-130	8,346	125,0	110,80	752,1	F 120-130
F 130-140	8,672	135,0	115,60	767,7	F 130-140
F 140-150	9,164	145,0	123,40	740,6	F 140-150
F 150-160	9,596	155,0	128,00	762,4	F 150-160
F 160-170	10,024	165,0	132,80	780,8	F 160-170
F 170-180	10,513	175,0	146,30	785,5	F 170-180
F 180-190	10,937	185,0	151,90	795,0	F 180-190
F 190-200	11,423	195,0	158,70	798,3	F 190-200
F 200-210	11,869	205,0	164,60	806,7	F 200-210
F 210-220	12,367	215,0	171,50	810,7	F 210-220
F 220-230	12,826	225,0	177,50	820,0	F 220-230
F 230-240	13,331	235,0	184,40	824,9	F 230-240
F 240-250	13,827	245,0	191,00	832,2	F 240-250
F 250-260	14,346	255,0	198,00	837,8	F 250-260
F 260-270	14,906	265,0	205,70	841,7	F 260-270
F 270-280	15,480	275,0	213,60	845,1	F 270-280
Примечание - Цифровые данные таблицы предназначены для заполнения базы по свойствам веществ и фракций в программном обеспечении «Анализатор», анализ газов. Разработчик - ООО НТФ «Бакс», (г. Самара).					

Приложение Г.7

(рекомендуемое)

Результаты анализа газов

Таблица Г.7.1 - Результаты хроматографического анализа типового газа с применением ПИД по медленной температурной программе на 100 м колонке

Наименование компонента	Тип компонента	KRI*	N _i	t _{кип.} , °C	ММ _i , г/моль	Плотность, кг/м ³	Содержание, % массовый		Компоненты и фракции	ММ _i , г/моль
							Компоненты	Компоненты и фракции		
Метан	P	100.0	1	-161.5	16.04	260.0	2.0365	2.0365	C1	16.04
Этан	P	200.0	2	-88.6	30.07	339.9	11.5095	11.5095	C2	30.07
Пропан	P	300.0	3	-42.0	44.10	500.5	45.1167	45.1167	C3	44.10
изо-C4	I	356.4	4	-11.7	58.12	557.2	6.5409	6.5409	i-C4	58.12
н-Бутан	P	400.0	4	-0.5	58.12	578.8	17.4069	17.4108	n-C4	58.12
транс-Бутен-2	O	406.8	4	0.9	56.10	604.2	0.0039			
2,2-ДМетил С3	I	410.4	5	9.5	72.15	591.0	0.0637	4.5559	i-C5	72.14
O1	O	452.7	5	23.0	70.14	630.0	0.0008			
изо-C5	I	467.3	5	27.8	72.15	619.6	4.4754			
Пентен-1	O	479.8	5	30.0	70.13	640.5	0.0021			
2-Метилбутен-1	O	490.3	5	31.2	70.14	650.4	0.0139	5.5535	n-C5	72.15
н-Пентан	P	500.0	5	36.1	72.15	626.2	5.5521			
цис-Пентен-2	O	516.3	5	36.3	70.14	648.0	0.0014	0.5064	F 45-60	76.26
Цикло C5	N	557.5	5	49.3	70.14	745.4	0.2760			
2,2-ДМетил С4	I	529.6	6	49.7	86.18	649.1	0.0746			
O6	O	539.8	5	52.5	70.14	650.0	0.0121			
2,3-ДМетил С4	I	559.0	6	58.0	86.18	661.6	0.1438			

* Значение логарифмического индекса Ковача, рассчитанное на основании времен выхода парафинов на конкретной хроматограмме.

Продолжение таблицы Г.7.1

Наименование компонента	Тип компонента	KRI*	N _i	t _{кип.} , °C	ММ _i , г/моль	Плотность, кг/м ³	Содержание, % массовый		Компоненты и фракции	ММ _i , г/моль
							Компоненты	Компоненты и фракции		
2-Метил C5	I	563,2	6	60,3	86,18	653,1	1,0364	3,2823	F 60-70	86,18
3-Метил C5	I	579,2	6	63,3	86,18	664,3	0,5751			
2-ЭтилБутен-1	O	594,9	6	64,7	84,16	694,4	0,0023			
n-Гексан	P	600,0	6	68,7	86,18	659,4	1,6685			
МЦикло C5	N	623,7	6	71,8	84,16	748,6	0,5347	0,5539	F 70-80	84,63
2,2-ДМетил C5	I	621,7	7	79,2	100,21	673,8	0,0192			
Бензол	A	646,4	6	80,1	78,11	878,9	0,1389	0,7212	F 80-90	85,67
2,4-ДМетил C5	I	627,5	7	80,5	100,21	672,7	0,0325			
Цикло C6	N	655,6	6	80,7	84,16	778,5	0,4308			
2,2,3-ТМетил C4	I	632,6	7	80,9	100,21	690,1	0,0038			
3-МетилГексен-1	O	650,6	7	83,9	98,19	695,9	0,0042			
3,3-ДМетил C5	I	652,4	7	86,1	100,21	693,2	0,0095			
1,1-ДМЦикло C5	N	669,9	7	87,5	98,19	754,5	0,0428			
2,3-ДМетил C5	I	667,4	7	89,8	100,21	695,1	0,0587			
2-Метил C6	I	665,8	7	90,1	100,21	678,6	0,1614	1,1049	F 90-100	99,65
1ц,3-ДМЦикло C5	N	680,9	7	90,8	98,19	744,8	0,0822			
1т,3-ДМЦикло C5	N	683,7	7	91,7	98,19	748,8	0,0707			
3-Метил C6	I	674,9	7	91,8	100,21	687,1	0,1810			
1т,2-ДМЦикло C5	N	686,4	7	91,9	98,19	751,4	0,1367			
3-Этил C5	I	685,5	7	93,5	100,21	698,1	0,0142			
n-Гептан	P	700,0	7	98,4	100,20	683,7	0,4473			
1ц,2-ДМЦикло C5	N	720,0	7	99,5	98,19	732,2	0,0115			
МЦикло C6	N	720,5	7	100,9	98,19	769,4	0,3473	0,4244	F 100-110	100,03
ЭЦикло C5	N	733,3	7	103,5	98,19	766,4	0,0214			
2,2-ДМетил C6	I	724,4	8	106,8	114,23	695,3	0,0329			
2,5-ДМетил C6	I	735,7	8	109,1	114,23	693,5	0,0105			
2,4-ДМетил C6	I	737,5	8	109,4	114,23	700,3	0,0123			

Продолжение таблицы Г.7.1

Наименование компонента	Тип компонента	KRI*	N _i	t _{кип.} , °C	MM _i , г/моль	Плотность, кг/м ³	Содержание, % массовый		Компоненты и фракции	MM _i , г/моль
							Компоненты	Компоненты и фракции		
1т,2ц,3-ТМЦикло C5	N	749,9	8	110,4	112,22	770,4	0,0332	0,3170	F 110-120	110,58
Толуол	A	756,1	7	110,6	92,14	867,0	0,0366			
3,3-ДМетил C6	I	744,3	8	112,0	114,23	710,0	0,0042			
О43	O	763,7	8	115,0	112,22	732,2	0,0063			
2,3-ДМетил C6	I	764,0	8	115,6	114,23	712,1	0,0087			
2-Метил-3-Этил C5	I	764,9	8	115,6	114,23	712,1	0,0054			
1ц,2т,4-ТМЦикло C5	N	742,6	8	116,7	112,22	763,4	0,0278			
1ц,2ц,4-ТМЦикло C5	N	773,9	8	116,8	112,21	762,0	0,0012			
2-Метил C7	I	770,0	8	117,7	114,23	697,9	0,0597			
4-Метил C7	I	771,4	8	117,7	114,23	704,6	0,0170			
3,4-ДМетил C6	I	772,5	8	117,7	114,23	719,2	0,0025			
3-Этил C6	I	776,9	8	118,5	114,23	713,6	0,0526			
3-Метил C7	I	776,9	8	118,9	114,23	705,8	0,0357			
1ц,3-ДМЦикло C6	N	774,3	8	119,4	112,21	762,5	0,0017			
1т,4-ДМЦикло C6	N	778,7	8	119,4	112,21	762,5	0,0172			
1,1-ДМЦикло C6	N	783,3	8	119,6	112,21	780,9	0,0073			
3ц-ЭМЦикло C5	N	787,1	8	121,1	112,21	767,0	0,0058	0,1719	F 120-130	113,76
3т-ЭМЦикло C5	N	788,9	8	121,1	112,21	767,0	0,0058			
Октен-1	O	789,9	8	121,3	112,00	710,0	0,0105			
1,1-МЭЦикло C5	N	791,4	8	121,5	112,21	780,9	0,0014			
1т,2-ДМЦикло C6	N	793,6	8	123,4	112,21	776,0	0,0209			
2,4,4-ТМетил C6	I	806,9	9	124,1	128,26	739,2	0,0012			
н-Октан	P	800,0	8	125,7	114,23	702,5	0,1251			
изоПропилЦикло C5	N	806,7	8	126,4	112,21	776,5	0,0011			

Продолжение таблицы Г.7.1

Наименование компонента	Тип компонента	KRI*	N _i	t _{кип.} , °C	MM _i , г/моль	Плотность, кг/м ³	Содержание, % массовый		Компоненты и фракции	MM _i , г/моль
							Компоненты	Компоненты и фракции		
Naften 3	N	819,6	8	131,0	112,21	780,0	0,0012	0,0941	F 130-140	122,09
2,2-ДМетил C7	I	822,4	9	132,7	128,25	710,5	0,0023			
2,4-ДМетил C7	I	827,8	9	132,9	128,25	715,3	0,0267			
4,4-ДМетил C7	I	830,5	9	132,9	128,25	715,3	0,0102			
2,2,3,4-тетраМетил C5	I	812,8	9	133,0	128,26	738,9	0,0011			
2,2-ДМ-3-Этил C5	I	823,8	9	133,8	128,00	730,0	0,0037			
Naften 2	N	817,0	8	135,0	112,21	780,0	0,0011			
Naften 7	N	838,7	8	135,0	112,21	780,0	0,0011			
Naften 11	N	847,2	9	135,0	126,24	780,0	0,0030			
2,6-ДМетил C7	I	837,0	9	135,2	128,25	708,9	0,0053			
2,5-ДМетил C7	I	840,1	9	136,0	128,25	716,7	0,0017			
Этилбензол	A	846,1	8	136,2	106,16	867,0	0,0060			
2-метил-4-этил C6	I	835,6	9	137,0	128,25	725,6	0,0015			
3,3-ДМетил C7	I	841,8	9	137,0	128,25	725,6	0,0009			
пара-Ксилол	A	856,2	8	138,4	106,16	861,0	0,0028			
1ц,3ц,5-ТМЦикло C6	N	833,1	9	138,4	126,24	769,7	0,0152			
мета-Ксилол	A	855,1	8	139,1	106,16	864,2	0,0103			

Продолжение таблицы Г.7.1

Наименование компонента	Тип компонента	KRI*	N _i	t _{кип.} , °C	ММ _i , г/моль	Плотность, кг/м ³	Содержание, % массовый		Компоненты и фракции	ММ _i , г/моль
							Компоненты	Компоненты и фракции		
2,3-ДМетил С7	I	857,9	9	140,5	128,25	726,0	0,0058	0,0454	F 140-150	123,74
3,4-ДМетил С7	I	860,0	9	140,6	128,25	731,4	0,0027			
1ц,2т,4т- ТМЦикло С6	N	848,5	9	141,1	126,24	780,0	0,0055			
4-Метил С8	I	866,8	9	142,4	128,25	720,2	0,0040			
3-Этил С7	I	873,3	9	143,0	128,25	726,6	0,0007			
2-Метил С8	I	867,9	9	143,3	128,25	713,4	0,0060			
3-Метил С8	I	875,0	9	144,2	128,25	720,5	0,0060			
орто-Ксилол	A	878,4	8	144,4	106,16	880,2	0,0071			
Isomer 4	I	863,3	9	145,0	128,25	730,0	0,0009			
Naften 16	N	871,9	9	145,0	126,24	780,0	0,0011			
Naften 18	N	885,3	9	145,0	126,24	780,0	0,0015			
Naften 19	N	885,5	9	145,0	126,24	780,0	0,0030			
Isomer 8	I	887,6	9	145,0	128,25	730,0	0,0013			
н-Нонан	P	900,0	9	150,8	128,25	717,6	0,0236	0,0332	F 150-160	130,15
1,1-МЭЦикло С6	N	900,8	9	152,2	126,24	806,2	0,0029			
изоПропилбензол	A	911,7	9	152,4	120,19	861,8	0,0008			
3,3,5-ТМетил С7	I	914,8	10	155,7	142,00	742,8	0,0023			
2,2-ДМетил С8	I	931,5	10	156,9	142,28	724,5	0,0036			
2,6-ДМетил С8	I	943,4	10	160,4	142,28	727,6	0,0029	0,0156	F 160-170	137,11
3,6-ДМетил С8	I	950,4	10	160,8	142,28	736,3	0,0022			
3,3-ДМетил С8	I	946,5	10	161,2	142,28	739,0	0,0010			
1-Метил-3-Этилбензол	A	954,5	9	161,3	120,19	864,5	0,0016			
2,3-ДМетил С8	I	961,9	10	164,3	142,28	737,9	0,0010			
Isomer 15	I	963,3	10	165,0	142,28	740,0	0,0006			
5-Метил С9	I	970,2	10	165,1	142,29	732,6	0,0017			
3,3,4-ТМетил С7	I	959,0	10	165,6	142,28	724,0	0,0011			
2-Метил С9	I	972,4	10	167,0	142,28	726,4	0,0011			
3-Метил С9	I	977,9	10	167,8	142,28	733,4	0,0009			
1,2,4-ТМетилбензол	A	983,0	9	169,4	120,19	875,8	0,0016			

Окончание таблицы Г.7.1

Наименование компонента	Тип компонента	KRI*	N _i	t _{кип.} , °C	ММ _i , г/моль	Плотность, кг/м ³	Содержание, % массовый		Компоненты и фракции	ММ _i , г/моль
							Компоненты	Компоненты и фракции		
н-Декан	Р	1000.0	10	174.1	142.28	730.0	0.0046	0.0060	F 170-180	143.04
выше C10 до 180°C	—	1005.5	11	175.0	145.50	789.9	0.0015			
СУММА							100.0000	100.0000		

Таблица Г.7.2 - Пример представления результатов анализа типового газа с применением насадочных колонок и ДТП

Компоненты	Массовый К _{чув} (ГОСТ 14920-79)	Площадь S, у.е.	Параметр пика S·K _{чув}	Массовая доля, %	Вычет воздуха	Массовая доля без воздуха, %
O ₂	1,18	15450,0	18231,0	0,0161	0,0000	0,0000
N ₂	0,98	441168,1	432344,8	0,3820	0,3320	0,3322
CO ₂	1,34	2012735,5	2697065,6	2,3831	2,3829	2,3845
C ₁	0,66	115285336,0	76088321,8	67,2296	67,2296	67,2741
C ₂	0,87	18284612,0	15907612,4	14,0555	14,0555	14,0649
C ₃	1,00	11042414,0	11042414,0	9,7568	9,7568	9,7632
i-C ₄	1,04	2385096,3	2480500,1	2,1917	2,1917	2,1932
n-C ₄	1,00	2526178,3	2526178,3	2,2321	2,2321	2,2335
i-C ₅	1,04	638764,4	664315,0	0,5870	0,5870	0,5874
n-C ₅	1,01	506092,3	511153,3	0,4516	0,4516	0,4519
C ₆₊	0,904*	894623,4	808739,6	0,7146	0,7146	0,7151
Сумма				100,0000	99,9337	100,0000
Воздух, % массовый	0,0663					

* Массовый коэффициент чувствительности выведен экспериментальным путем для конкретного прибора.

Таблица Г.7.3 - Сшивка результатов анализа типового газа, полученных с применением ПИД и ДТП

Компоненты и фракции	Свойства компонентов и фракций		Массовая доля, %		Приведенная массовая доля компонентов сшивки d_i , %		Выбор коэффициентов сшивки β_i			Итоговый коэффициент сшивки β	Сшивка (ПИД+ДТП)	ИТОГ, % массовый
	t_i , °C	ММ $_i$, г/моль	ПИД	ДТП	$d_i^{ДПД}$	$d_i^{ДТП}$	$\frac{d_i^{ДПД}}{d_i^{ДТП}}$	β_i	Отклонение от среднего, %			
N ₂	-195,8	28,01		0,3322							0,3459	0,3364
CO ₂	-78,5	44,01		2,3845							2,4830	2,4147
C ₁	-161,5	16,04	70,8120	67,2741	71,4433	69,6649	1,03	1,04	-1,3	1,04	70,8120	68,8639
C ₂	-88,6	30,07	13,2000	14,0649	13,3176	14,5647	0,91		-12,0		13,2000	12,8368
C ₃	-42,1	44,10	9,0938	9,7632	9,1749	10,1102	0,91		-12,6		9,0938	8,8436
i-C ₄	-11,7	58,12	2,3016	2,1932	2,3221	2,2711	1,02		-1,6		2,3016	2,2382
n-C ₄	-0,5	58,12	2,4665	2,2335	2,4885	2,3129	1,08		3,6		2,4665	2,3987
i-C ₅	27,9	72,15	0,7085	0,5874	0,7149	0,6082	1,18		13,1		0,7085	0,6890
n-C ₅	36,1	72,15	0,5340	0,4519	0,5388	0,4680	1,15		10,8		0,5340	0,5193
F 45 - 60	52,5	86,18	0,0656								0,0656	0,0638
F 60 - 70	65,0	86,18	0,3094								0,3094	0,3009
F 70 - 80	75,0	84,60	0,0596								0,0596	0,0579
F 80 - 90	85,0	87,80	0,1054								0,1054	0,1025
F 90 - 100	95,0	97,10	0,1072								0,1072	0,1042
F 100 - 110	105,0	98,40	0,1002								0,1002	0,0974
F 110 - 120	115,0	105,60	0,0673								0,0673	0,0654
F 120 - 130	125,0	110,80	0,0243								0,0243	0,0236
F 130 - 140	135,0	115,60	0,0233								0,0233	0,0227
F 140 - 150	145,0	123,40	0,0077								0,0077	0,0075
F 150 - 160	155,0	128,00	0,0058								0,0058	0,0057
F 160 - 170	165,0	132,80	0,0039								0,0039	0,0038
F 170 - 180	175,0	146,30	0,0026								0,0026	0,0025
F 180 - 190	185,0	151,90	0,0011								0,0011	0,0011
F 190 - 200	195,0	158,70	0,0003								0,0003	0,0003
C ₆₊				0,7151								
Сумма			100,0000	100,0000	100,0000	100,0000					102,8289	100,0000

Примечание - Желтым фоном отмечены выбранные коэффициенты сшивки.

Таблица Г.7.4 - Форма протокола представления результатов хроматографического анализа типового газа

Месторождение: _____				
Организация: _____				
Место отбора пробы: _____				
Дата отбора:		дд.мм.гг.		
Тип газа:		Газ сепарации (дегазации)		

Компоненты и фракции	Свойства компонентов и фракций		Содержание, % массовый	Погрешность определения $\pm \Delta$, % массовый
	$t_b, ^\circ\text{C}$	MM_i , г/моль		
N ₂	-195,8	28,01		
CO ₂	-78,5	44,01		
C ₁	-161,5	16,04		
C ₂	-88,6	30,07		
C ₃	-42,1	44,10		
i-C ₄	-11,7	58,12		
n-C ₄	-0,5	58,12		
i-C ₅	27,9	72,15		
n-C ₅	36,1	72,15		
F 45 - 60	52,5	86,18		
F 60 - 70	65,0	86,18		
F 70 - 80	75,0	84,60		
F 80 - 90	85,0	87,80		
F 90 - 100	95,0	97,10		
F 100 - 110	105,0	98,40		
F 110 - 120	115,0	105,60		
F 120 - 130	125,0	110,80		
F 130 - 140	135,0	115,60		
F 140 - 150	145,0	123,40		
F 150 - 160	155,0	128,00		
F 160 - 170	165,0	132,80		
F 170 - 180	175,0	146,30		
F 180 - 190	185,0	151,90		
F 190 - 200	195,0	158,70		
Сумма				
Воздух, % массовый				
Молекулярная масса газа, г/моль				
Сжимаемость газа при стандартных условиях				
Плотность газа при стандартных условиях, г/см ³				
Оператор			ФИО	

Примечание - Молекулярные массы приведены из таблицы физико-химических характеристик.

Приложение Д.7

(обязательное)

Установление массовых коэффициентов чувствительности детектора по теплопроводности к компонентам C_1 - C_5 , C_{6+}

Для нахождения массовых долей компонентов регистрируемые площади пиков должны умножаться на коэффициенты чувствительности, предварительно экспериментально установленные для каждого из исследуемых компонентов в выбранных условиях процесса разделения. Численные значения коэффициентов чувствительности зависят от геометрии детектора и существующих в нем аэродинамических условий, поэтому установление $k_i^{\text{чувствДТП}}$ проводят индивидуально для каждого ДТП однократно с последующим контролем соответствия по ГСО.

В случае замены детектора или какой-либо из его частей, либо других конструктивных изменений, обязательно проводят процедуру определения массовых коэффициентов чувствительности повторно.

Для определения коэффициентов чувствительности используют данные состава газов, различных по содержанию компонентов (газы сепарации и дегазации) в количестве не менее 40 проб, проанализированных в соответствии с разделом 7 настоящего стандарта.

Состав газов, полученный на капиллярной колонке и ПИД, представляют в виде площадей компонентов C_1 - C_5 , C_{6+} (фракция C_{6+} включает сумму всех углеводородов C_6 и выше).

Переход от площадей компонентов газа к их массам m_i , мкг, поступающим на детектор, осуществляют по формуле

$$m_i = S_i \cdot k_i^{\text{чувствПИД}} \cdot k, \quad (\text{Д.7.1})$$

где k – коэффициент, равный $1 \cdot 10^{-6}$, предназначен для перевода единиц площади из мВ·с в кВ·с.

Площади пиков компонентов соответствующих газов, полученные с ДТП, компонентного состава C_1 - C_5 , C_{6+} умножают на коэффициент k .

Для исключения из выборки случайных выбросов используют метод наименьших квадратов. Зависимости $S_{\text{ДТП}} = f(m_{\text{ПИД}})$ описываются линейной функцией.

Для каждого компонента строят график зависимости площади компонента от его массы, рисунки Д.7.1-Д.7.7.

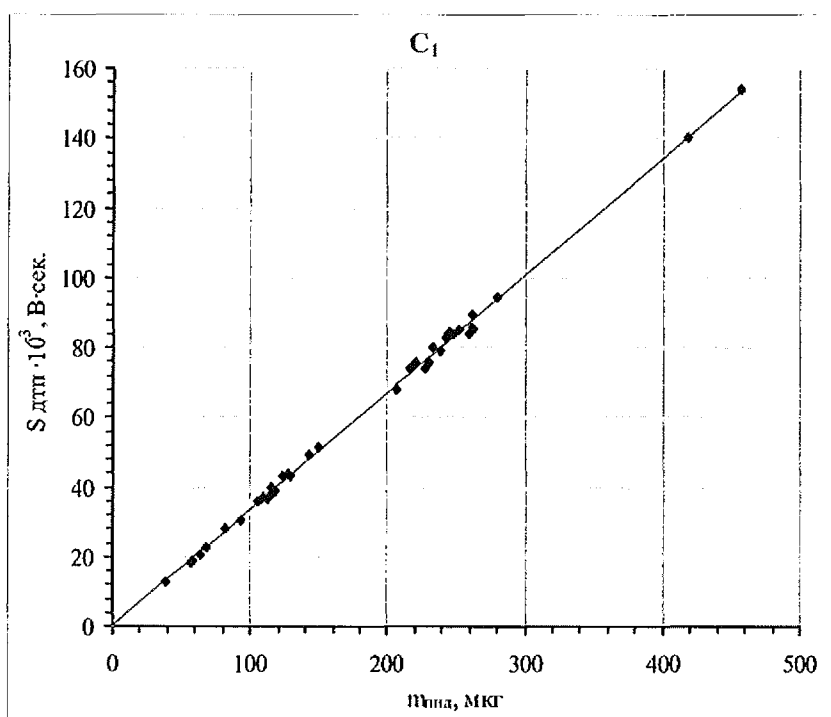


Рисунок Д.7.1 - Зависимость площади пика метана от его массы, поступающей на детектор

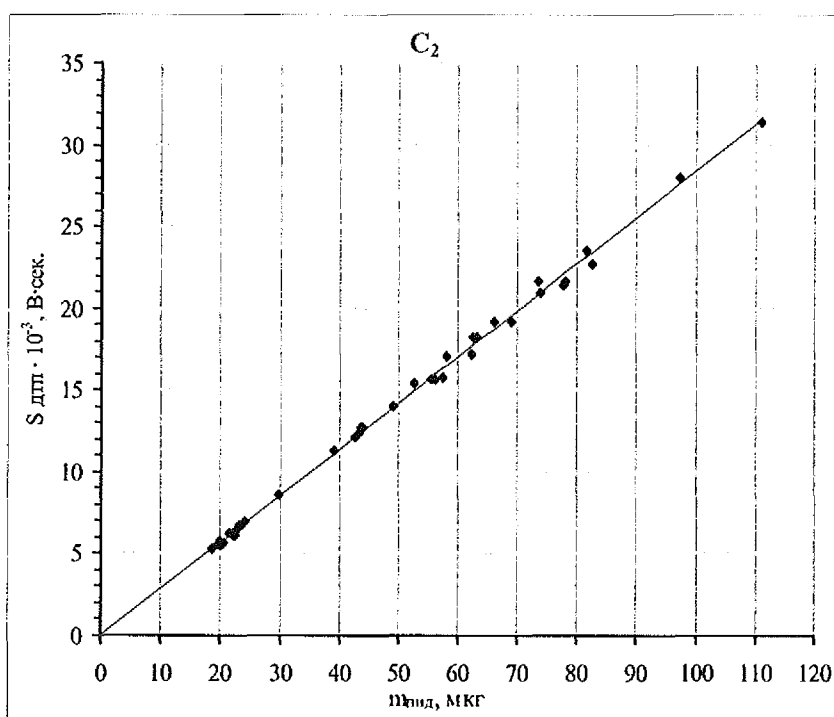


Рисунок Д.7.2 - Зависимость площади пика этана от его массы, поступающей на детектор

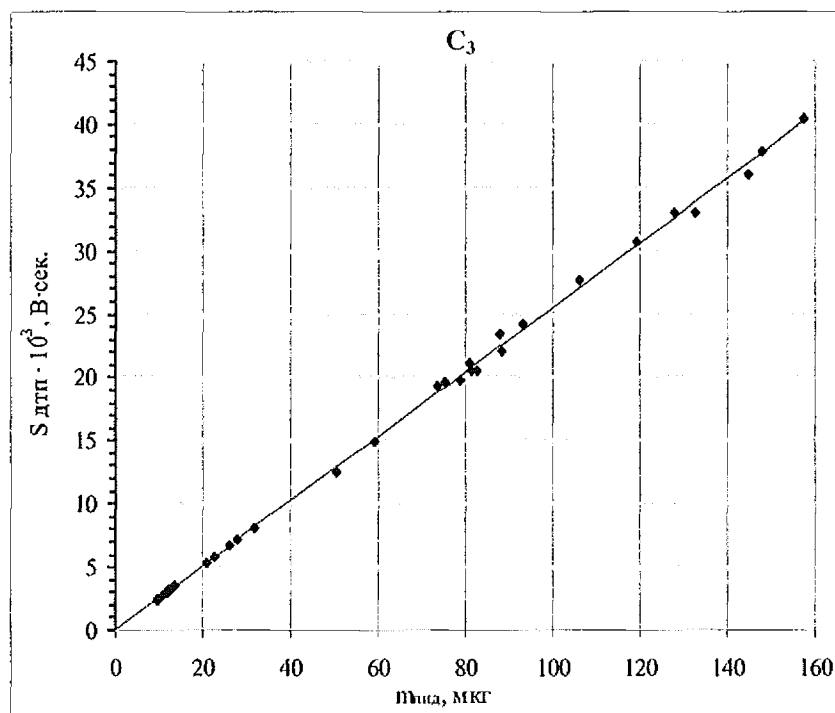


Рисунок Д.7.3 - Зависимость площади пика пропана от его массы, поступающей на детектор

Для компонентов $i\text{-}C_4$ и $n\text{-}C_4$ зависимость $S_{дпн} = f(m_{пид})$ описывается одной линией.

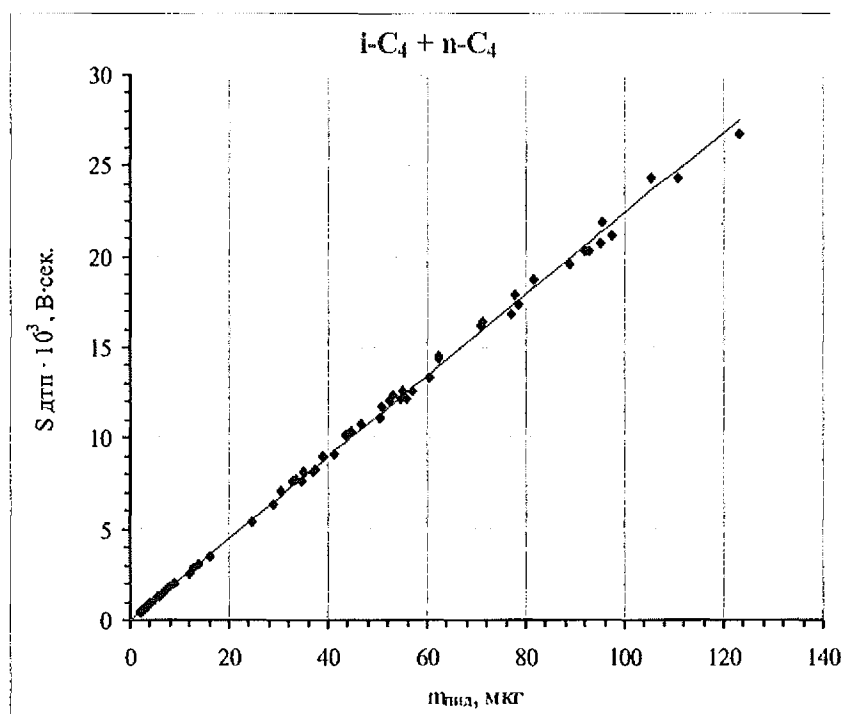


Рисунок Д.7.4 - Зависимость площадей пиков изобутана и н-бутана от их масс, поступающих на детектор

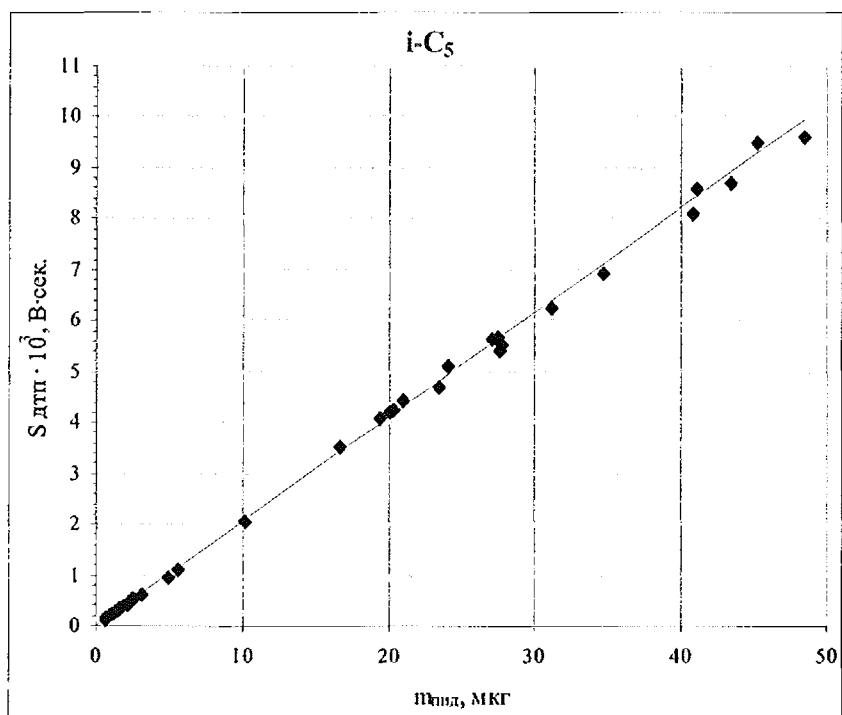


Рисунок Д 7.5 - Зависимость площади пика изопентана от его массы, поступающей на детектор

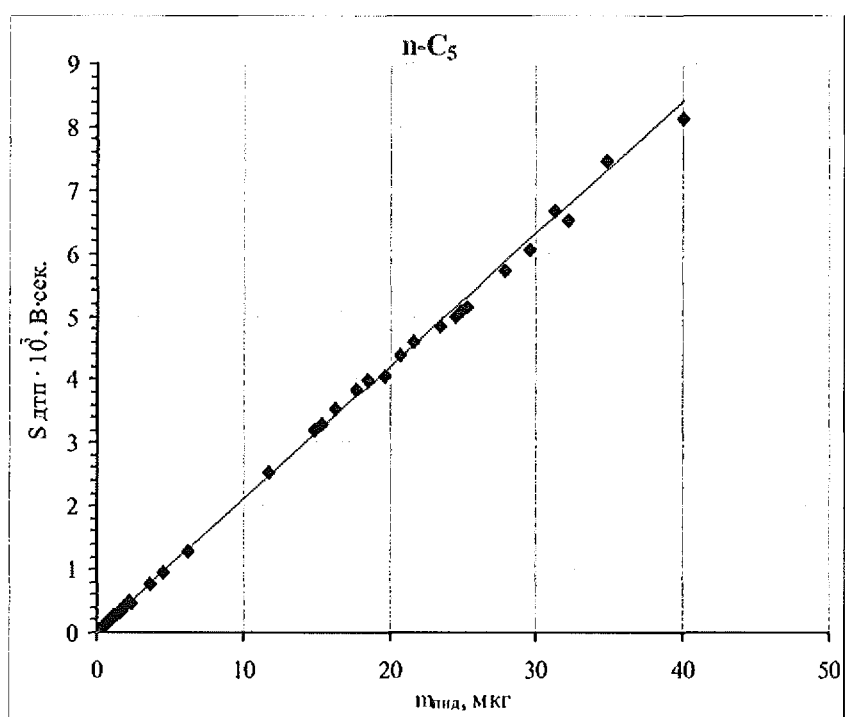


Рисунок Д.7.6 - Зависимость площади пика пентана от его массы, поступающей на детектор

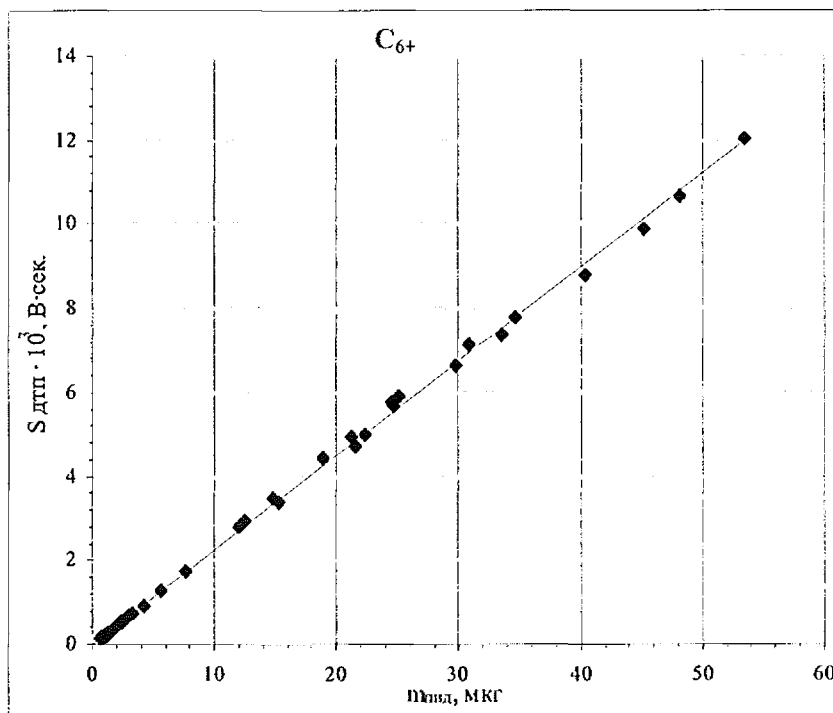


Рисунок Д.7.7 - Зависимость площади пика C_{6+} от его массы, поступающей на детектор

Чувствительность детектора ДТП к компоненту, А, определяют по тангенсу угла наклона прямой $A = \operatorname{tg} \alpha$ из уравнения, описывающего линейную зависимость площади пика компонента от его массы

$$Y = A \cdot X + B. \quad (\text{Д.7.2})$$

Абсолютный коэффициент чувствительности рассчитывают по формуле

$$K_{\text{абс}} = \frac{1}{A}, \quad (\text{Д.7.3})$$

где $K_{\text{абс}}$ – абсолютный коэффициент чувствительности ДТП к компоненту.

Относительный коэффициент чувствительности, применяемый при вычислении массовой доли компонентов газа, рассчитывают относительно н-бутана.

8 Методика выполнения измерений массовых долей компонентов и фракций в стабильных жидких углеводородах методом газовой хроматографии

8.1 Область применения

8.1.1 Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений (МВИ) массовых долей компонентов и фракций в стабильных жидких углеводородах, элюирующихся до $n\text{-C}_{48}$ (температура конца кипения не выше $590\text{ }^{\circ}\text{C}$) методом газовой хроматографии в диапазонах, указанных в таблице 8.1. Метод, лежащий в основе МВИ, применим для стабильных конденсатов, продуктов их переработки и фракций с массовой долей смолоасфальтеновой части не более 1 %, т.е. смесей конденсата и нефти с массовой долей нефти не более 20 %.

8.1.2 МВИ содержит метод расчета молекулярной массы исследуемой смеси стабильных жидких углеводородов.

8.1.3 МВИ предназначена для применения в аналитических (испытательных) лабораториях для контроля содержания углеводородных компонентов и фракций в стабильных жидких углеводородах при решении задач учета и оценки качества углеводородного сырья при его добыче, транспортировке и переработке.

Таблица 8.1 - Наименование компонента (фракции), диапазон измерений, значения показателей точности, правильности, воспроизводимости и повторяемости

Наименование компонента (фракции), диапазон измерений, % (массовая доля)	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности методики при вероятности $P=0,95$), $\pm\delta_s$, %	Показатель точности* (границы относительной погрешности методики при вероятности $P=0,95$), $\pm\delta_n$, %
<u>Метан</u> от 0,0010 до 0,0200 вкл.	15	25	10	50
<u>Этан</u> от 0,0010 до 0,2000 вкл.	8	12	10	25
<u>Пропан</u> от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 4,0000 вкл.	15 8 5	25 12 7	10 10 10	50 25 17
<u>Изобутан</u> от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 4,0000 вкл.	15 8 4	25 12 6	10 10 10	50 25 15
* Соответствует расширенной неопределенности $U_{0,95}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата $k=2$.				

Продолжение таблицы 8.1

Наименование компонента (фракции), диапазон измерений, % (массовая доля)	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности методики при вероятности $P=0,95$), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности методики при вероятности $P=0,95$), $\pm\delta_t$, %
Бутан				
от 0,0010 до 0,0500 вкл.	15	25	10	50
св. 0,0500 до 0,5000 вкл.	8	12	10	25
св. 0,5000 до 8,0000 вкл.	4	6	10	15
Изопентан				
от 0,0010 до 0,0500 вкл.	15	25	10	50
св. 0,0500 до 0,5000 вкл.	8	12	10	25
св. 0,5000 до 50,000 вкл.	2	4	10	13
Пентан				
от 0,0010 до 0,0500 вкл.	15	25	10	50
св. 0,0500 до 0,5000 вкл.	8	12	10	25
св. 0,5000 до 50,000 вкл.	2	4	10	13
F 45-60				
от 0,0010 до 0,0500 вкл.	15	25	10	50
св. 0,0500 до 0,5000 вкл.	8	12	10	25
св. 0,5000 до 15,000 вкл.	5	7	10	17
F 60-70				
от 0,0010 до 0,0500 вкл.	10	20	10	40
св. 0,0500 до 1,0000 вкл.	4	8	10	18
св. 1,0000 до 65,000 вкл.	1	3	10	11
F 70-80				
от 0,0010 до 0,0500 вкл.	10	20	10	40
св. 0,0500 до 0,5000 вкл.	4	8	10	18
св. 0,5000 до 25,000 вкл.	1	3	10	11
F 80-90				
от 0,0010 до 0,0500 вкл.	10	20	10	40
св. 0,0500 до 1,0000 вкл.	4	8	10	18
св. 1,0000 до 25,000 вкл.	1	3	10	11
F 90-100				
от 0,0010 до 0,0500 вкл.	10	20	10	40
св. 0,0500 до 1,0000 вкл.	4	8	10	18
св. 1,0000 до 35,000 вкл.	1	3	10	11
F 100-110				
от 0,0010 до 0,0500 вкл.	10	20	10	40
св. 0,0500 до 1,0000 вкл.	6	10	10	22
св. 1,0000 до 45,000 вкл.	2	4	10	13
F 110-120				
от 0,0010 до 0,0500 вкл.	10	20	10	40
св. 0,0500 до 1,0000 вкл.	4	8	10	18
св. 1,0000 до 45,000 вкл.	1	3	10	11
F 120-130				
от 0,0010 до 0,0500 вкл.	10	20	10	40
св. 0,0500 до 1,0000 вкл.	4	8	10	18
св. 1,0000 до 30,000 вкл.	1	3	10	11
F 130-140				
от 0,0010 до 0,0500 вкл.	10	20	10	40
св. 0,0500 до 1,0000 вкл.	4	8	10	18
св. 1,0000 до 30,000 вкл.	1	3	10	11
F 140-150				
от 0,0010 до 0,0500 вкл.	10	20	10	40
св. 0,0500 до 0,5000 вкл.	4	8	10	18
св. 0,5000 до 25,000 вкл.	1	3	10	11

Продолжение таблицы 8.1

Наименование компонента (фракции), диапазон измерений, % (массовая доля)	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности методики при вероятности $P=0,95$), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности методики при вероятности $P=0,95$), $\pm\delta_{\text{т}}$, %
F 150-160 от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 1,0000 вкл. св. 1,0000 до 35,000 вкл.	10 4 1	20 8 3	10 10 10	40 18 11
F 160-170 от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 1,0000 вкл. св. 1,0000 до 35,000 вкл.	10 4 1	20 8 3	10 10 10	40 18 11
F 170-180 от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 1,0000 вкл. св. 1,0000 до 35,000 вкл.	10 4 1,5	20 8 3	10 10 10	40 18 11
F 180-190 от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 1,0000 вкл. св. 1,0000 до 35,000 вкл.	10 4 1,5	20 8 3	10 10 10	40 18 11
F 190-200 от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 1,0000 вкл. св. 1,0000 до 35,000 вкл.	10 4 1,5	20 8 3	10 10 10	40 18 11
F 200-210 от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 1,0000 вкл. св. 1,0000 до 30,000 вкл.	10 4 1,5	20 8 3	10 10 10	40 18 11
F 210-220 от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 1,0000 вкл. св. 1,0000 до 40,000 вкл.	10 4 1,5	20 8 3	10 10 10	40 18 11
F 220-230 от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 30,000 вкл.	10 5 1,5	20 8 4	10 10 10	40 18 13
F 230-240 от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 35,000 вкл.	10 4 1,5	20 8 3	10 10 10	40 18 11
F 240-250 от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 35,000 вкл.	10 5 1,5	20 8 4	10 10 10	40 18 13
F 250-260 от 0,0040 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 35,000 вкл.	10 5 1,5	20 8 4	10 10 10	40 18 13
F 260-270 от 0,0100 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 35,000 вкл.	6 2	9 4	10 10	20 13
F 270-280 от 0,0250 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 30,000 вкл.	4 1,5	8 4	10 10	18 13
F 280-290 от 0,0300 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 30,000 вкл.	5 1,5	8 4	10 10	18 13

Продолжение таблицы 8.1

Наименование компонента (фракции), диапазон измерений, % (массовая доля)	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности методики при вероятности $P=0,95$), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности методики при вероятности $P=0,95$), $\pm\delta_t$, %
F 290-300				
от 0,0200 до 0,3000 вкл.	4	8	10	18
св. 0,3000 до 30,000 вкл.	1,5	4	10	13
F 300-310				
от 0,0300 до 0,5000 вкл.	4	8	10	18
св. 0,5000 до 30,000 вкл.	1,5	4	10	13
F 310-320				
от 0,0400 до 0,5000 вкл.	4	8	10	18
св. 0,5000 до 20,000 вкл.	1,5	4	10	13
F 320-330				
от 0,0500 до 0,5000 вкл.	3	7	10	17
св. 0,5000 до 15,000 вкл.	1,5	4	10	13
F 330-340				
от 0,0700 до 0,7000 вкл.	3	7	10	17
св. 0,7000 до 15,000 вкл.	1,5	4	10	13
F 340-350				
от 0,0600 до 0,6000 вкл.	3	7	10	17
св. 0,6000 до 15,000 вкл.	1,5	4	10	13
F 350-360				
от 0,0400 до 0,5000 вкл.	3	7	10	17
св. 0,5000 до 15,000 вкл.	1,5	4	10	13
F 360-370				
от 0,0300 до 0,5000 вкл.	4	8	10	18
св. 0,5000 до 16,000 вкл.	1,5	4	10	13
F 370-380				
от 0,0250 до 0,5000 вкл.	4	8	10	18
св. 0,5000 до 16,000 вкл.	1,5	4	10	13
F 380-390				
от 0,0200 до 0,5000 вкл.	4	8	10	18
св. 0,5000 до 16,000 вкл.	1,5	4	10	13
F 390-400				
от 0,0200 до 0,5000 вкл.	4	8	10	18
св. 0,5000 до 16,000 вкл.	1,5	4	10	13
F 400-410				
от 0,0150 до 0,5000 вкл.	4	8	10	18
св. 0,5000 до 14,000 вкл.	1,5	4	10	13
F 410-420				
от 0,0150 до 0,5000 вкл.	5	9	10	20
св. 0,5000 до 15,000 вкл.	2	5	10	14
F 420-430				
от 0,0150 до 0,5000 вкл.	6	10	10	22
св. 0,5000 до 15,000 вкл.	2	5	10	14
F 430-440				
от 0,0100 до 0,5000 вкл.	6	10	10	22
св. 0,5000 до 30,000 вкл.	2	5	10	14
F 440-450				
от 0,0100 до 0,5000 вкл.	8	12	12	26
св. 0,5000 до 35,000 вкл.	3	6	12	17
F 450-460				
от 0,0100 до 0,5000 вкл.	8	14	12	30
св. 0,5000 до 30,000 вкл.	3	6	12	17

Окончание таблицы 8.1

Наименование компонента (фракции), диапазон измерений, % (массовая доля)	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности методики при вероятности $P=0,95$), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности методики при вероятности $P=0,95$), $\pm\delta_n$, %
F 460-470				
от 0,0050 до 0,0500 вкл.	15	20	12	41
св. 0,0500 до 0,5000 вкл.	8	12	12	26
св. 0,5000 до 30,000 вкл.	3	6	12	17
F 470-480				
от 0,0050 до 0,0500 вкл.	15	20	12	41
св. 0,0500 до 0,5000 вкл.	8	12	12	26
св. 0,5000 до 30,000 вкл.	3	6	12	17
F 480-490				
от 0,0030 до 0,0500 вкл.	15	25	12	50
св. 0,0500 до 0,5000 вкл.	8	12	12	26
св. 0,5000 до 30,000 вкл.	3	6	12	17
F 490-500				
от 0,0008 до 0,0500 вкл.	20	30	14	60
св. 0,0500 до 0,5000 вкл.	10	15	14	32
св. 0,5000 до 25,000 вкл.	4	8	14	21
F 500-510				
от 0,0003 до 0,0100 вкл.	25	35	16	70
св. 0,0100 до 0,1000 вкл.	12	17	16	37
св. 0,1000 до 25,000 вкл.	5	9	16	24
F 510-520				
от 0,0010 до 0,0100 вкл.	30	40	20	81
св. 0,0100 до 0,1000 вкл.	15	20	20	44
св. 0,1000 до 25,000 вкл.	6	10	20	28
F 520-530				
от 0,0010 до 0,0500 вкл.	30	40	20	81
св. 0,0500 до 25,000 вкл.	15	20	20	44
F 530-540				
от 0,0010 до 0,0500 вкл.	35	40	20	81
св. 0,0500 до 25,000 вкл.	17	23	20	49
F 540-550				
от 0,0010 до 0,0500 вкл.	35	40	20	81
св. 0,0500 до 25,000 вкл.	17	23	20	49
F 550-560				
от 0,0010 до 0,0500 вкл.	35	40	20	81
св. 0,0500 до 25,000 вкл.	17	23	20	49
F 560-570				
от 0,0010 до 0,0500 вкл.	35	40	20	81
св. 0,0500 до 15,000 вкл.	17	23	20	49
F 570-580				
от 0,0010 до 0,0500 вкл.	35	40	20	81
св. 0,0500 до 3,000 вкл.	17	23	20	49
F 580-590				
от 0,0010 до 0,0500 вкл.	35	40	20	81
св. 0,0500 до 3,000 вкл.	17	23	20	49

8.2 Нормативные ссылки

В настоящей МВИ использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 3022-80 Водород технический. Технические условия

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

ГОСТ 17567-81 Хроматография газовая. Термины и определения

ГОСТ 26703-93 Хроматографы аналитические газовые. Общие технические требования и методы испытаний

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

8.3 Показатели точности

8.3.1 МВИ обеспечивает получение результатов измерений в заявленных диапазонах компонентов и фракций с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 8.1.

8.3.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

8.4 Термины и определения

В настоящей МВИ применены следующие термины с соответствующими определениями:

8.4.1 стабильные жидкие углеводороды; СЖУ: смесь жидких углеводородов от C_1 до C_{48} , находящаяся в стабильном состоянии при стандартных условиях: стабильный конденсат, дегазированный конденсат, полученный в результате дегазации НЖУ, стабильная нефтегазоконденсатная смесь, фракции, продукты переработки конденсата.

8.4.2 пламенно-ионизационный газохроматографический детектор:

Ионизационный газохроматографический детектор, в котором источником ионизации является пламя и измеряется ток насыщения.

[ГОСТ 17567, пункт 21]

8.4.3 коэффициент чувствительности ПИД: Параметр, характеризующий неравный отклик ПИД на поступающую одинаковую массу углеводородов различного

строения. Соответствует массовой доле углерода в молекуле углеводорода и равен отношению молекулярной массы углеводорода к числу атомов углерода в его молекуле. Вследствие явления неодинаковой чувствительности ПИД к различным углеводородам необходимо корректировать площади компонентов и фракций на хроматограмме путем умножения на соответствующие коэффициенты чувствительности.

8.4.4 относительный коэффициент чувствительности ПИД для углеводородных компонентов: Параметр, характеризующий отношение коэффициента чувствительности для одного углеводорода к коэффициенту чувствительности углеводорода, для которого относительный коэффициент чувствительности принят за 1 (как правило, $n\text{-C}_4$ или $n\text{-C}_5$).

8.4.5 относительный коэффициент чувствительности ПИД для фракций: Параметр, характеризующий усредненную чувствительность ПИД к группе углеводородов, составляющих узкую фракцию. Для фракций принимается монотонное снижение относительного коэффициента чувствительности ПИД в зависимости от средней температуры кипения фракции $t_i^{кип}$.

8.4.6 предколонка: Промежуточное звено в системе ввода СЖУ в хроматограф. Располагается между инжектором и колонкой. Представляет собой полый металлический капилляр или отрезок колонки без нанесения фазы длиной около 15 см. Предназначена для защиты колонки от попадания смол и асфальтенов путем их адсорбции на поверхности капилляра.

8.4.7 нулевая линия: Графическое отображение базового сигнала детектора, соответствующее нулевой концентрации анализируемых веществ в пробе, зафиксированное во время проведения анализа без ввода пробы в хроматограф.

8.4.8 полезная площадь хроматограммы: Суммарная площадь, соответствующая всей пробе СЖУ и подлежащая разметке на участки, соответствующие индивидуальным компонентам и фракциям. Полезная площадь определяется при сопоставлении хроматограммы пробы и нулевой линии и является площадью, заключенной между линией хроматограммы и нулевой линией. Некоторые программные продукты по обработке хроматограмм имеют встроенные алгоритмы для вычитания сигнала нулевой линии из сигнала хроматограммы в ручном или автоматическом режиме.

8.4.9 калибровочные компоненты: Индивидуальные углеводороды, для которых известны температуры их кипения при стандартном давлении и четко определяется время элюирования (что возможно при явном детектировании пика на хроматограмме). Как правило, в качестве калибровочных компонентов принимаются нормальные парафины.

8.4.10 калибровочный график: Зависимость температуры кипения калибровочных компонентов от времени их элюирования, полученная путем анализа СЖУ. Зависимость применяется при разметке полезной площади хроматограммы на участки, соответствующие фракциям.

8.4.11 стандартная смесь нормальных парафинов: Смесь нормальных парафинов в диапазоне от C_6 до $n-C_{48}$. Желательно, чтобы смесь была известного состава, т.е. имела паспорт с перечнем содержащихся нормальных парафинов с указанием их массовых долей. Смесь предназначена для определения положения на хроматограмме (времени элюирования) нормальных парафинов и построения калибровочного графика. В качестве стандартной смеси n -парафинов может быть применен конденсат с высоким содержанием n -парафинов, пики которых достаточно четко определяются в диапазоне от C_6 до $n-C_{48}$.

8.4.12 стандартная смесь жидких углеводородов – смесь известного состава, состоящая из чистых (99 %) углеводородов разного строения. Присутствующие в смеси углеводороды должны охватывать интервал не уже чем от C_6 до $n-C_9$. Смесь предназначена для определения положения на хроматограмме (времени элюирования) индивидуальных углеводородов и границ фракций в диапазоне от C_6 до $n-C_9$.

8.4.13 типовая проба СЖУ: Проба СЖУ, аналогичная по углеводородному составу большинству анализируемых в конкретной лаборатории СЖУ.

8.4.14 типовая хроматограмма СЖУ: Хроматограмма, полученная в результате анализа типовой пробы СЖУ. Применяется в качестве образца при расчете.

8.4.15 длительность анализа: Время, проходящее с момента ввода пробы и начала записи хроматограммы до момента остановки записи хроматограммы после завершения элюирования из колонки всех компонентов СЖУ.

8.4.16 длительность цикла анализа: Суммарное время, необходимое для проведения анализа (длительность анализа) и последующего вывода хроматографа на начальные условия готовности к следующему анализу.

8.5 Сокращения

В настоящей методике применены следующие сокращения:

СЖУ – стабильные жидкие углеводороды;

ПВД – пламенно-ионизационный газохроматографический детектор.

8.6 Обозначения

8.6.1 Основные условные обозначения, применяемые в настоящей методике, приведены в таблице 8.2.

Таблица 8.2 – Условные обозначения величин

Условное обозначение	Наименование величины	Единицы измерения
τ_i	Время элюирования компонентов и фракций до 180 °С	мин
$\tau_i^* = \tau_n + (\tau_{n+1} - \tau_n) \cdot \frac{(t_i - t_n)}{(t_{n+1} - t_n)}$	Время элюирования границы фракции выше 180 °С	мин
τ_n	Время элюирования н-парафина	мин
τ_{n+1}	Время элюирования н-парафина в ряду парафиновых углеводородов	мин
t_i	Температура кипения компонентов и фракций	°С
T_i		К
t_n	Температура кипения н-парафина	°С
t_{n+1}	Температура кипения н-парафина в ряду парафиновых углеводородов	°С
KRI	Индекс удерживания Ковача логарифмический	-
MM_i	Молекулярная масса компонентов и фракций	а.е.м.
MM	Молекулярная масса	а.е.м.
N_i	Число атомов углерода в молекуле	-
h_i	Высота пика компонента	мВ
S_i	Площадь пика компонента	мВ·мин
$k_i^{\text{чувствПВД}} = \frac{MM_i}{N_i}$	Коэффициент чувствительности ПВД для углеводородных компонентов	-
D_i	Массовая доля компонентов и фракций	%
$ko_i^{\text{чувствПВД}} = \frac{k_i^{\text{чувствПВД}}}{k_{n-C_5}^{\text{чувствПВД}}}$	Относительный коэффициент чувствительности ПВД для углеводородных компонентов	-
$ko_i^{\text{чувствПВД}} = 1.27739 \cdot (T_i)^{-0.04411}$	Относительный коэффициент чувствительности ПВД для фракций	-
Примечание - Индексы, входящие в условные обозначения параметров, относятся к величинам, характеризующим эти параметры: i – отдельный компонент или фракция; n – число атомов углерода в н-парафине; пид – пламенно-ионизационный детектор.		

8.7 Метод измерений

8.7.1 Измерение массовой доли компонентов и фракций в СЖУ выполняют газохроматографическим методом.

8.7.2 Площадь на хроматограмме единичных пиков или группы пиков характеризует массовую долю соответствующих компонентов или фракций в составе СЖУ. Разметка площадей на хроматограмме производится с ориентировкой на вид нулевой линии и время элюирования индивидуальных компонентов.

8.7.3 Массовая доля компонентов или фракций рассчитывается методом внутренней нормализации с учетом относительных массовых коэффициентов чувствительности детектора к компонентам и фракциям. Состав СЖУ представляют в компонентно-фракционном виде: индивидуальные углеводороды от C_1 до $n-C_5$ и фракции, ранжированные по температуре кипения, шириной $10^\circ C$ в диапазоне температур кипения $45-590^\circ C$.

За основу принят метод имитированной дистилляции, реализованный в ASTM D 2887-89 [17].

Настоящий метод расширен относительно ASTM D 2887-89 [17] с целью:

- определения массовой доли компонентов от C_1 до $n-C_5$ индивидуально, что позволяет представить состав СЖУ в компонентно-фракционном виде. Для этого налагаются специальные требования на возможности хроматографического оборудования и условия анализа для повышения степени разрешения пиков в диапазоне C_1 до $n-C_5$ - уровень сигнала ПИД между пиками не должен быть выше 10 % от высоты пиков;
- повышения температурного предела анализируемых фракций с $550^\circ C$ до $590^\circ C$, которое достигается увеличением времени анализа и построением калибровочного графика в диапазоне от C_{44} до C_{48} .

Определение компонентно-фракционного состава СЖУ проводится в несколько этапов:

1 Ввод пробы и запись хроматограммы: Проба СЖУ вводится микрошприцом через инжектор в предколону. Предколонка выполняет роль адсорбера нелетучих компонентов (смола и асфальтенов). Остальная же проба без деления транспортируется газом-носителем в колонку. Предколонка помещена в тот же термостат, что и хроматографическая колонка, и по мере подъема температуры в термостате испаряющиеся компоненты поступают непосредственно в колонку. В колонке компоненты разделяются по степени удерживания и детектируются на выходе с помощью ПИД. Записывается хроматограмма.

2 Запись нулевой линии: В тех же условиях, что и анализ пробы, но без ввода пробы, записывается хроматограмма. Длительность записи нулевой линии должна быть не меньше длительности записи хроматограммы.

3 Построение калибровочного графика: На хроматограмме идентифицируются калибровочные компоненты и определяются их времена элюирования. Для калибровочных компонентов строится зависимость времени элюирования от температуры кипения – калибровочный график.

4 Приведение нулевой линии: В режиме наложения хроматограммы и нулевой линии по определенным правилам производится коррекция вида нулевой линии с целью его согласования с видом конкретной хроматограммы. Нулевая линия является согласованной с хроматограммой при выполнении следующих условий:

- совпадают начальные уровни сигналов от нулевого времени до времени выхода первого компонента.
- совпадают конечные уровни сигналов от времени окончания выхода компонентов до времени окончания записи хроматограммы.
- характерный вид нулевой линии не искажен в процессе приведения.

5 Определение полезной площади: Записанная хроматограмма сравнивается с приведенной нулевой линией, в результате чего определяется полезная площадь. Некоторые программные продукты позволяют производить вычитание нулевой линии из хроматограммы, что облегчает последующую разметку полезной площади.

6 Разметка полезной площади: Полезная площадь размечается на участки, соответствующие индивидуальным компонентам от C_1 до $n-C_5$ и 10-градусным фракциям, ранжированным по температуре кипения, в диапазоне 45-590 °С. Граница, разделяющая пики, устанавливается в минимум сигнала ПИД между пиками, при этом степень разделения пиков компонентов от C_1 до $n-C_5$ должна быть такой, чтобы уровень сигнала ПИД между ними не превышал 10 % от высоты пиков. Для определения положения температурных границ фракций на хроматограмме применяют калибровочный график.

Практика сравнений хроматограмм СЖУ, записанных по двум методам: методу имитированной дистилляции и методу индивидуального анализа СЖУ (ASTM D 5134-92 [16]), показала, что в диапазоне $n-C_5$ до $n-C_9$ при расстановке границ фракций применение калибровочного графика ведет к ошибке. Поэтому требуется подход, основанный на сравнительном анализе хроматограмм одной и той же СЖУ, записанных по методу имитированной дистилляции и методу индивидуального анализа СЖУ. Основой при этом является индивидуальная расшифровка СЖУ, в результате которой границы фракций размещаются между пиками с температурами кипения ниже и выше определяемой границы. Так как при разделении СЖУ по методу имитированной дистилляции порядок

элюирования углеводородов, как правило, не меняется, а лишь ухудшается их разделение относительно разделения по методу индивидуального анализа, расположение границ фракций относительно характерных пиков не изменится.

7 Расчет массовой доли компонентов и фракций в составе СЖУ: В результате проведенной разметки полезной площади хроматограммы в рамках программного продукта определяются площади выделенных участков, соответствующих компонентам и фракциям. На основе определенных площадей с учетом соответствующих коэффициентов чувствительности методом внутренней нормализации рассчитывается массовая доля каждого компонента и фракции.

8 Расчет молекулярной массы СЖУ: На основе массовых долей компонентов и фракций с учетом соответствующих молекулярных масс рассчитывается молекулярная масса смеси СЖУ в целом.

8.8 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы

8.8.1 Основные средства измерений и материалы.

- хроматограф газовый, который должен быть оснащен:

- 1) блоком управления хроматографом;
- 2) детектором ПИД. Детектор должен обеспечивать предел детектирования (по пропану) не более $4 \cdot 10^{-12}$ г/с;
- 3) хроматографической колонкой, изготовленной из инертного по отношению к компонентам СЖУ материала и заполненной сорбентом, обеспечивающим удовлетворительное разделение компонентов от C_1 до C_5 , чтобы уровень сигнала ПИД между пиками не превышал 10 % от высоты этих пиков. Этому условию соответствует 30-метровая капиллярная колонка с внутренним диаметром 0,53 мм с нанесенной фазой полиметилсилоксана и толщиной пленки 0,5 мкм. Допускается использование других колонок, обеспечивающих требуемое разделение;
- 4) термостат с программатором температуры в диапазоне от 0 °С до 320 °С, со скоростью набора температуры от 1 до 25 °С/мин и поддержанием заданной температуры с погрешностью не более $\pm 0,25$ °С. Допускается применение термостатов с программатором температуры от плюс 35 °С, если это не мешает качественному разрешению пиков от C_1 до $n-C_5$ - уровень сигнала ПИД между пиками не должен быть выше 10 % от высоты пиков;

- 5) системой ввода пробы, состоящей из инжектора и предколонки, которая располагается между инжектором и колонкой и представляет собой отрезок колонки без нанесения фазы (или полый металлический капилляр) длиной около 15 см. Предколонка предназначена для защиты колонки от попадания смол и асфальтенов, путем их адсорбции на поверхности капилляра. Для ввода СЖУ в инжектор используют микрошприцы объемом от 0,1 до 1,0 мкл. Возможна ручная или автоматическая подача СЖУ из микрошприца в зависимости от комплектации хроматографа. Схема приведена на рисунке А.8.1 (приложение А.8);
- 6) устройство управления газовыми потоками должно обеспечивать регулирование и поддержание расхода газа через колонку, регулирование расхода водорода и воздуха на ПИД. Расход газа через колонку устанавливается так, чтобы получаемая хроматограмма удовлетворяла требованиям настоящей МВИ к разделению компонентов от C_1 до $n-C_5$ (уровень сигнала ПИД между пиками не должен быть выше 10 % от высоты пиков) с одной стороны и обеспечивал оптимальное время анализа СЖУ с другой. Расходы водорода и воздуха на ПИД устанавливаются в соответствии с рекомендациями поставщиков хроматографа. Допускается при необходимости регулирование соотношения кислорода и водорода для наилучшей работы ПИД. Пример конфигурации расходов газов приведен в таблице 8.3.

Таблица 8.3 – Ориентировочные расходы газов

Поток газа	Расход	Единицы измерения
расход гелия по колонке	7	см ³ /мин
расход гелия на поддув в ПИД	40	см ³ /мин
расход водорода	30	см ³ /мин
расход воздуха	300	см ³ /мин
расход гелия на обдув мембраны испарителя	20-30	см ³ /мин

- 7) система электронного сбора хроматографических данных. Может использоваться любая система и устройство интеграции для записи, хранения и обработки сигнала с детектора, которая соответствует следующим минимальным требованиям:
- а) способность записывать анализ длительностью не менее 10 ч;
 - б) чувствительность детектирования для узких и широких пиков;
 - в) фильтрация шумов и выбросов;

- г) коррекция нулевой линии;
- д) вычисление площади в нормализованных процентах;
- е) идентификации индивидуальных компонентов по времени удерживания.

8.8.2 Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы:

- гелий газообразный марки А по ТУ 0271-135-31323949-05 [8] с массовой долей гелия не менее 99,99 %;
- водород марки А по ГОСТ 3022 с объемной долей водорода не менее 99,9 % (полученный электролитическим способом);
- воздух сжатый класса 0 по ГОСТ 17433;
- микрошприц объемом от 0,1 до 1,0 мкл;
- стандартная смесь жидких углеводородов, смесь известного состава, состоящая из чистых (99 %) углеводородов разного строения (парафины, изопарафины, ароматические, нафтенy, олефины). Присутствующие в смеси углеводороды должны охватывать интервал от $n-C_6$ до $n-C_{13}$. Смесь предназначена для определения положения на хроматограмме температурных границ фракций. Пример хроматограммы с указанием идентифицированных пиков приведён на рисунке В.7.1 (приложение В.7);
- стандартная смесь нормальных парафинов: смесь нормальных парафинов в диапазоне от $n-C_6$ до $n-C_{44}$. Желательно, чтобы смесь была известного состава, т.е. имела паспорт с перечнем содержащихся нормальных парафинов с указанием их массовых долей. Смесь предназначена для определения положения на хроматограмме (времени элюирования) нормальных парафинов и построения калибровочного графика. При наличии паспорта смесь используют как рабочий эталон для периодической проверки работы хроматографа.

Примечание - Допускается использование других средств измерений и устройств аналогичного назначения, имеющих такие же или лучшие технические и метрологические характеристики. Допускается использование генераторов водорода, воздуха, обеспечивающих получение чистых газов с содержанием основного компонента в соответствии с 8.8.2. Допускается использовать реактивы, имеющие чистоту не ниже указанной в 8.8.2.

8.9 Условия выполнения измерений

8.9.1 При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура воздуха $(20 \pm 5) ^\circ C$;
- относительная влажность воздуха от 30 % до 80 %;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа, изменяющееся в процессе испытаний не более чем на ± 5 кПа;

- напряжение переменного тока (220 ± 5) В;
- частота переменного тока (50 ± 1) Гц;
- механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля, влияющие на работу аппаратуры, должны отсутствовать;
- содержание агрессивных газов и паров, уровни рентгеновского и гамма-излучения не должны превышать санитарных норм.

8.9.2 Средства измерений применяют только при положительных результатах поверки, которые подтверждены соответствующими свидетельствами о поверке и (или) клейменением.

8.9.3 Испытательное и вспомогательное оборудование должно быть аттестовано в установленном порядке и применяться в соответствии с требованиями технической документации по эксплуатации и безопасности его применения.

8.10 Подготовка к выполнению измерений

8.10.1 Требования к хранению проб СЖУ

8.10.1.1 Пробы могут храниться разными способами в зависимости от технологии и условий отбора:

- пробы СЖУ, отобранные в колбы или бутылки. Обычно это пробы стабильного конденсата (отбор по ГОСТ 2517) или его фракций, отбираемых в процессе его ректификации по ASTM D 2892-11a [18]. Пробы хранят в герметичной емкости при комнатной температуре, а фракции с температурами кипения до 80 °С должны храниться при температуре от 0 °С до 5 °С;

- пробы СЖУ, отобранные в бутылку с гидрозатвором из рассола и находящиеся под атмосферным давлением, полученные в результате дегазации НЖУ в соответствии с методикой, изложенной в 6.10 настоящего стандарта. Бутылка для отбора проб должна иметь две пробки – одна для хранения пробы, другая сменная – для отбора СЖУ из бутылки в микрошприц, оборудованная резиновой углеводородостойкой мембраной.

8.10.2 Условия выполнения хроматографических измерений

8.10.2.1 Хроматографические измерения должны выполняться при условиях по ГОСТ 26703.

8.10.2.2 Газовый хроматограф и хроматографическую колонку подготавливают в соответствии с эксплуатационной документацией. Проверяют правильность работы термостата во всем диапазоне программируемых температур. Проверяют соответствие действительных расходов газов заданным значениям.

8.10.2.3 Необходимо выбрать оптимальные условия анализа. На вид хроматограммы влияют следующие параметры:

- устройство системы ввода;
- характеристики применяемых колонок;
- расход газа-носителя по колонке;
- расходы газов на ПИД;
- температурная программа термостата колонки.

Выбор осуществляется из следующих соображений:

- конфигурация системы ввода пробы должна обеспечивать минимальное время ввода пробы в колонку;

- при выборе колонок следовать 8.8.1 настоящей МВИ;

- при выборе расхода газа-носителя через колонку следовать 8.8.1 настоящей МВИ;

- температурную программу устанавливают такой, чтобы пики на анализируемой и стандартной хроматограмме были разрешены настолько, чтобы позволить выполнить построение калибровочного графика и разметку границ фракций в диапазоне от C_1 до $n-C_9$, с одной стороны, и анализ СЖУ занимал наименьшее время, с другой стороны.

Ориентировочная температурная программа представлена на рисунке 8.1.

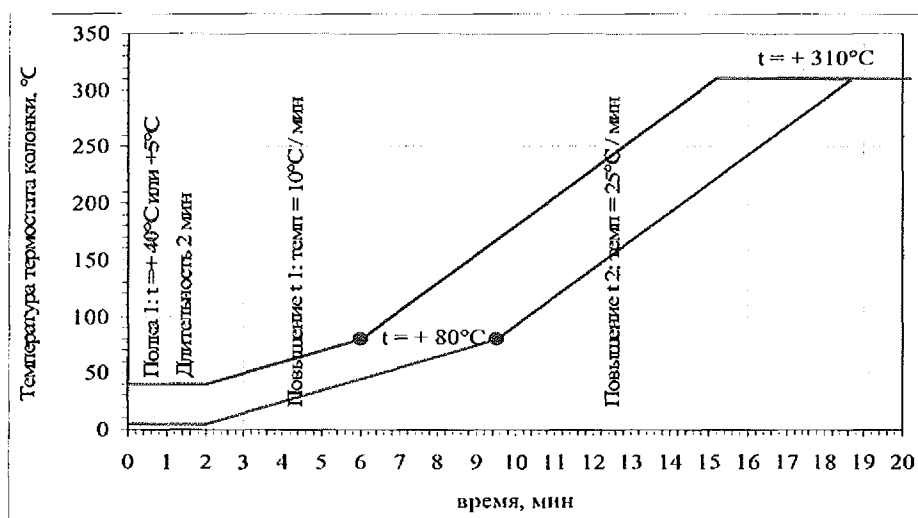


Рисунок 8.1 – Ориентировочная температурная программа термостата колонки

8.10.2.4 Необходимо выбрать оптимальную дозу пробы СЖУ, вводимой в колонку для анализа. Доза регулируется объемом отбираемой в микрошприц пробы СЖУ и вводится в колонку без деления. Выбор оптимальной дозы пробы, вводимой в хроматограф, осуществляется, исходя из следующих положений:

- доза должна быть достаточно большой, т.к. это ведет к повышению точности анализа;

- вместе с тем, колонка и детектор не должны быть перегружены. Перегрузка приводит к уменьшению разделительной способности для некоторых компонентов, к обрезанию и искажению формы пиков и изменению времени удерживания. Это приводит к ошибкам в определении массовой доли компонентов и фракций;

- расхождение между результатами параллельных измерений массовой доли компонентов при детектировании на уровне предела обнаружения (0,001 %) не должно превышать 50 % от их среднеарифметического значения.

8.10.2.5 Перед проведением анализа реальных проб СЖУ производится запись нулевой линии. Запись нулевой линии проводится без ввода пробы, но при выбранных оптимальных условиях, т.к. характерный вид нулевой линии зависит от условий анализа. Нулевая линия характеризует качество работы хроматографической системы, отражает степень загрязнения хроматографических колонок и системы ввода пробы. Нулевая линия необходима при определении полезной площади хроматограммы исследуемого флюида, подлежащей разметке, поскольку полного разрешения пиков углеводородов не достигается и снижение сигнала между неразделенными пиками часто ошибочно принимается за нулевой уровень. Ориентировочный вид хроматограммы типовой пробы СЖУ в сопоставлении с нулевой линией приведен на рисунке Б.8.1 (приложение Б.8).

8.10.3 Подготовка к проведению анализа

8.10.3.1 Проба СЖУ при всех манипуляциях перед вводом в хроматограф должна оставаться в однородном жидком состоянии. За некоторое время перед анализом пробу следует охладить до 0-5 °С. Процедура необходима для снижения испарения легких компонентов в процессе забора пробы из емкости в микрошприц. Это особенно касается фракций с температурами кипения до 150 °С.

Иногда при охлаждении СЖУ с высоким содержанием парафинов наблюдается их выпадение в твердую фазу. В таких случаях необходимо при медленном подогреве и тщательном перемешивании без нарушения герметичности тары вернуть пробу в однородное состояние.

8.10.3.2 Микрошприц должен быть охлажден до той же температуры, что и проба.

8.11 Выполнение измерений

8.11.1 Анализ стандартной смеси жидких углеводородов

В хроматограф микрошприцом вводится стандартная смесь известного состава, состоящая из чистых (99 %) углеводородов разного строения. Присутствующие в смеси углеводороды должны охватывать рабочий интервал методики до $n\text{-C}_{13}$. Запись стандартной хроматограммы проводится при выбранных оптимальных условиях. Определяется положение на хроматограмме (время элюирования) пиков индивидуальных углеводородов. Время фиксируется по максимуму пика. Кроме этого, определяется площадь пиков. На основании площадей пиков и коэффициентов чувствительности ПИД методом внутренней нормализации определяется массовая доля углеводородов в составе смеси. Анализ проводится с целью уточнения положения температурных границ фракций в диапазоне $n\text{-C}_5$ до $n\text{-C}_{13}$ (границы фракций от 60 °С до 150 °С). Процедура необходима по причинам, изложенным в 8.7.3 настоящей МВИ.

Допустимо заменить анализ стандартной смеси анализом типовой пробы СЖУ при наличии результатов ее анализа согласно 7.11.2 на капиллярной колонке длиной 100 м по методу индивидуального анализа углеводородов в составе СЖУ. Пример хроматограммы типовой СЖУ приведен на рисунке Б.8.2 (приложение Б.8). Для сравнения на рисунке Б.8.3 (приложение Б.8) приведен анализ по двум методам - на колонке 30 м и 100 м. Видно, что характерное расположение пиков не меняется, и границы фракций, установленные на хроматограмме на колонке 100 м, могут быть перенесены на хроматограмму на колонке 30 м.

8.11.2 Анализ стандартной смеси нормальных парафинов

Анализ проводится с целью построения калибровочного графика. В хроматограф микрошприцом вводится стандартная смесь нормальных парафинов или конденсат с высоким содержанием n -парафинов. Запись хроматограммы проводится при выбранных оптимальных условиях, т.к. время элюирования углеводородов зависит от условий анализа. Результатом анализа является калибровочный график. Пример хроматограммы типовой СЖУ для построения калибровочного графика приведен на рисунке Б.8.4 (приложение Б.8).

8.11.3 Анализ типовой пробы СЖУ

8.11.3.1 В хроматограф вводится для анализа проба СЖУ. Запись типовой хроматограммы проводится при выбранных оптимальных условиях. Идентифицируют пики n -парафинов в диапазоне от C_1 до $n\text{-C}_{44}$, визуальным и по времени элюирования $t_{\text{и}}$

соотнося их с соответствующей копией на стандартной хроматограмме, записанной в таких же условиях анализа. Полученные данные применяют для построения калибровочного графика и расстановки границ фракций в интервале после $n-C_9$.

8.11.3.2 Определяется полезная площадь, подлежащая разметке, путем сопоставления полученной типовой хроматограммы с приведенной нулевой линией. Производится вычитание приведенной нулевой линии из хроматограммы. Таким образом, дальнейшая работа проводится с оставшейся после вычитания полезной площадью хроматограммы.

8.11.3.3 Определяется положение на хроматограмме (время элюирования t_i) пиков индивидуальных углеводородов. Время фиксируется по максимуму пика. При этом визуально и по времени элюирования соотносят их с соответствующей копией на хроматограмме стандартной смеси жидких углеводородов, записанной в таких же условиях анализа. Полученные данные применяют для расстановки границ фракций в интервале после от $n-C_5$ до $n-C_9$. Как правило, время элюирования углеводорода возрастает с увеличением его молекулярной массы и температуры кипения. Поэтому, после проведения индивидуальной идентификации компонентов в диапазоне от C_1 до $n-C_9$, можно установить положение границ фракций, ранжированных по температуре кипения. Граница устанавливается в промежуток между пиками углеводородов, имеющих температуру кипения ниже и выше устанавливаемой границы согласно 8.7.3.

8.11.3.4 Полученную типовую хроматограмму СЖУ с расстановкой границ фракций используют как визуальный аналог при расчете хроматограмм. При этом температурные границы фракций, располагающихся на хроматограмме позднее $n-C_9$ (свыше $150\text{ }^{\circ}\text{C}$), устанавливаются в соответствии с калибровочным графиком.

8.11.4 Проведение измерений

8.11.4.1 Подготавливают хроматограф к работе, как указано в руководстве по эксплуатации. Устанавливают выбранные оптимальные условия анализа: расходы газов и температурную программу. Проверяют стабильность показаний приборов по расходам газов, стабильность показаний температур.

8.11.4.2 Вводят в хроматограф пробу СЖУ, записывают хроматограмму. Запись хроматограммы ведут до полного выхода из колонки всех компонентов введенной пробы, что констатируется по возвращению уровня сигнала детектора на уровень нулевой линии. Выполняют два единичных измерения (два параллельных анализа) в условиях повторяемости, а именно:

- в одной и той же лаборатории;
- одним и тем же оператором;

- с использованием одного и того же оборудования, химической посуды и реактивов;
- в пределах короткого промежутка времени (временной интервал между анализами не превышает длительности цикла анализа).

8.11.5 Периодическое обслуживание

8.11.5.1 Для оценки состояния хроматографа, кроме стабильности расходов газов и четкости исполнения температурной программы, следует постоянно наблюдать за видом получаемых хроматограмм. При этом отслеживают нижеперечисленные характеристики:

- стабильность характерного вида нулевой линии. Допускаются вариации по высоте подъема в пределах 10 % при сохранении характерного вида. В остальных случаях искажения свидетельствуют о необходимости профилактических работ по очистке или замене предколони или кондиционированию колони;

- стабильность времени элюирования калибровочных компонентов свидетельствует о стабильности расхода газа-носителя и параметров колони. Если время элюирования $n-C_{20}$ изменяется более, чем на 1 минуту, следует проверить расходы газов и параметры колони;

- степень разделения компонентов от C_1 до $n-C_5$ характеризует разделительную способность колони. Если степень разделения становится неудовлетворительной и не позволяет достоверно выделить площади компонентов от C_1 до $n-C_5$, колону следует заменить;

- степень разделения компонентов от $n-C_5$ до $n-C_9$ также характеризует разделительную способность колони и ухудшается по мере ее службы. Если степень разделения становится неудовлетворительной и не позволяет достоверно определить положение границ фракций, колону следует заменить.

8.11.5.2 Периодичность замены предколони: Ориентировочно, при анализах СЖУ с массовой долей смолоасфальтеновой части не более 0,1 % очистку (замену) предколони проводят после 7-8 анализов. При массовой доле смолоасфальтеновых соединений в СЖУ от 0,1 % до 1,0 %, например, СЖУ с примесью нефти, очистку (замену) предколони делают чаще - после 3-4 вводов пробы в хроматограф.

Если в качестве предколони используется металлический капилляр, то он может быть регенерирован путем прокаливании при температуре 400-500 °C в токе воздуха. После 3-5 прокаливаний капилляр заменяют на новый, так как внутренняя поверхность перестает быть гладкой - сорбирует компоненты пробы, подлежащие анализу.

При использовании в качестве предколони отрезка колони без нанесения фазы его просто заменяют на новый.

8.12 Обработка результатов

8.12.1 Расчет хроматограммы

8.12.1.1 На записанной хроматограмме регистрируются пики калибровочных компонентов – нормальных парафинов. При этом по максимумам пиков фиксируется время τ_n . На основании полученных времен строится калибровочный график.

8.12.1.2 Записанная хроматограмма сопоставляется с нулевой линией, записанной в таких же условиях анализа. При этом определяется полезная площадь хроматограммы, подлежащая разметке. Ввиду некоторого допустимого дрейфа нулевой линии возможны случаи, когда применяемая для сравнения нулевая линия не вполне совмещается с рассчитываемой хроматограммой на конечном участке. В этом случае нулевая линия должна быть приведена в соответствие с данной конкретной хроматограммой и только после этого применяться для определения полезной площади. Программное средство должно позволять выполнять такие коррекции без искажения характерного вида нулевой линии.

8.12.1.3 Разметка полезной площади может быть произведена в двух видах:

а) в компонентно-фракционном виде, т.е. выделение площадей индивидуальных компонентов от C_1 до $n-C_5$, а далее участков площадей, соответствующих 10-градусным фракциям, или

б) иногда бывает необходимо представить состав СЖУ в виде фракций по числу атомов углерода, полезная площадь может быть размечена соответствующим образом, а именно, выделены площади индивидуальных компонентов от C_1 до $n-C_5$, и далее полезная площадь делится на участки, соответствующие фракциям C_6 , C_7 , C_8 и так далее до C_{48} .

8.12.1.4 Вариант А. Определяется площадь пиков индивидуальных компонентов от C_1 до $n-C_5$. Порядок расстановки температурных границ фракций в интервале от $n-C_5$ до $n-C_9$ заимствуют с типовой хроматограммы, приведенной на рисунке Б.8.3 (приложение Б.8), при этом учитывая принципы, описанные в 8.7.3. Полезная площадь, соответствующая компонентам старше $n-C_9$, размечается на участки, соответствующие 10-градусным фракциям, согласно калибровочному графику. При этом положение границ фракций по температуре кипения t_i , мин, определяется методом линейной интерполяции - по времени t_i относительно времен элюирования τ_n и τ_{n+1} и температуре кипения t_n и t_{n+1} ближайших нормальных парафинов C_n и C_{n+1} - и вычисляется по формуле

$$\tau_i = \tau_n + (\tau_{n+1} - \tau_n) \cdot \frac{(t_i - t_n)}{(t_{n+1} - t_n)}. \quad (8.1)$$

На основании размеченных площадей пиков и фракций S_i и коэффициентов чувствительности ПИД $ko_i^{чувств\ ПИД}$ определяется массовая доля углеводородов (%) и фракций в составе смеси методом внутренней нормализации по формуле

$$D_i = 100 \cdot \frac{S_i \cdot ko_i^{чувств\ ПИД}}{\sum_i (S_i \cdot ko_i^{чувств\ ПИД})} \quad (8.2)$$

8.12.1.5 Вариант Б. Индивидуально идентифицируют пики в диапазоне от C_1 до $n-C_5$. Определяется площадь пиков индивидуальных компонентов. Полезная площадь, соответствующая компонентам старше $n-C_5$, размечается сразу на участки, соответствующие фракциям по числу атомов углерода в молекуле углеводородов. Причем границей фракции является минимум сигнала после выхода соответствующего n -парафина. Так последним пиком во фракции C_6 является $n-C_6$, во фракции C_7 – $n-C_7$, и так далее.

8.12.2 Расчет молекулярной массы СЖУ

Рассчитывают молекулярную массу ММ исследуемой пробы СЖУ по формуле

$$MM = \frac{100}{\sum_i (D_i / MM_i)}, \quad (8.3)$$

где MM_i - молекулярная масса 10-градусных фракций при расчете по варианту А (рассчитывается по модели для пробы СЖУ конкретного месторождения) либо фракций по числу атомов углерода при расчете по варианту Б в соответствии с данными таблицы В.8.1 (приложение В.8).

8.12.3 Оформление результатов

В результирующем протоколе указывается тип исследованной пробы, дата и место ее отбора.

Результаты измерений и расчетов представляют в одной или нескольких формах, в зависимости от характера проведенных расчетов и необходимой полноты полученных данных. Независимо от этого в результирующем протоколе указывается количество измерений, использованных для расчета.

Результат определения массовой доли компонентов и фракций в исследуемой пробе СЖУ представляют с точностью до четвертого знака после запятой.

Рассчитанное значение молекулярной массы представляют с точностью в четыре значащие цифры.

Пример представления результатов приведен в таблицах В.8.2-В.8.3 (приложение В.8).

8.13 Внутрिलाбораторный контроль качества результатов анализа

8.13.1 Контроль приемлемости результатов единичных измерений, полученных в условиях повторяемости

За результат измерений массовой доли компонента (фракции) X , %, принимают среднее арифметическое значение результатов двух единичных измерений, полученных в условиях повторяемости (параллельные измерения), если выполняется условие приемлемости

$$\frac{(X_{\max} - X_{\min})}{\bar{X}} \cdot 100 \leq r, \quad (8.4)$$

где r – предел повторяемости, % (расхождение между наибольшим и наименьшим из n результатов параллельных измерений ($n=2$), отнесенное к среднеарифметическому значению результатов параллельных измерений X_1 и X_2), приведен в таблице 8.4;

$X_{\max}$ – максимальное значение результата единичного измерения массовой доли компонента (фракции) из двух результатов параллельных измерений, % массовый;

$X_{\min}$ – минимальное значение результата единичного измерения массовой доли компонента (фракции) из двух результатов параллельных измерений, % массовый;

$\bar{X}$ – среднеарифметическое значение результатов параллельных измерений, % массовый.

$$\bar{X} = \frac{(X_1 + X_2)}{2}. \quad (8.5)$$

Если условие приемлемости (8.4) не выполнилось, необходимо получить еще два дополнительных результата единичных измерений в условиях повторяемости и провести контроль приемлемости четырех результатов единичных измерений согласно МИ 2881-2004 (см. 5.4) [10].

Таблица 8.4 – Наименование компонента (фракции), диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности $P=0,95$.

Наименование компонента (фракции), диапазон измерений, % (массовая доля)	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r , %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R , %
<u>Метан</u> от 0,0010 до 0,0200 вкл.	42	69
<u>Этан</u> от 0,0010 до 0,2000 вкл.	22	33
<u>Пропан</u> от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 4,0000 вкл.	42 22 14	69 33 19

Продолжение таблицы 8.4

Наименование компонента (фракции), диапазон измерений, % (массовая доля)	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), г, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Изобутан от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 4,0000 вкл.	42 22 11	69 33 17
Бутан от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 8,0000 вкл.	42 22 11	69 33 17
Изопентан от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 50,000 вкл.	42 22 6	69 33 11
Пентан от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 50,000 вкл.	42 22 6	69 33 11
F 45-60 от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 15,000 вкл.	42 22 14	69 33 19
F 60-70 от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 1,0000 вкл. св. 1,0000 до 65,000 вкл.	28 11 3	55 22 8
F 70-80 от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 25,000 вкл.	28 11 3	55 22 8
F 80-90 от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 1,0000 вкл. св. 1,0000 до 25,000 вкл.	28 11 3	55 22 8
F 90-100 от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 1,0000 вкл. св. 1,0000 до 35,000 вкл.	28 11 3	55 22 8
F 100-110 от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 1,0000 вкл. св. 1,0000 до 45,000 вкл.	28 17 6	55 28 11
F 110-120 от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 1,0000 вкл. св. 1,0000 до 45,000 вкл.	28 11 3	55 22 8
F 120-130 от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 1,0000 вкл. св. 1,0000 до 30,000 вкл.	28 11 3	55 22 8
F 130-140 от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 1,0000 вкл. св. 1,0000 до 30,000 вкл.	28 11 3	55 22 8
F 140-150 от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 25,000 вкл.	28 11 3	55 22 8

Продолжение таблицы 8.4

Наименование компонента (фракции), диапазон измерений, % (массовая доля)	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
<u>F 150-160</u> от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 1,0000 вкл. св. 1,0000 до 35,000 вкл.	28 11 3	55 22 8
<u>F 160-170</u> от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 1,0000 вкл. св. 1,0000 до 35,000 вкл.	28 11 3	55 22 8
<u>F 170-180</u> от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 1,0000 вкл. св. 1,0000 до 35,000 вкл.	28 11 4	55 22 8
<u>F 180-190</u> от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 1,0000 вкл. св. 1,0000 до 35,000 вкл.	28 11 4	55 22 8
<u>F 190-200</u> от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 1,0000 вкл. св. 1,0000 до 35,000 вкл.	28 11 4	55 22 8
<u>F 200-210</u> от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 1,0000 вкл. св. 1,0000 до 30,000 вкл.	28 11 4	55 22 8
<u>F 210-220</u> от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 1,0000 вкл. св. 1,0000 до 40,000 вкл.	28 11 4	55 22 8
<u>F 220-230</u> от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 30,000 вкл.	28 14 4	55 22 11
<u>F 230-240</u> от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 35,000 вкл.	28 11 4	55 22 8
<u>F 240-250</u> от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 35,000 вкл.	28 14 4	55 22 11
<u>F 250-260</u> от 0,0040 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 35,000 вкл.	28 14 4	55 22 11
<u>F 260-270</u> от 0,0100 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 35,000 вкл.	17 6	25 11
<u>F 270-280</u> от 0,0250 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 30,000 вкл.	11 4	22 11
<u>F 280-290</u> от 0,0300 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 30,000 вкл.	14 4	22 11
<u>F 290-300</u> от 0,0200 до 0,3000 вкл. св. 0,3000 до 30,000 вкл.	11 4	22 11

Продолжение таблицы 8.4

Наименование компонента (фракции), диапазон измерений, % (массовая доля)	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), г, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
<u>F 300-310</u> от 0,0300 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 30,000 вкл.	11 4	22 11
<u>F 310-320</u> от 0,0400 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 20,000 вкл.	11 4	22 11
<u>F 320-330</u> от 0,0500 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 15,000 вкл.	8 4	19 11
<u>F 330-340</u> от 0,0700 до 0,7000 вкл. св. 0,7000 до 15,000 вкл.	8 4	19 11
<u>F 340-350</u> от 0,0600 до 0,6000 вкл. св. 0,6000 до 15,000 вкл.	8 4	19 11
<u>F 350-360</u> от 0,0400 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 15,000 вкл.	8 4	19 11
<u>F 360-370</u> от 0,0300 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 16,000 вкл.	11 4	22 11
<u>F 370-380</u> от 0,0250 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 16,000 вкл.	11 4	22 11
<u>F 380-390</u> от 0,0200 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 16,000 вкл.	11 4	22 11
<u>F 390-400</u> от 0,0200 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 16,000 вкл.	11 4	22 11
<u>F 400-410</u> от 0,0150 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 14,000 вкл.	11 4	22 11
<u>F 410-420</u> от 0,0150 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 15,000 вкл.	14 6	25 14
<u>F 420-430</u> от 0,0150 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 15,000 вкл.	17 6	28 14
<u>F 430-440</u> от 0,0100 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 30,000 вкл.	17 6	28 14
<u>F 440-450</u> от 0,0100 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 35,000 вкл.	22 8	33 17
<u>F 450-460</u> от 0,0100 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 30,000 вкл.	22 8	39 17
<u>F 460-470</u> от 0,0050 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 30,000 вкл.	42 22 8	55 33 17
<u>F 470-480</u> от 0,0050 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 30,000 вкл.	42 22 8	55 33 17

Окончание таблицы 8.4

Наименование компонента (фракции), диапазон измерений, % (массовая доля)	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
<u>F 480-490</u> от 0,0030 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 30,000 вкл.	42 22 8	69 33 17
<u>F 490-500</u> от 0,0008 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 0,5000 вкл. св. 0,5000 до 25,000 вкл.	55 28 11	83 42 22
<u>F 500-510</u> от 0,0003 до 0,0100 вкл. св. 0,0100 до 0,1000 вкл. св. 0,1000 до 25,000 вкл.	69 33 14	97 47 25
<u>F 510-520</u> от 0,0010 до 0,0100 вкл. св. 0,0100 до 0,1000 вкл. св. 0,1000 до 25,000 вкл.	83 42 17	111 55 28
<u>F 520-530</u> от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 25,000 вкл.	83 42	111 55
<u>F 530-540</u> от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 25,000 вкл.	97 47	111 64
<u>F 540-550</u> от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 25,000 вкл.	97 47	111 64
<u>F 550-560</u> от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 25,000 вкл.	97 47	111 64
<u>F 560-570</u> от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 15,000 вкл.	97 47	111 64
<u>F 570-580</u> от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 3,000 вкл.	97 47	111 64
<u>F 580-590</u> от 0,0010 до 0,0500 вкл. св. 0,0500 до 3,000 вкл.	97 47	111 64

8.13.2 Оценка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значения предела воспроизводимости также приведены в таблице 8.4.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5) и МИ 2881-2004 [10].

8.13.3 Результаты измерений

Результаты измерений массовой доли определяемого компонента (фракции) в объекте анализа представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta, \quad (8.6)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое результатов n определений, признанных приемлемыми в соответствии с 8.13.1, % массовый;

Δ – характеристика погрешности измерений, %.

Значение Δ рассчитывается по формуле

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot \bar{X}, \quad (8.7)$$

где δ – границы относительной погрешности методики, соответствующее значению результата измерения $\bar{X}$ при $P=0,95$, %, (таблица 8.1).

При условии $\Delta_{\text{лаб}} < \Delta$ результат измерений допустимо представлять в виде

$$\bar{X} \pm \Delta_{\text{лаб}}, \%, \quad (8.8)$$

где $\Delta_{\text{лаб}}$ – значение показателя точности измерений массовой доли компонента (фракции) в объекте анализа (доверительные границы абсолютной погрешности измерений), установленное при реализации настоящего метода в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

При необходимости (в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-6 (см. 5.2) для результата измерения $\bar{X}$ указывается количество параллельных определений и способ установления результатов измерений. Вместо характеристики погрешности измерений Δ при представлении результатов измерений массовой доли определяемого компонента (фракции) аналогично можно использовать расширенную неопределенность U при $k = 2$.

8.13.4 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

8.13.4.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль исполнителем процедуры измерений (на основе оценки внутрилабораторной прецизионности, погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

8.13.4.2 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений на основе оценки внутрилабораторной прецизионности

Образцами для контроля (далее – ОК) служат рабочие пробы контролируемого по методике объекта. Получают и сравнивают два результата измерений. Первичным (X_1 , %) является результат измерений массовой доли компонента (фракции), полученный в соответствии с МВИ. Контрольным (X_2 , %) является результат измерений массовой доли компонента (фракции) этой же пробы, переданный на повторный анализ в шифрованном виде, полученный в соответствии с МВИ в условиях внутрилабораторной прецизионности.

Рассчитывают результат контрольной процедуры K_k , %, по формуле

$$K_k = |X_1 - X_2|. \quad (8.9)$$

Рассчитывают норматив контроля K , %, по формуле

$$K = \frac{R_r}{100} \times \left(\frac{X_1 + X_2}{2} \right), \quad (8.10)$$

где R_r – относительное значение предела внутрилабораторной прецизионности, %.

Допустимо предел внутрилабораторной прецизионности при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения

$$R_r = 0,84R, \quad (8.11)$$

где R – относительное значение предела воспроизводимости (таблица 8.4) с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной при выполнении условия

$$K_k \leq K. \quad (8.12)$$

При невыполнении условия (8.12) эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

8.13.4.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с применением образцов для контроля ОК

В качестве ОК используют стандартные смеси жидких углеводородов (см. 8.4.10 и 8.4.11) с аттестованной характеристикой – массовой долей компонентов (фракций).

Погрешность аттестованного значения массовой доли компонента (фракции) в ОК должна быть в 3 раза меньше приписанной характеристики погрешности данной МВИ для данного компонента (фракции).

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле

$$K_k = |X - X_{ок}|, \quad (8.13)$$

где X – массовая доля определяемого компонента (фракции) в ОК, измеренная в соответствии с процедурой данной МВИ, %;

X_{OK} – массовая доля определяемого компонента (фракции) в ОК, указанная в сопроводительной документации (паспорте) на ОК, %.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_{\gamma}, \quad (8.14)$$

где Δ_{γ} – абсолютное значение характеристики погрешности результатов измерений, %, рассчитанное по формуле

$$\Delta_{\gamma} = 0,01 \cdot \delta_{\gamma} \cdot X_{OK}, \quad (8.15)$$

где δ_{γ} – относительное значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации настоящей методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения

$$\delta_{\gamma} = 0,84\delta \quad (8.16)$$

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия

$$K_k \leq K. \quad (8.17)$$

При невыполнении данного условия (8.17) эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

8.13.4.4 Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Приложение А.8

(рекомендуемое)

Принципиальная схема системы ввода пробы

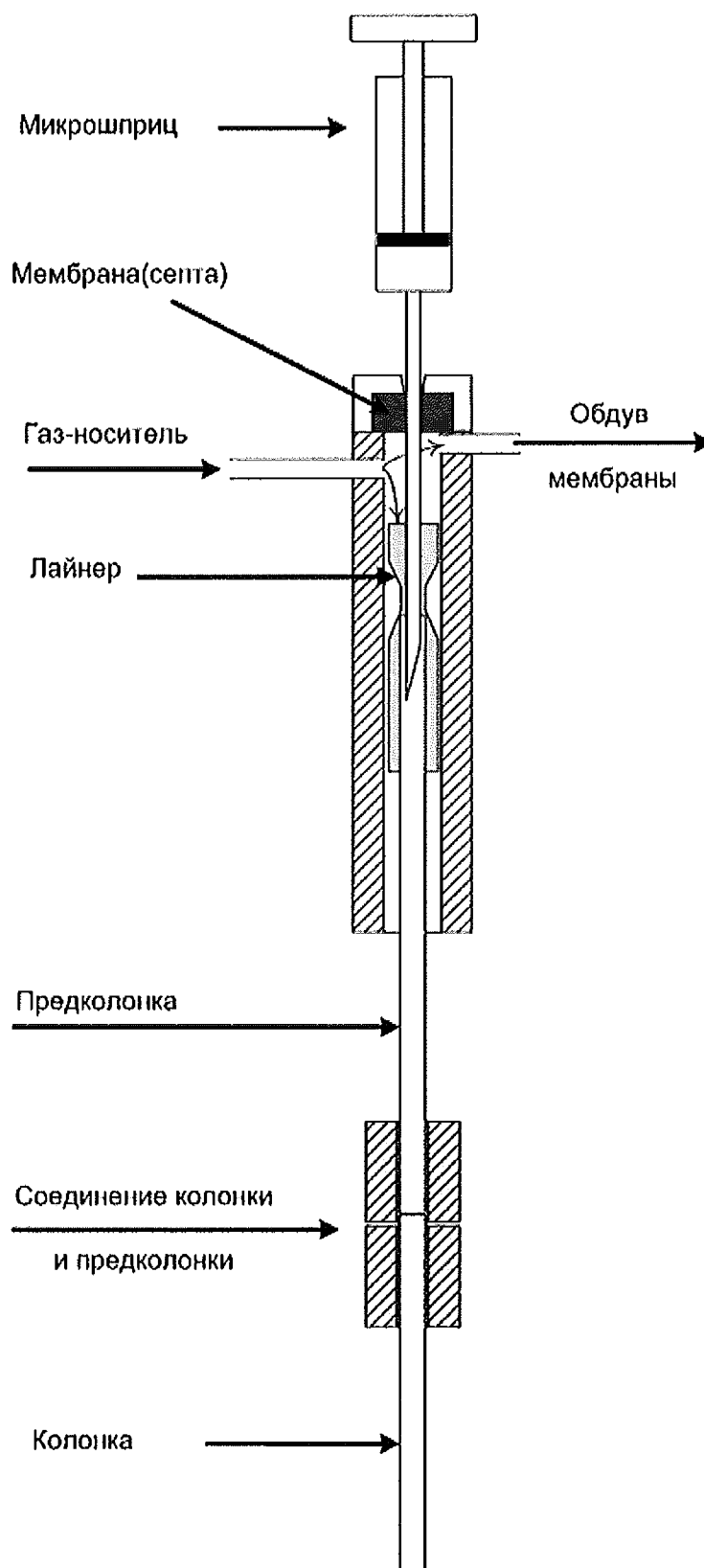


Рисунок А.8.1 - Принципиальная схема системы ввода пробы

Приложение Б.8

(рекомендуемое)

Примеры хроматограмм

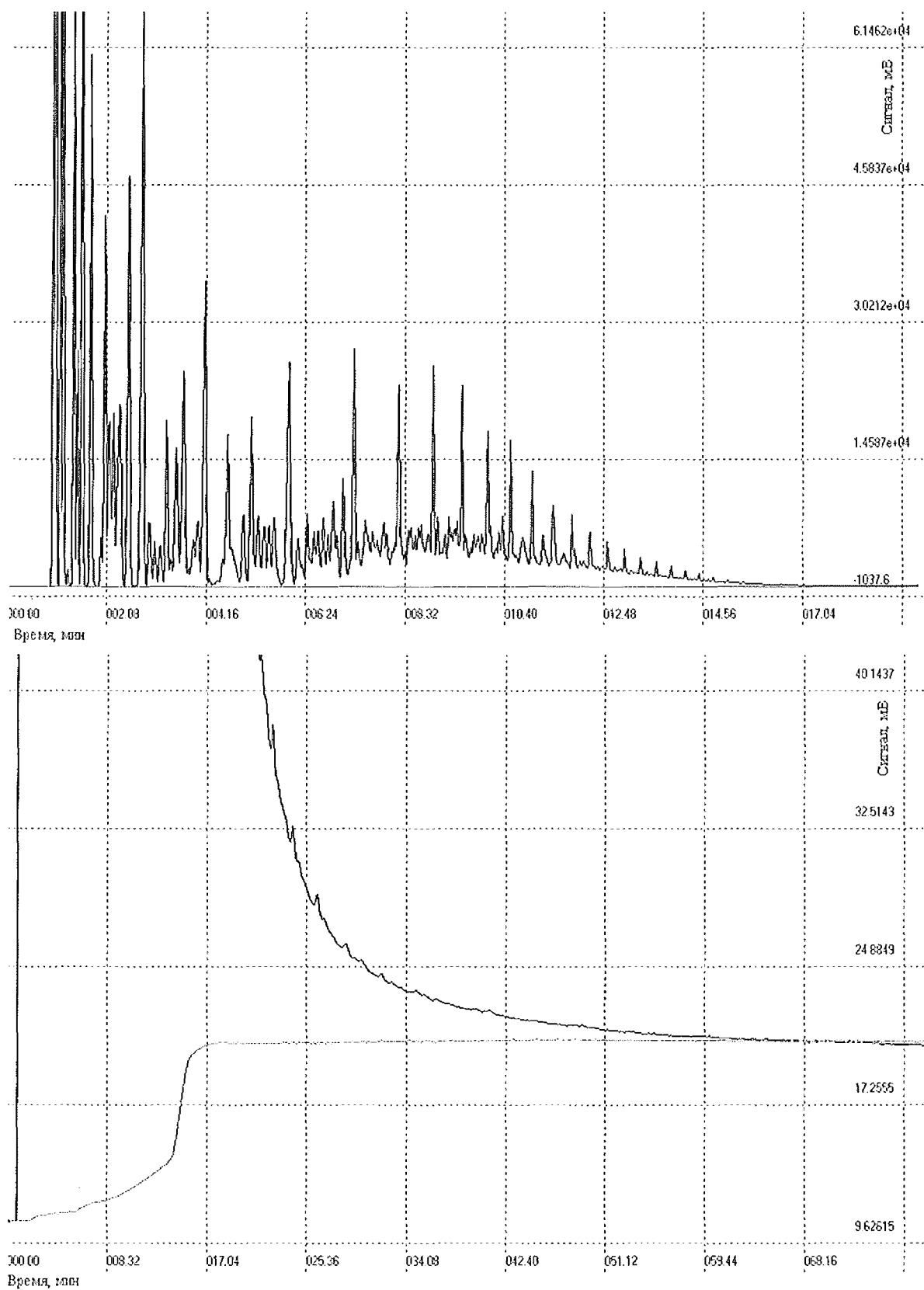


Рисунок Б.8.1 - Хроматограмма стандартной пробы СЖУ
в сопоставлении с нулевой линией

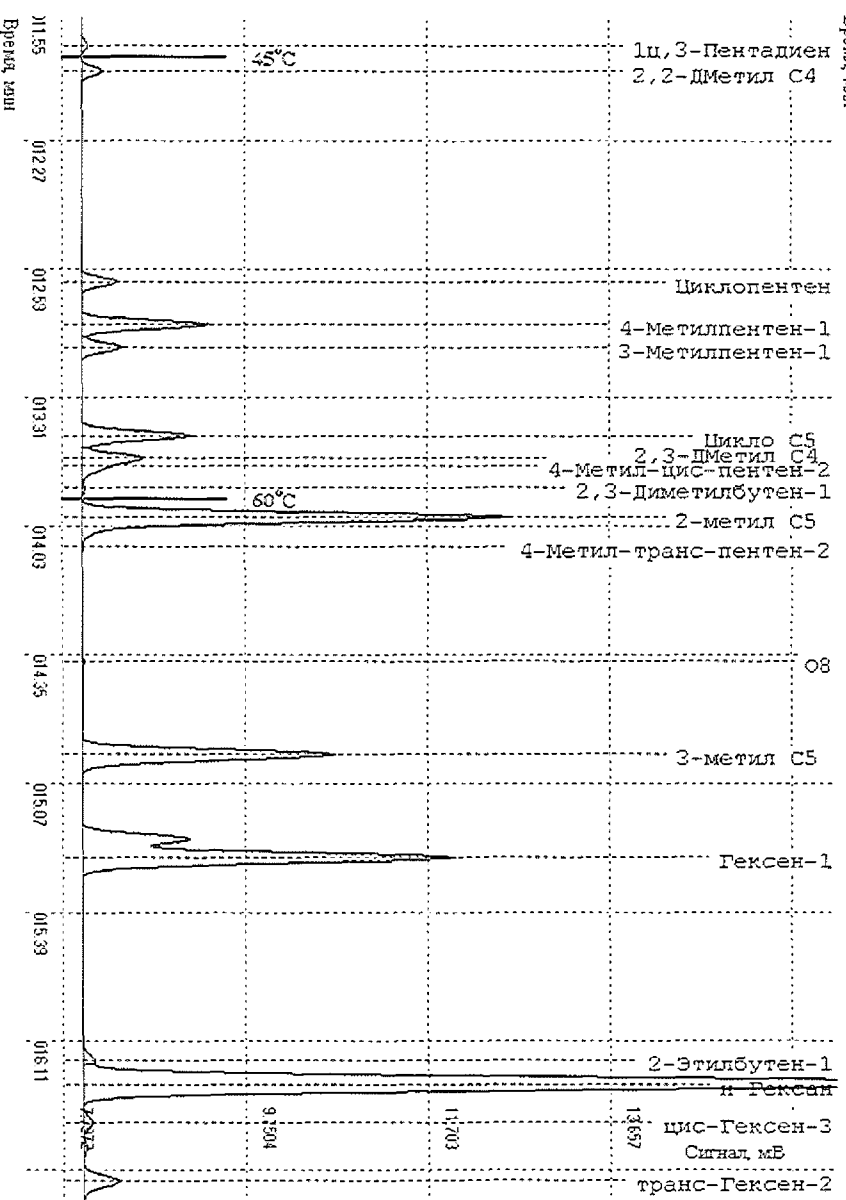
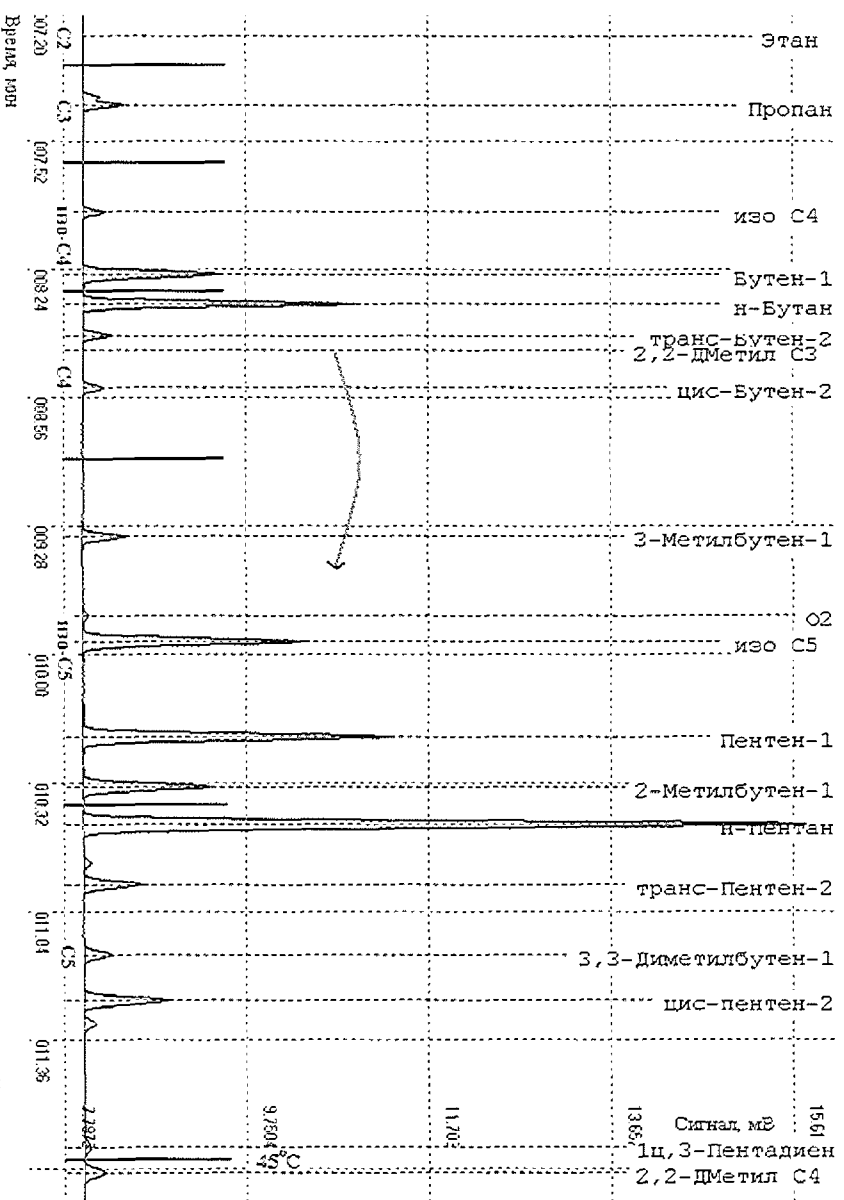


Рисунок Б.8.2, лист 1 - Типовая хроматограмма фракции НК-180 с подробной идентификацией индивидуальных углеводородов с указанием расположения границ температурных фракций

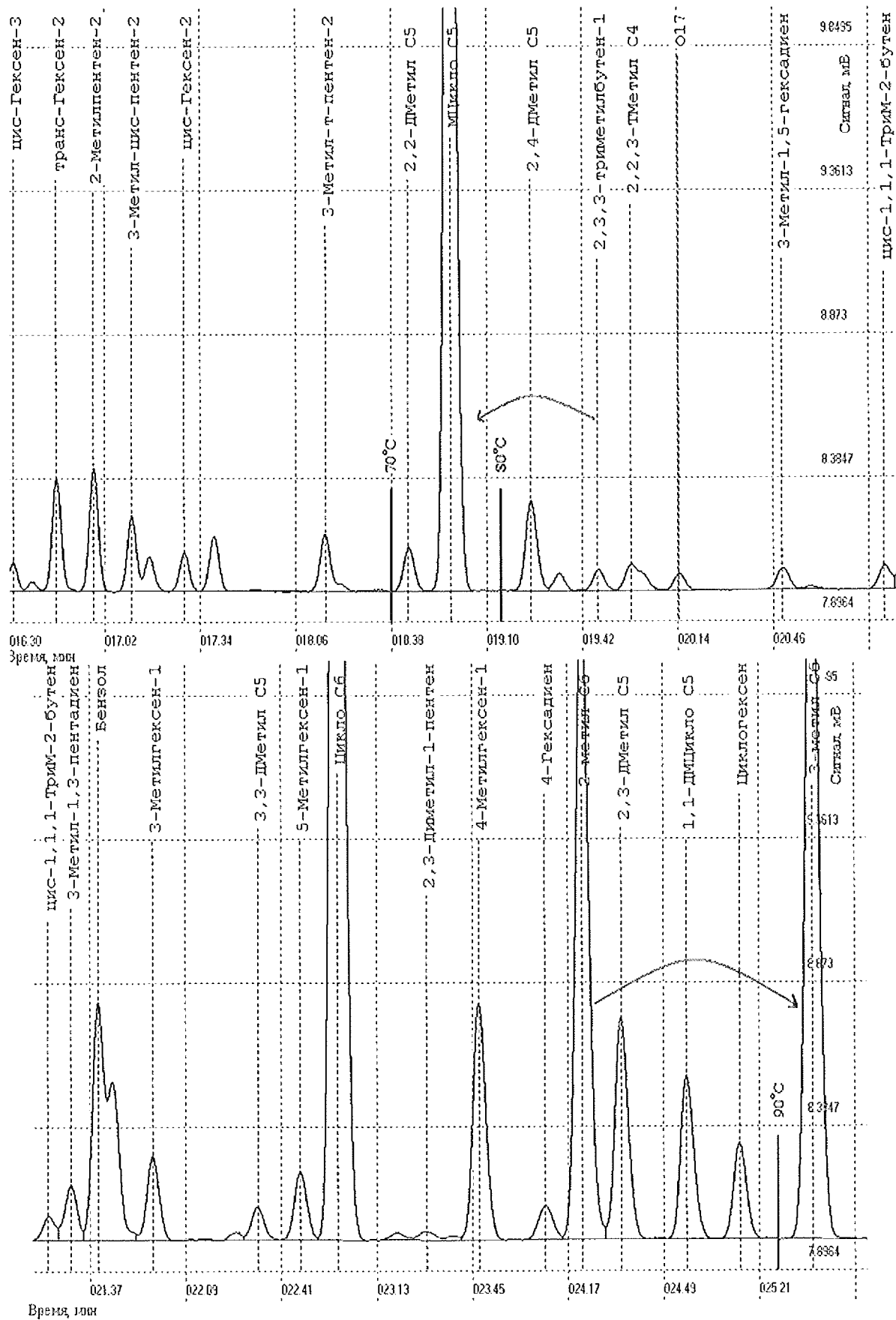


Рисунок Б.8.2, лист 2

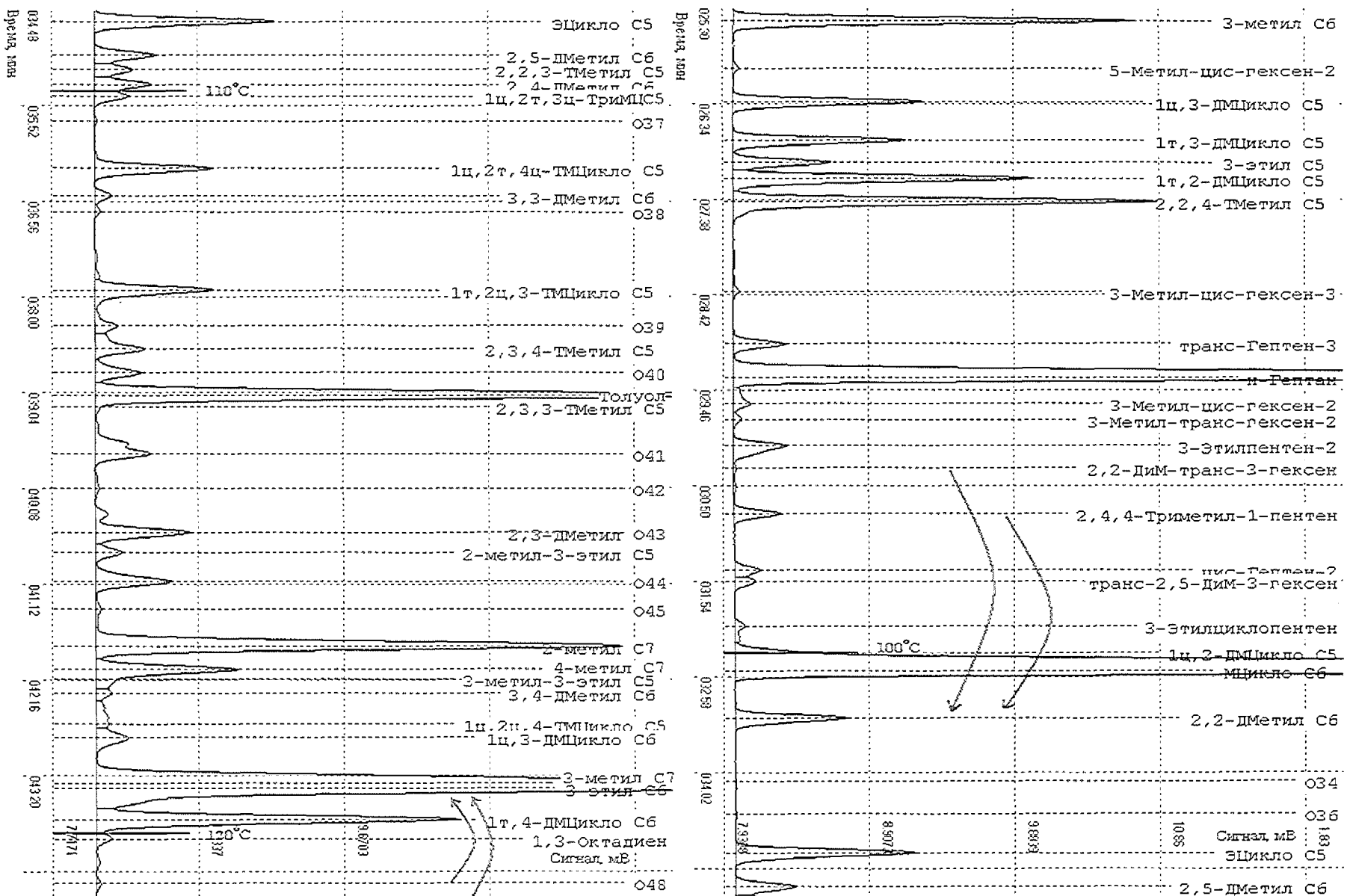


Рисунок Б.8.2, лист 3

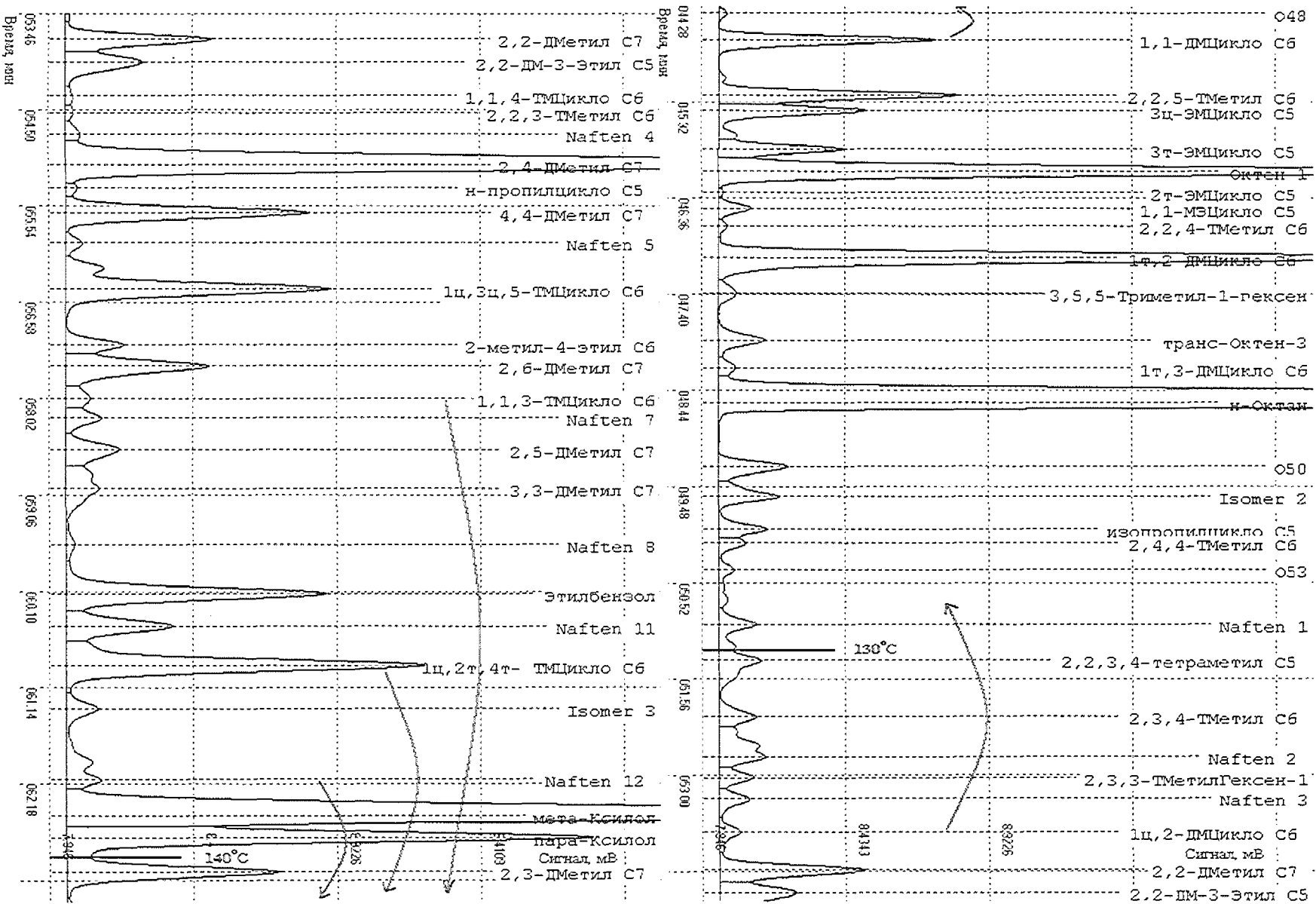
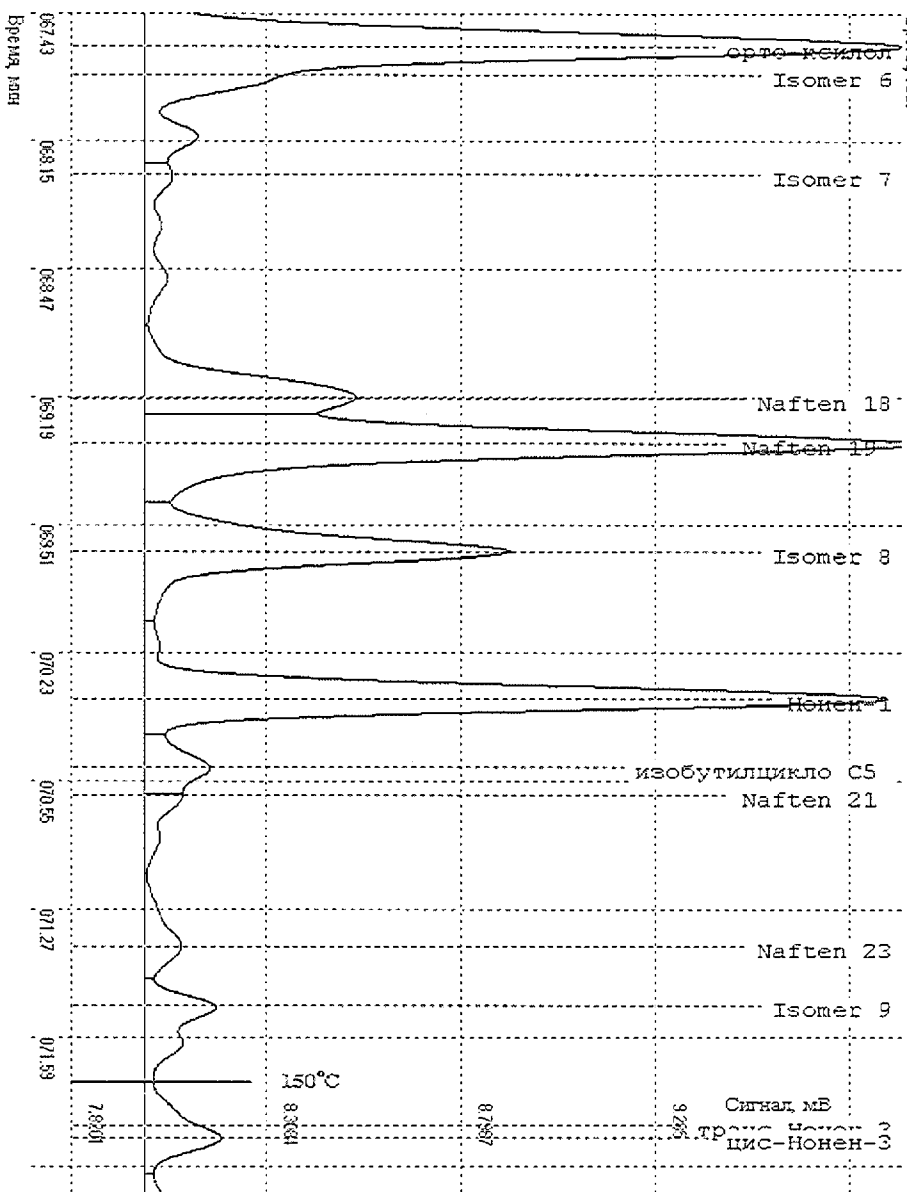


Рисунок Б.8.2, лист 4



141

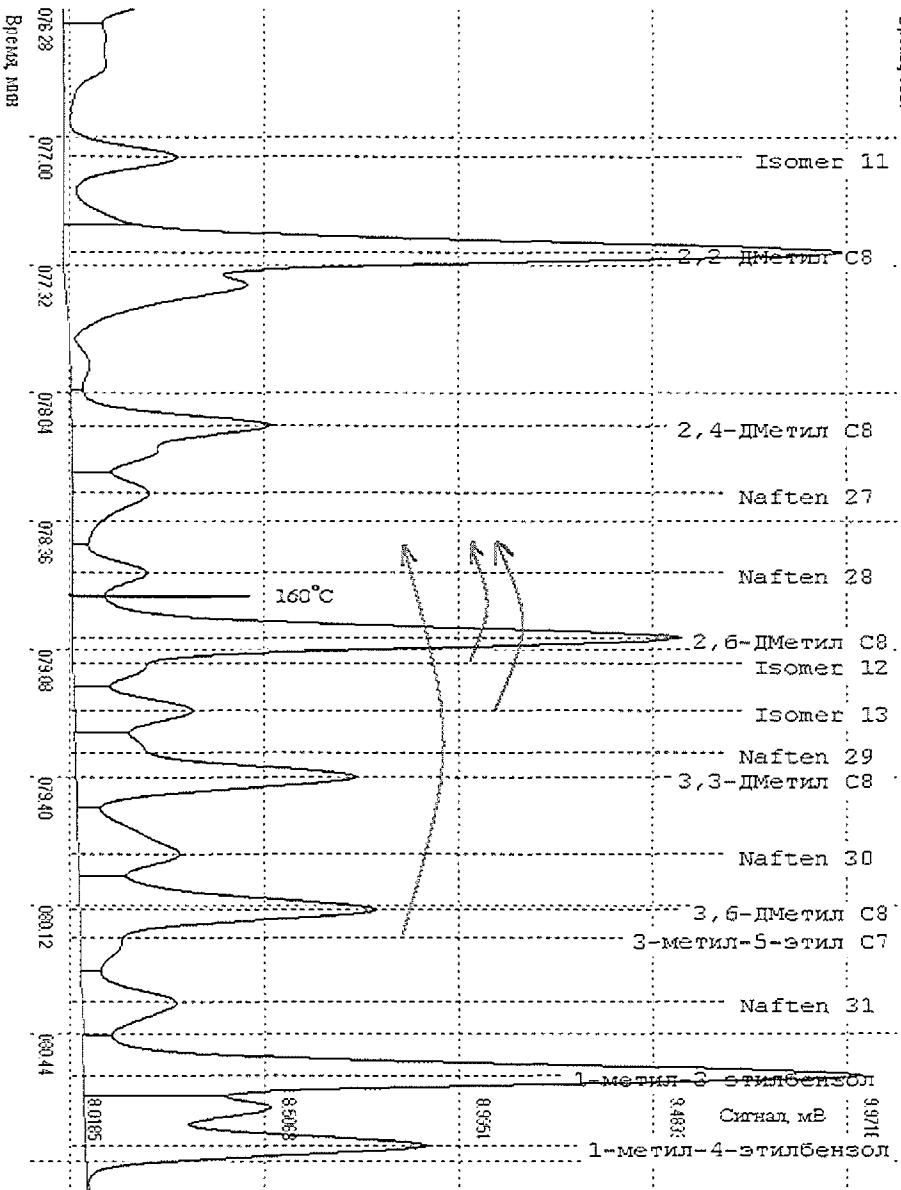
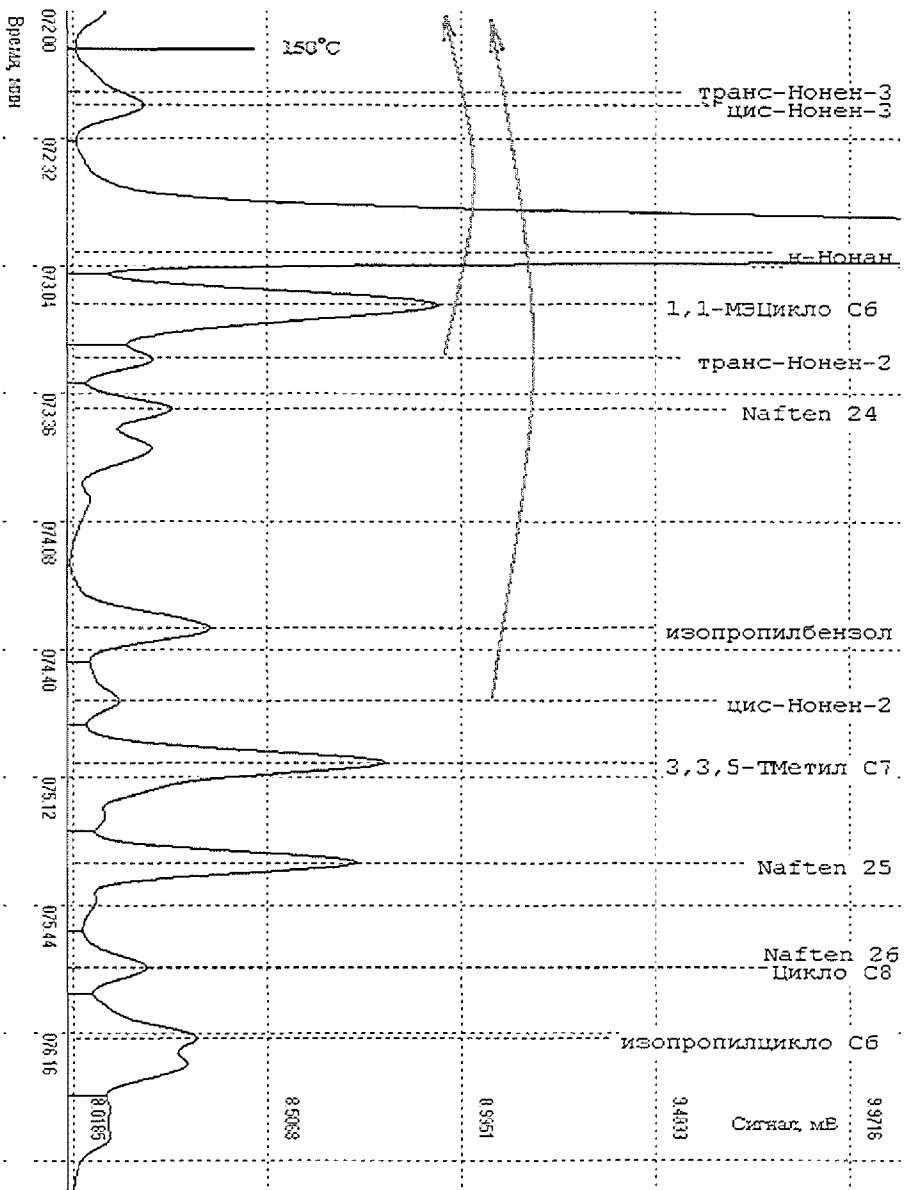


Рисунок Б.8.2, лист 6

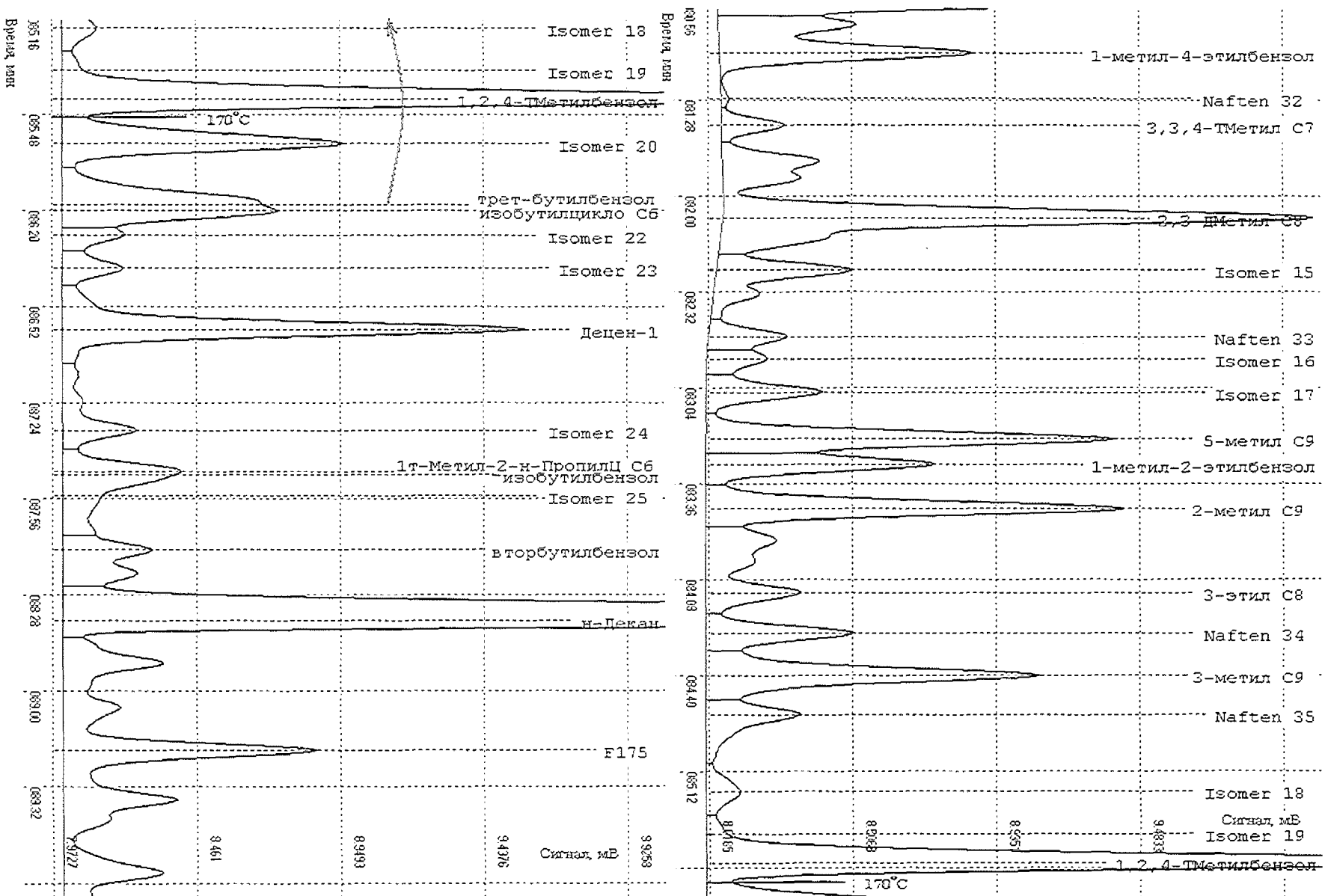


Рисунок Б.8.2, лист 7

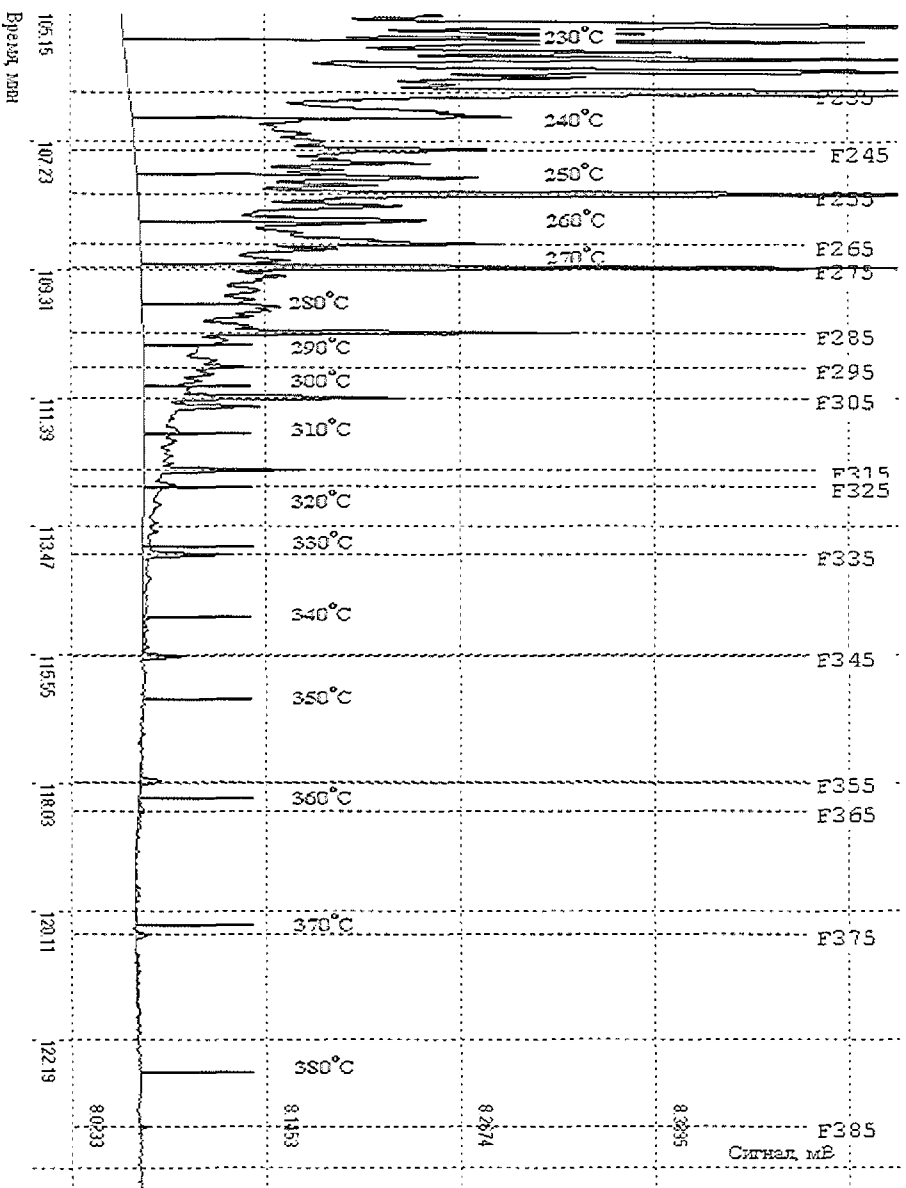
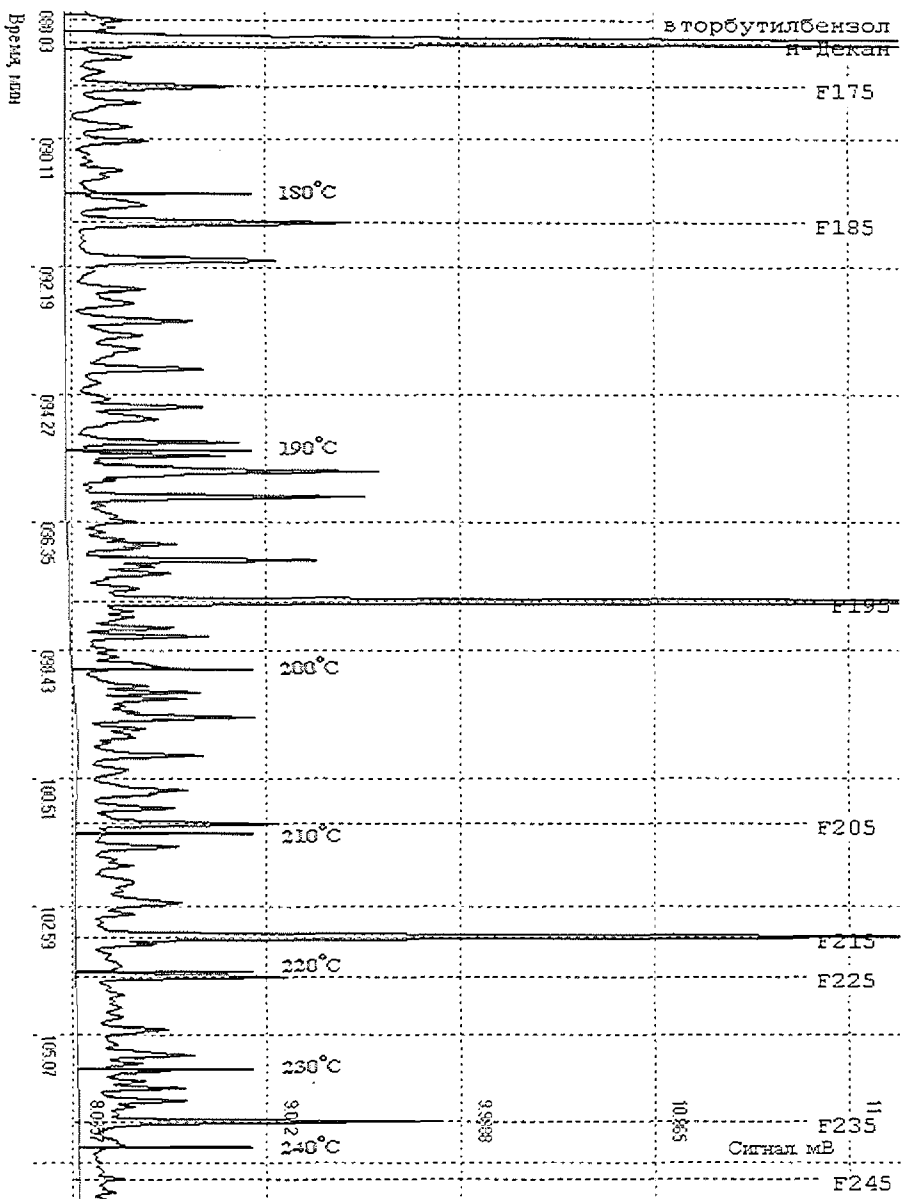


Рисунок Б.8.2, лист 8

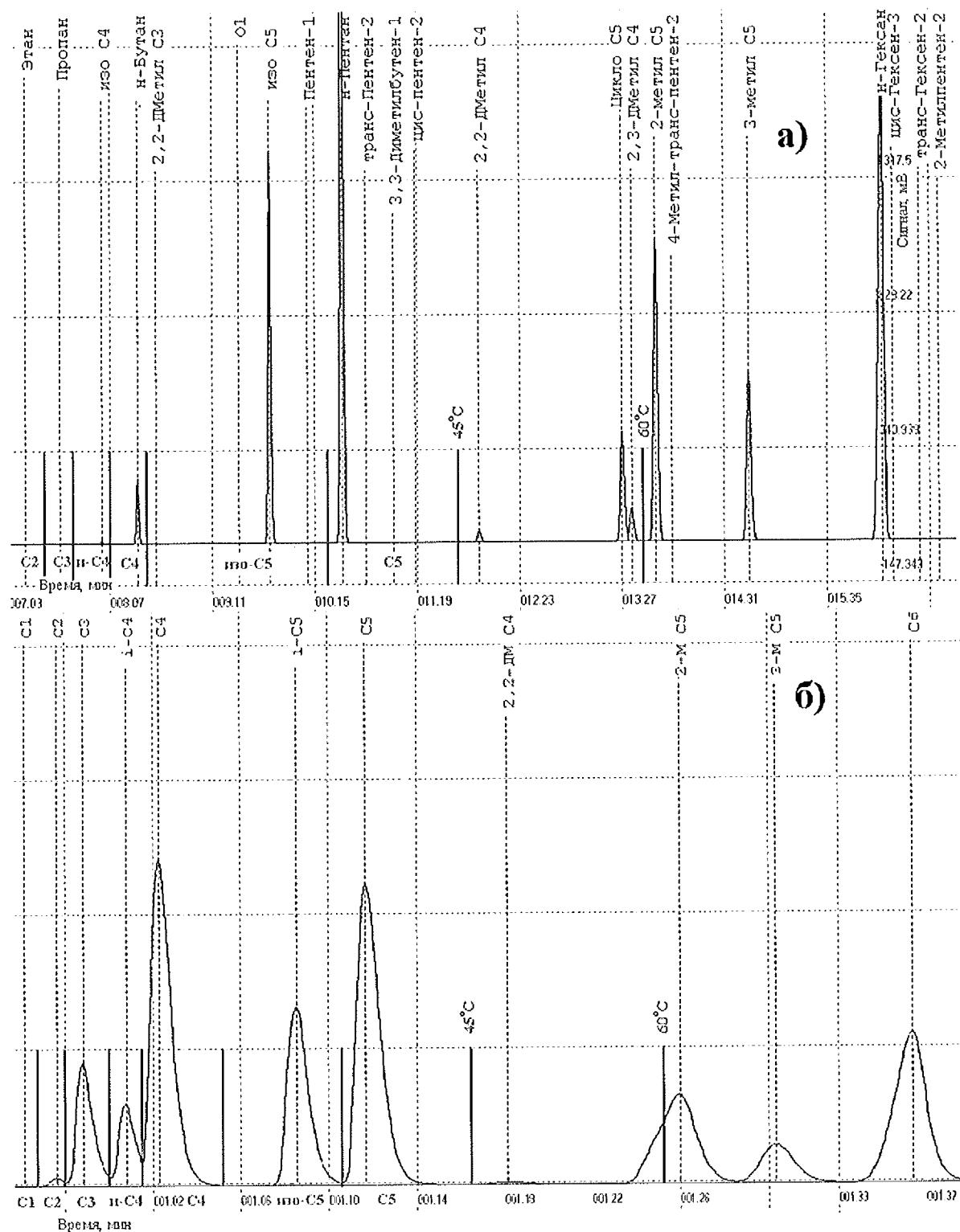


Рисунок Б.8.3, лист 1 - Хроматограммы типовой пробы СЖУ, полученные при разных условиях анализа:

а) Хроматограмма фракции НК-180 °С, полученной из СЖУ, анализ проведен по медленной температурной программе, на 100 м колонке

б) Хроматограмма СЖУ, анализ проведен по ускоренной температурной программе, на 30 м колонке

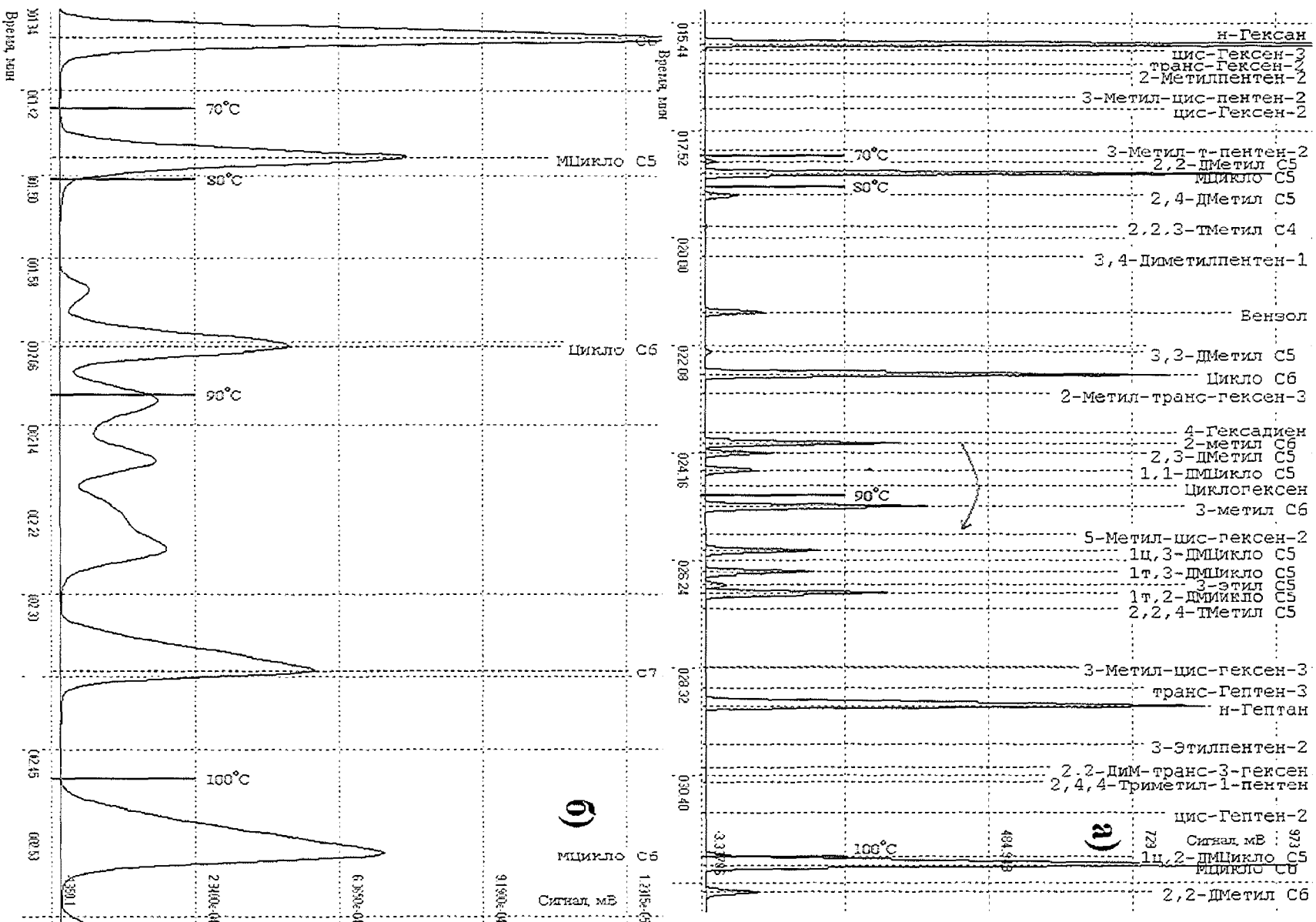


Рисунок Б.8.3, лист 2

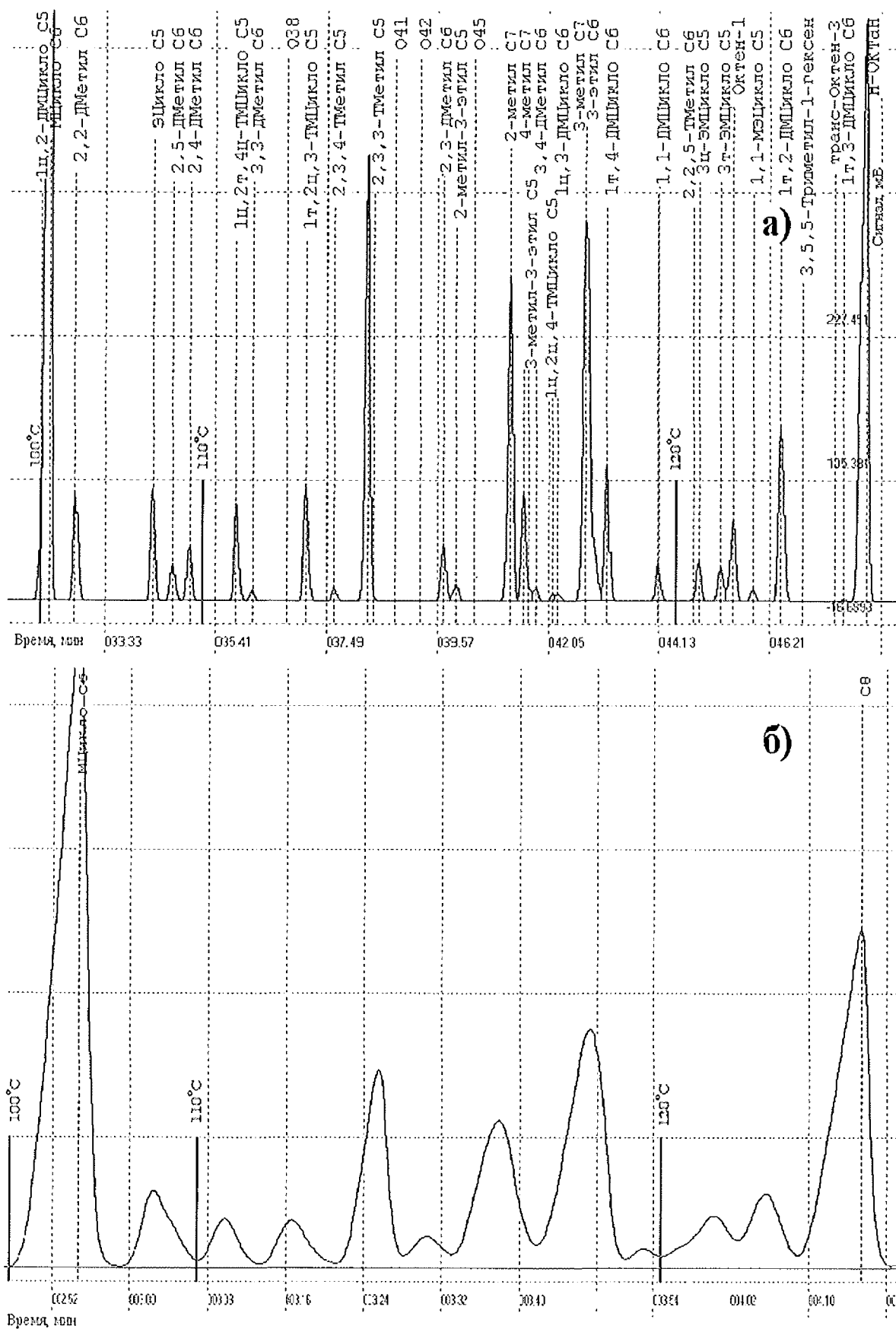


Рисунок Б.8.3, лист 3

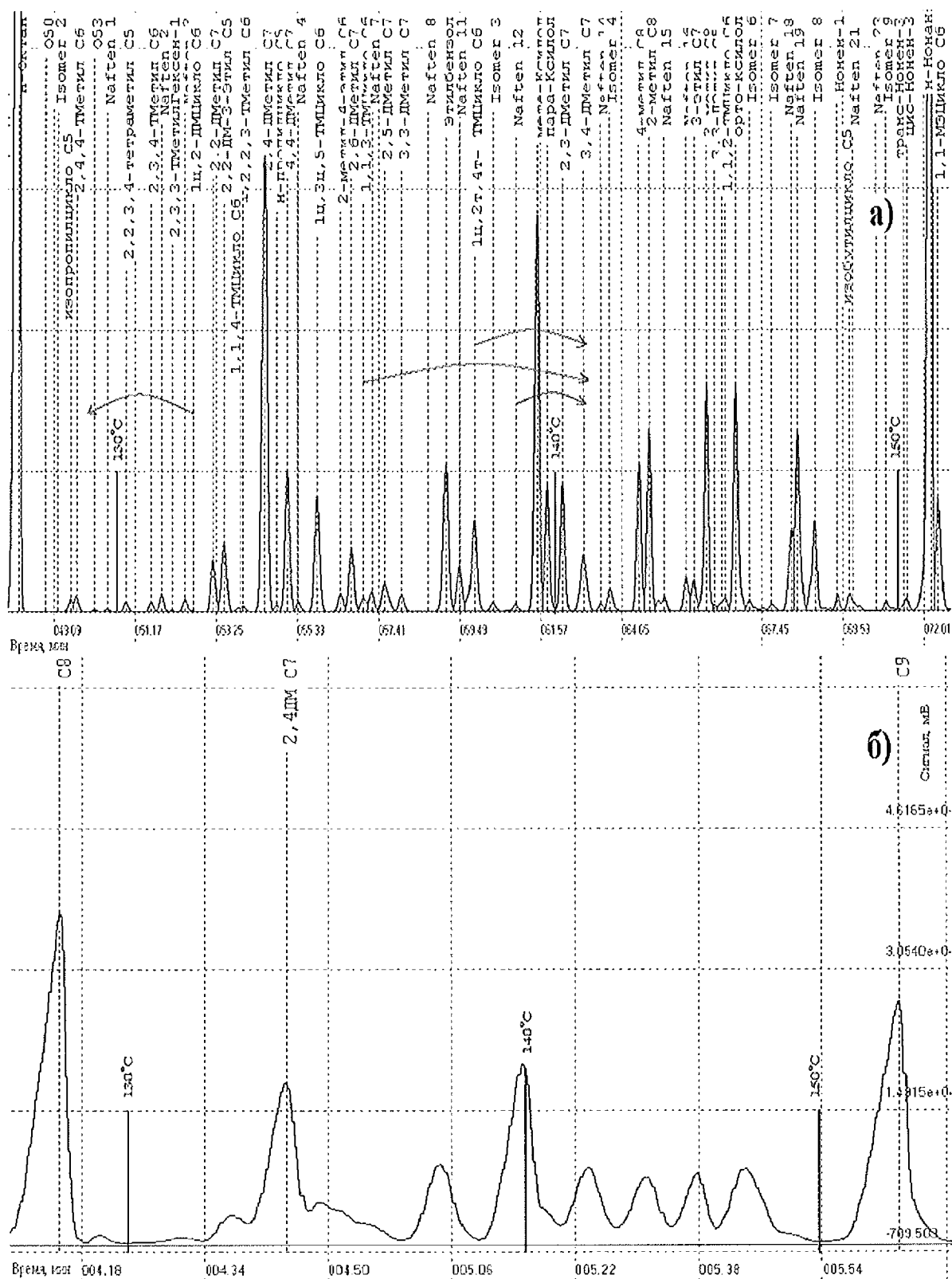


Рисунок Б.8.3, лист 4

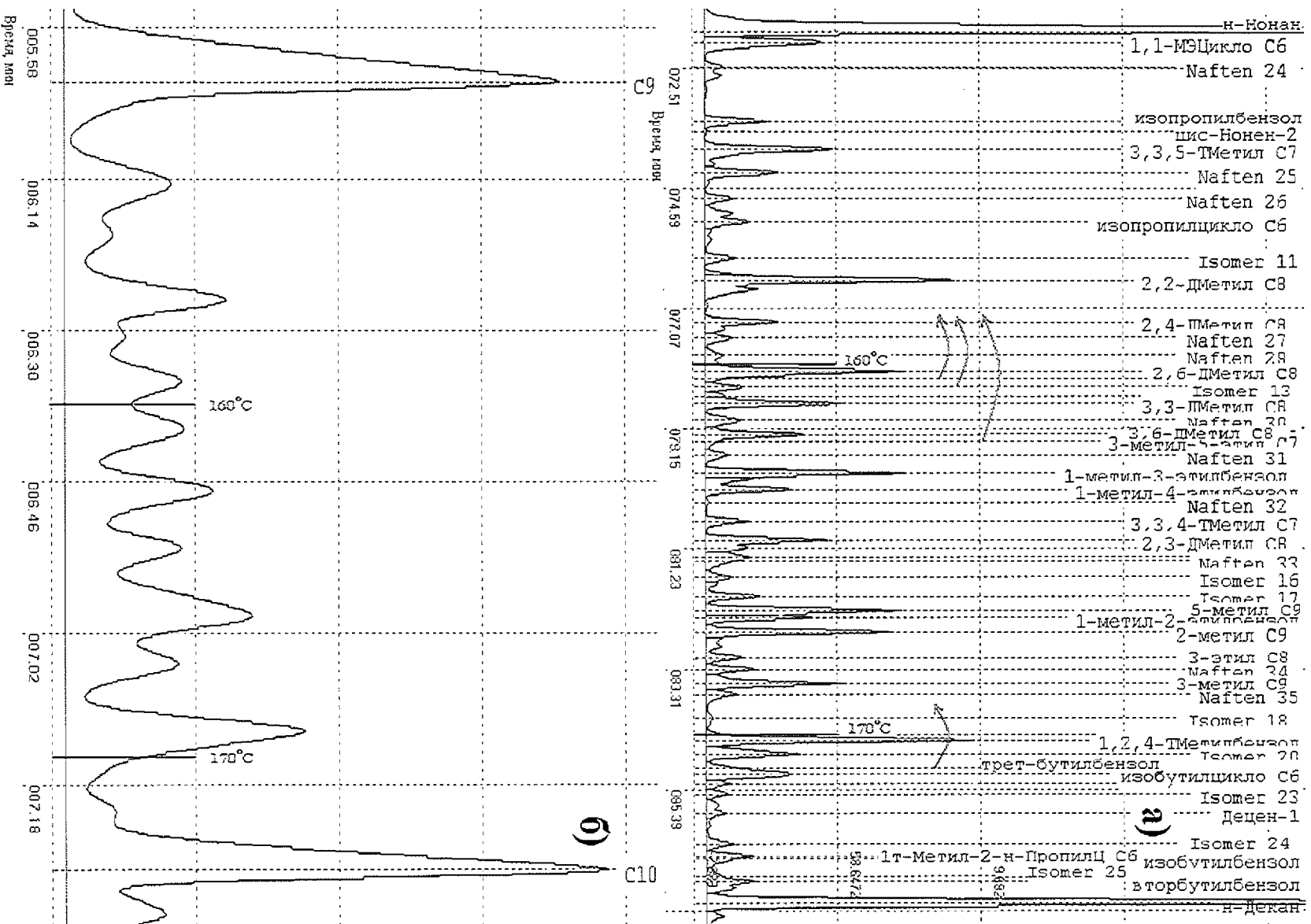


Рисунок Б.8.3, лист 5

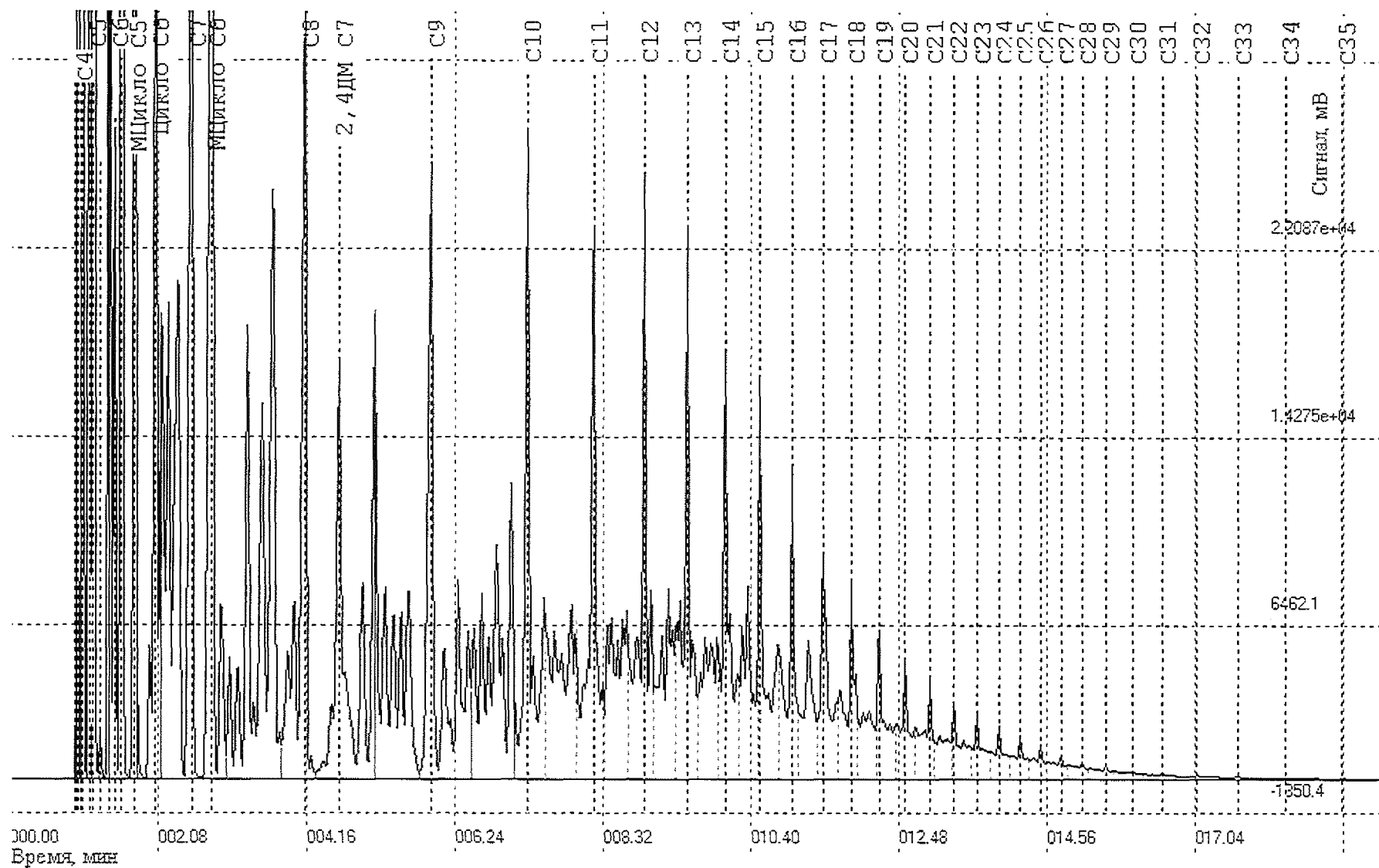


Рисунок Б.8.4 - Хроматограмма типовой пробы СЖУ для построения калибровочного графика

Приложение В.8

(обязательное)

Результаты анализа СЖУ

Таблица В.8.1 - Физико-химические характеристики фракций по числу атомов углерода, применяемые при анализе проб СЖУ

Наименование реперных компонентов	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$\text{MM}_i,$ г/моль	N_i (расчетное значение)
C ₁	-161,5	16,043	1,000
C ₂	-88,6	30,070	2,000
C ₃	-42,0	44,097	3,000
изо-C ₄	-11,7	58,124	4,000
н-C ₄	-0,5	58,124	4,000
изо-C ₅	27,8	72,151	5,000
н-C ₅	36,0	72,151	5,000
2,2-ДМетилC ₄	49,7	86,178	6,026
2-МетилC ₅	60,2	86,178	6,073
3-МетилC ₅	63,2	86,178	6,073
н-C ₆	68,7	86,178	6,104
МетилЦиклоC ₅	71,8	84,162	6,016
ЦиклоC ₆	80,7	84,162	6,029
н-C ₇	98,4	100,205	7,198
МетилЦиклоC ₆	100,9	98,189	7,074
н-C ₈	125,7	114,232	8,193
2,4-ДМетилC ₇	132,9	128,259	9,100
н-C ₉	150,8	128,259	9,217
н-C ₁₀	174,1	142,286	10,167
н-C ₁₁	195,9	156,313	11,182
н-C ₁₂	216,3	170,340	12,203
н-C ₁₃	235,4	184,367	13,240
н-C ₁₄	253,5	198,394	14,277
н-C ₁₅	270,7	212,421	15,289
н-C ₁₆	286,9	226,448	16,298
н-C ₁₇	302,5	240,475	17,282
н-C ₁₈	317,3	254,502	18,279
н-C ₁₉	331,4	268,529	19,298
н-C ₂₀	345,0	282,556	20,302
н-C ₂₁	358,1	296,583	21,296
н-C ₂₂	370,7	310,610	22,295
н-C ₂₃	382,7	324,637	23,298
н-C ₂₄	394,4	338,664	24,313
н-C ₂₅	405,7	352,691	25,340

Наименование реперных компонентов	$t_{кип.}, ^\circ\text{C}$	$MM_i,$ г/моль	N_i (расчетное значение)
Н-С ₂₆	416,6	366,718	26,365
Н-С ₂₇	427,1	380,745	27,395
Н-С ₂₈	437,4	394,772	28,413
Н-С ₂₉	447,3	408,799	29,434
Н-С ₃₀	456,9	422,826	30,454
Н-С ₃₁	466,3	436,853	31,472
Н-С ₃₂	475,4	450,880	32,491
Н-С ₃₃	484,2	464,907	33,508
Н-С ₃₄	492,8	478,934	34,529
Н-С ₃₅	501,2	492,961	35,551
Н-С ₃₆	509,4	506,988	36,569
Н-С ₃₇	517,4	521,015	37,586
Н-С ₃₈	525,2	535,042	38,608
Н-С ₃₉	532,8	549,069	39,628
Н-С ₄₀	540,3	563,096	40,650
Н-С ₄₁	547,6	577,123	41,671
Н-С ₄₂	554,7	591,150	42,692
Н-С ₄₃	561,7	605,177	43,715
Н-С ₄₄	568,6	619,204	44,736
Н-С ₄₅	575,3	633,231	45,760
Н-С ₄₆	581,9	647,258	46,786
Н-С ₄₇	588,4	661,285	47,813
Н-С ₄₈	594,7	675,312	48,839
Н-С ₄₉	601,0	689,339	49,870
Н-С ₅₀	607,1	703,366	50,903
Н-С ₅₁	613,1	717,393	51,938
Н-С ₅₂	619,0	731,420	52,977
Н-С ₅₃	624,8	745,447	54,015
Н-С ₅₄	630,6	759,474	55,046
Н-С ₅₅	636,2	773,501	56,075
Н-С ₅₆	641,7	787,528	57,110
Н-С ₅₇	647,2	801,555	58,147
Н-С ₅₈	652,6	815,582	59,183
Н-С ₅₉	657,8	829,609	60,215
Н-С ₆₀	663,1	843,636	61,245

Примечание - Цифровые данные таблицы предназначены для заполнения базы по свойствам веществ и фракций в программном обеспечении «Анализатор», имитированная дистилляция. Разработчик - ООО НТФ «Бакс» (г. Самара).

Таблица В.8.2 - Пример протокола представления результатов хроматографического анализа типовой пробы СЖУ (вариант А)

Месторождение: XXX
 Организация: XXX
 Место отбора пробы: XXX
 Дата отбора: дд.мм.гг.
 Тип пробы: дегазированный конденсат

Компоненты и фракции	Свойства компонентов и фракций		Содержание, % массовый	Погрешность определения $\pm\Delta$, % массовый
	$t_{кип.}$, °C	MM_i^* , г/моль		
C ₁	-161,5	16,00	3,1E-04	ниже предела
C ₂	-88,6	30,10	0,1244	0,0311
C ₃	-42,0	44,10	2,0590	0,3500
i-C ₄	-11,7	58,10	1,2430	0,1865
C ₄	-0,5	58,10	6,4141	0,9621
i-C ₅	27,9	72,20	3,4791	0,4523
C ₅	36,1	72,20	6,3116	0,8205
F 45-60	52,5	85,60	0,5234	0,0890
F 60-70	65,0	90,90	7,8077	0,8589
F 70-80	75,0	93,80	2,6557	0,2921
F 80-90	85,0	96,80	2,8152	0,3097
F 90-100	95,0	101,90	6,9421	0,7636
F 100-110	105,0	105,90	4,9223	0,6399
F 110-120	115,0	112,20	5,2177	0,5740
F 120-130	125,0	117,50	3,4087	0,3750
F 130-140	135,0	121,80	3,5908	0,3950
F 140-150	145,0	126,50	2,8901	0,3179
F 150-160	155,0	132,80	3,7030	0,4073
F 160-170	165,0	138,20	3,3055	0,3636
F 170-180	175,0	143,90	2,7407	0,3015
F 180-190	185,0	149,40	2,2273	0,2450
F 190-200	195,0	155,40	2,5428	0,2797
F 200-210	205,0	161,60	1,9107	0,2102
F 210-220	215,0	168,00	2,4440	0,2688
F 220-230	225,0	174,30	1,5999	0,2080
F 230-240	235,0	180,70	2,2863	0,2515
F 240-250	245,0	187,40	1,4456	0,1879
F 250-260	255,0	194,50	1,8681	0,2429
F 260-270	265,0	201,90	1,3658	0,1776
F 270-280	275,0	209,20	1,5098	0,1963
F 280-290	285,0	217,00	1,3339	0,1734
F 290-300	295,0	226,20	0,9609	0,1249
F 300-310	305,0	235,00	1,1945	0,1553
F 310-320	315,0	242,90	1,0328	0,1343
F 320-330	325,0	250,30	0,7024	0,0913
F 330-340	335,0	259,50	0,7899	0,1027
F 340-350	345,0	268,50	0,6675	0,0868
F 350-360	355,0	277,60	0,5987	0,0778
F 360-370	365,0	286,70	0,4493	0,0809
F 370-380	375,0	296,00	0,4607	0,0829
F 380-390	385,0	304,90	0,3874	0,0697
F 390-400	395,0	313,90	0,3322	0,0598
F 400-410	405,0	322,20	0,2856	0,0514
F 410-420	415,0	330,40	0,2468	0,0494
F 420-430	425,0	339,90	0,2094	0,0461
F 430-440	435,0	349,80	0,1785	0,0393
F 440-450	445,0	359,80	0,1564	0,0407

*MM рассчитаны по модели для СЖУ конкретного месторождения

Окончание таблицы В.8.2

Компоненты и фракции	Свойства компонентов и фракций		Содержание, % массовый	Погрешность определения $\pm\Delta$, % массовый
	$t_{кип.},$ °C	$MM_i^*,$ г/моль		
F 450-460	455,0	370,10	0,1316	0,0395
F 460-470	465,0	381,10	0,1092	0,0284
F 470-480	475,0	392,50	0,0904	0,0235
F 480-490	485,0	404,20	0,0750	0,0195
F 490-500	495,0	416,10	0,0600	0,0192
F 500-510	505,0	428,20	0,0505	0,0187
F 510-520	515,0	440,60	0,0403	0,0177
F 520-530	525,0	452,60	0,0317	0,0257
F 530-540	535,0	465,40	0,0241	0,0195
F 540-550	545,0	478,60	0,0186	0,0151
F 550-560	555,0	492,00	0,0131	0,0106
F 560-570	565,0	505,60	0,0087	0,0070
F 570-580	575,0	518,90	0,0043	0,0035
F 580-590	585,0	533,20	7,4E-04	ниже предела
Сумма			100,0000	
Молекулярная масса СЖУ, г/моль			107,27	
Количество измерений			2	
Оператор			ФНО	

Таблица В.8.3 - Форма протокола представления результатов хроматографического анализа типовой пробы СЖУ (вариант Б)

Месторождение: _____
 Организация: _____
 Место отбора пробы: _____
 Дата отбора: _____
 Тип пробы: _____

Компоненты и фракции	Свойства компонентов и фракций		Содержание, % массовый	Погрешность определения $\pm \Delta$, % массовый
	$t_{кип.}$ °C	ММ _i , г/моль		
C ₁	-161,5	16,00		
C ₂	-88,6	30,10		
C ₃	-42,0	44,10		
i-C ₄	-11,7	58,10		
C ₄	-0,5	58,10		
i-C ₅	27,9	72,20		
C ₅	36,1	72,20		
F C ₆	68,7	86,178		
F C ₇	98,4	100,205		
F C ₈	125,7	114,232		
F C ₉	150,8	128,259		
F C ₁₀	174,1	142,286		
F C ₁₁	195,9	156,313		
F C ₁₂	216,3	170,340		
F C ₁₃	235,4	184,367		
F C ₁₄	253,5	198,394		
F C ₁₅	270,7	212,421		
F C ₁₆	286,9	226,448		
F C ₁₇	302,5	240,475		
F C ₁₈	317,3	254,502		
F C ₁₉	331,4	268,529		
F C ₂₀	345,0	282,556		
F C ₂₁	358,1	296,583		
F C ₂₂	370,7	310,610		
F C ₂₃	382,7	324,637		
F C ₂₄	394,4	338,664		
F C ₂₅	405,7	352,691		
F C ₂₆	416,6	366,718		
F C ₂₇	427,1	380,745		
F C ₂₈	437,4	394,772		
F C ₂₉	447,3	408,799		
F C ₃₀	456,9	422,826		
F C ₃₁	466,3	436,853		
F C ₃₂	475,4	450,880		
F C ₃₃	484,2	464,907		
F C ₃₄	492,8	478,934		
F C ₃₅	501,2	492,961		
F C ₃₆	509,4	506,988		
F C ₃₇	517,4	521,015		
F C ₃₈	525,2	535,042		
F C ₃₉	532,8	549,069		
F C ₄₀	540,3	563,096		
F C ₄₁	547,6	577,123		
F C ₄₂	554,7	591,150		
F C ₄₃	561,7	605,177		
F C ₄₄	568,6	619,204		
F C ₄₅	575,3	633,231		

Окончание таблицы В.8.3

Компоненты и фракции	Свойства компонентов и фракций		Содержание, % массовый	Погрешность определения $\pm \Delta$, % массовый
	$t_{\text{кип.}}$, °C	MM_i , г/моль		
F C ₄₆	581,9	647,258		
F C ₄₇	588,4	661,285		
F C ₄₈	594,7	675,312		
Сумма				
Молекулярная масса СЖУ, г/моль				
Количество измерений				
Оператор			ФИО	

9 Расчет компонентно-фракционного состава НЖУ

9.1 Для расчета состава НЖУ необходимы следующие исходные данные:

- составы газа дегазации и СЖУ, представленные в компонентно-фракционном виде;
- расчетная плотность газа дегазации при стандартных условиях;
- газовый фактор дегазации - объемно-массовое соотношение потоков при разгазировании НЖУ.

9.2 Доли потоков газа дегазации и СЖУ рассчитываются по формулам

$$\Gamma\Phi_1 = \Gamma\Phi \cdot \rho_{гд}^{ст}, \quad (9.1)$$

$$M_{гд} = \frac{\Gamma\Phi_1}{\Gamma\Phi_1 + 1000}, \quad (9.2)$$

$$M_{сжу} = 1 - M_{гд}, \quad (9.3)$$

где $\Gamma\Phi_1$ – газовый фактор, кг/т;

$\Gamma\Phi$ – газовый фактор, м³/т;

$\rho_{гд}^{ст}$ – плотность газа дегазации при стандартных условиях, кг/м³;

$M_{гд}$ – массовая доля газа дегазации;

$M_{сжу}$ – массовая СЖУ при дегазации.

9.3 Количество каждого компонента (фракции) в НЖУ рассчитывается по формулам

$$C_i = C_i^{сжу} + C_i^{гд}, \quad (9.4)$$

$$C_i^{сжу} = \frac{K_i^{сжу} \cdot M_{сжу}}{100 \%}, \quad (9.5)$$

$$C_i^{гд} = \frac{K_i^{гд} \cdot M_{гд}}{100 \%}, \quad (9.6)$$

где C_i – массовая доля i -го компонента (фракции) в НЖУ;

$C_i^{сжу}$ – массовая доля i -го компонента (фракции) в СЖУ;

$C_i^{гд}$ – массовая доля i -го компонента (фракции) в газе дегазации;

$K_i^{сжу}$ – концентрация i -го компонента (фракции) в СЖУ, % массовый;

$K_i^{гд}$ – концентрация i -го компонента (фракции) в газе дегазации, % массовый.

9.4 Молекулярная масса каждой фракции MM_i в НЖУ рассчитывается по формуле

$$MM_i = \frac{MM_i^{гд} \cdot MM_i^{сжу} \cdot (K_i^{гд} \cdot \Gamma\Phi \cdot \rho_{гд}^{ст} + K_i^{сжу} \cdot 1000)}{MM_i^{сжу} \cdot K_i^{гд} \cdot \Gamma\Phi \cdot \rho_{гд}^{ст} + MM_i^{гд} \cdot K_i^{сжу} \cdot 1000}, \quad (9.7)$$

где MM_i – молекулярная масса i -й фракции в НЖУ;

$MM_i^{сж\text{у}}$ – молекулярная масса i -й фракции в СЖУ;

$MM_i^{г\text{д}}$ – молекулярная масса i -й фракции в газе дегазации.

9.5 Пример расчета состава НЖУ приведен в таблице 9.1. В этой таблице последняя колонка представляет компонентно-фракционный состав НЖУ и является окончательной формой представления его состава.

Таблица 9.1 - Расчет компонентно-фракционного состава НЖУ и форма его представления

		Газ дегазации		СЖУ		НЖУ	
Газовый фактор стабилизации НЖУ	м³/т	291,9				-	
	кг/т	622,9					
Плотность газа при стандартных условиях, кг/м³		2,134		-		-	
Массовые доли потоков		0,38382		0,61618		1,00000	
Компоненты и фракции		Масс. %	ММ _i ^{гд}	Масс. %	ММ _i ^{сжу}	Масс. %	ММ _i
CH ₄		0,224	16,0	0,004	16,0	0,086	16,0
C ₂ H ₆		9,460	30,1	0,136	30,1	3,618	30,1
C ₃ H ₈		35,118	44,1	2,006	44,1	14,373	44,1
i-C ₄		13,379	58,1	1,909	58,1	6,193	58,1
n-C ₄		21,480	58,1	4,772	58,1	11,012	58,1
i-C ₅		7,398	72,2	3,959	72,2	5,243	72,2
n-C ₅		6,415	72,2	4,952	72,2	5,499	72,2
F45-60		0,741	75,4	1,130	76,9	0,985	76,3
F60-70		3,300	84,3	8,024	80,3	6,260	81,8
F70-80		0,714	83,5	2,598	84,7	1,894	84,2
F80-90		0,655	87,9	3,307	89,5	2,317	88,9
F90-100		0,631	96,9	8,667	93,8	5,666	95,0
F100-110		0,363	98,3	7,328	99,8	4,726	99,23
F110-120		0,091	105,4	7,140	105,2	4,508	105,3
F120-130		0,027	111,9	4,303	109,4	2,706	110,4
F130-140		0,006	116,2	4,728	115,7	2,964	115,9
F140-150		-	-	2,999	121,2	1,879	121,2
F150-160		-	-	4,579	126,6	2,869	126,6
F160-170		-	-	3,362	132,8	2,106	132,8
F170-180		-	-	2,855	138,2	1,789	138,2
F180-190		-	-	2,305	144,5	1,444	144,5
F190-200		-	-	2,585	150,4	1,620	150,4
F200-210		-	-	1,729	157,0	1,083	157,0
F210-220		-	-	2,208	163,0	1,383	163,0
F220-230		-	-	1,379	169,7	0,864	169,7
F230-240		-	-	1,861	176,5	1,166	176,5
F240-250		-	-	1,144	183,7	0,717	183,7
F250-260		-	-	1,455	191,4	0,912	191,4
F260-270		-	-	1,049	199,3	0,657	199,3
F270-280		-	-	1,021	207,6	0,640	207,6

Окончание таблицы 9.1

Компоненты и фракции	Газ дегазации		СЖУ		НЖУ	
	Масс. %	ММ _i ^{га}	Масс. %	ММ _i ^{сжу}	Масс. %	ММ _i
F280-290	-	-	0,878	216,0	0,550	216,0
F290-300	-	-	0,578	225,8	0,362	225,8
F300-310	-	-	0,681	234,1	0,427	234,1
F310-320	-	-	0,500	242,3	0,313	242,3
F320-330	-	-	0,369	251,9	0,231	251,9
F330-340	-	-	0,354	262,6	0,222	262,6
F340-350	-	-	0,276	273,8	0,173	273,8
F350-360	-	-	0,213	285,0	0,134	285,0
F360-370	-	-	0,165	297,2	0,103	297,2
F370-380	-	-	0,132	308,7	0,083	308,7
F380-390	-	-	0,097	320,2	0,060	320,2
F390-400	-	-	0,068	331,9	0,042	331,9
F400-410	-	-	0,055	345,0	0,035	345,0
F410-420	-	-	0,039	358,5	0,024	358,5
F420-430	-	-	0,029	372,2	0,018	372,2
F430-440	-	-	0,023	386,6	0,015	386,6
F440-450	-	-	0,018	399,9	0,011	399,9
F450-460	-	-	0,011	415,5	0,007	415,5
F460-470	-	-	0,009	431,8	0,006	431,8
F470-480	-	-	0,006	448,1	0,004	448,1
F480-490	-	-	0,003	465,1	0,002	465,1
F490-500	-	-	0,001	482,8	0,001	482,8
F500-510	-	-	0,000	501,1	0,000	501,1
Сумма	100,000	-	100,000	-	100,000	-

Библиография

- | | | |
|------|--|--|
| [1] | Гигиенические нормативы Российской Федерации
ГН 2.2.5.1313-03 | Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны |
| [2] | Правила безопасности Госгортехнадзора России
ПБ 03-576-03 | Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением |
| [3] | Рекомендации ОАО «Газпром»
Р Газпром 086-2010 | Инструкция по комплексным исследованиям газовых и газоконденсатных скважин. Часть 1 |
| [4] | Руководящий документ ОАО «Газпром»
ММ 51-00159093-004-02 | Нестабильные жидкие углеводороды. Методы отбора проб |
| [5] | Технические условия ФГУП «ИРЕА»
ТУ 6-09-922-76 | Пентан для хроматографии квалификации химически чистый |
| [6] | Технические условия ФГУП «ИРЕА»
ТУ 6-09-4521-77 | Гексан для хроматографии химически чистый |
| [7] | Технические условия ООО «Промфильтр»
ТУ 3697-006-48781573-05 | Элемент фильтрующий |
| [8] | Технические условия ООО «ВНИИГАЗ»
ТУ 0271-135-31323949-05 | Гелий газообразный (сжатый). Технические условия |
| [9] | Технические условия ООО «Эскулап»
ТУ 9398-001-28994901-2009 | Шприцы инъекционные однократного применения |
| [10] | Методика измерения МИ 2881-2004
ФГУП «УНИИМ» | ГСИ. Методики количественного анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа |
| [11] | Ж. Гюшон, К. Гийемен. Количественная газовая хроматография. Часть 2. - М.: Издательство «Мир», 1991 | |
| [12] | Н.И. Царев, В.И. Царев, И.Б. Катраков. Практическая газовая хроматография: учебно-методическое пособие для студентов. – Барнаул: издательство Алтайского государственного университета, 2000 | |
| [13] | Б.В. Столяров, И.М. Савинов, А.Г. Виттенберг и др. Практическая газовая и жидкостная хроматография. – СПб.: издательство С.-Петербургского университета, 2002 | |
| [14] | И.И. Медведовская, М. А. Воронцова. Хроматографический анализ: Практикум – Омск: Омский университет, 2002 | |
| [15] | К. Хайвер, Ньютон Б. и др. Высокоэффективная газовая хроматография: Пер. с англ./Под ред. К. Хайвера. – М.: Издательство «Мир», 1993 | |

- [16] ASTM D 5134–98 (2008)* Стандартный метод детального анализа лигроина вплоть до н-нонана с помощью капиллярной газовой хроматографии
- [17] ASTM D 2887-93** Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography
- [18] ASTM D 2892-11a* Стандартный метод определения фракционного состава сырой нефти (посредством колонки на 15 теоретических тарелок)

* Официальный перевод: Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии (ФГУ «КВФ «Интерстандарт»)

** Официальный перевод можно получить в Федеральном агентстве по техническому регулированию и метрологии (ФГУ «КВФ «Интерстандарт»)

