

СТО Газпром 5.36-2011

СТАНДАРТ ОТКРЫТОГО АКЦИОНЕРНОГО ОБЩЕСТВА "ГАЗПРОМ"

ГАЗ СЕПАРАЦИИ. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

ОКС 75.160

Дата введения 2011-05-10

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Обществом с ограниченной ответственностью "Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий - Газпром ВНИИГАЗ"

2 ВНЕСЕН Управлением метрологии и контроля качества газа и жидких углеводородов Департамента автоматизации систем управления технологическими процессами ОАО "Газпром"

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ распоряжением ОАО "Газпром" от 9 июля 2010 г. N 205

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

5 Методика определения химического состава газа сепарации методом газовой хроматографии аттестована Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы" (ФГУП "ВНИИМС"), свидетельство об аттестации МВИ N 1-10 от 19 января 2010 г.

Введение

Основанием для выполнения данной работы является Программа научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ ОАО "Газпром" на 2009 г., утвержденная Председателем Правления ОАО "Газпром" А.Б.Миллером 16.02.2009 N 01-15.

Целью разработки настоящего стандарта является создание комплекса высокоэффективных методик определения химического состава газа сепарации методом газовой хроматографии. Определение углеводородов $C_1 - C_{8+}$, диоксида углерода, азота и сероводорода (при его концентрации от 0,1% до 30% масс.) в газе сепарации проводят методом газоадсорбционной хроматографии с использованием детектора по теплопроводности либо комбинации двух детекторов: детектора по теплопроводности и пламенно-ионизационного детектора. Азот, кислород, гелий и водород определяют методом газоадсорбционной хроматографии на колонке с молекулярными ситами с использованием детектора по теплопроводности. Серосодержащие соединения в газе сепарации (сероводород - при его концентрации до 0,1% масс., серооксид углерода, сероуглерод, индивидуальные низшие меркаптаны $C_1 - C_4$, диметилсульфид, метил-этилсульфид, диэтилсульфид, тетрагидротиофен и производные тиофена) определяют методом капиллярной газовой хроматографии с использованием пламенно-фотометрического детектора. Метанол определяют путем его предварительного концентрирования из газа сепарации водой и последующего анализа полученных водных растворов методом газовой хроматографии с использованием пламенно-ионизационного детектора.

Работа выполнена сотрудниками ООО "Газпром ВНИИГАЗ": А.Б.Волынским, начальником лаборатории, д.х.н.; С.А.Арыстанбековой, ведущим научным сотрудником, к.х.н.; В.Г.Квоном, ведущим научным сотрудником, к.т.н.; А.Е.Скрябиной, старшим научным сотрудником, к.т.н.; М.С.Лапиной, младшим научным сотрудником.

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает методику выполнения измерений (МВИ) молярной доли компонентов газа влажного (по СТО Газпром 041; далее - газ сепарации) газохроматографическим методом в диапазонах, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 - Диапазоны концентраций компонентов, определяемых в газе сепарации

Наименование компонента	Концентрация, % мол.
Метан	От 50 до 95 включ.
Этан	От 2,0 до 15,0 включ.
Пропан	От 0,5 до 5,0 включ.
Изобутан	От 0,050 до 1,0 включ.
n-Бутан	От 0,050 до 1,0 включ.
Изопентан	От 0,005 до 1,0 включ.
n-Пентан	От 0,005 до 1,0 включ.
Неопентан	От 0,0005 до 0,20 включ.
Гексаны	От 0,0010 до 0,5 включ.
Гептаны	От 0,0010 до 0,5 включ.
Октаны и высшие	От 0,0005 до 0,2 включ.
Диоксид углерода	От 0,010 до 15 включ.
Гелий	От 0,001 до 0,10 включ.
Водород	От 0,001 до 0,5 включ.
Кислород	От 0,001 до 0,5 включ.
Азот	От 0,01 до 10 включ.
Сероводород	От 0,0001 до 30 включ.
Серооксид углерода	От 0,0001 до 0,05 включ.
Сероуглерод	От 0,0001 до 0,05 включ.
Метилмеркаптан	От 0,0001 до 0,05 включ.
Этилмеркаптан	От 0,0001 до 0,05 включ.
Диметилсульфид	От 0,0001 до 0,05 включ.
i-Пропилмеркаптан	От 0,0001 до 0,05 включ.
n-Пропилмеркаптан	От 0,0001 до 0,05 включ.
2-Метил-2-пропилмеркаптан	От 0,0001 до 0,05 включ.
2-Метил-1-пропилмеркаптан	От 0,0001 до 0,05 включ.
1-Метил-1-пропилмеркаптан	От 0,0001 до 0,05 включ.
1-Бутилмеркаптан	От 0,0001 до 0,05 включ.
Диметилдисульфид	От 0,0001 до 0,05 включ.
Диэтилсульфид	От 0,0001 до 0,05 включ.
2-Этилтиофен	От 0,0001 до 0,05 включ.
2,5-Диметилтиофен	От 0,0001 до 0,05 включ.
Метанол	От 0,0001 до 0,5 включ.

Молярную долю паров воды в газе сепарации рассчитывают по результатам газохроматографического определения молярных долей углеводородов $C_1 - C_{2+}$, азота, диоксида углерода, сероводорода и метанола.

1.2 Настоящий стандарт предназначен для применения в аналитических (испытательных) лабораториях и на узлах измерения количества газа нефте- и газодобывающих, газоперерабатывающих дочерних обществ и организаций ОАО "Газпром", контролирующих физико-химические показатели качества газа сепарации.

2 Нормативные ссылки

В настоящем документе использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

- 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 12.1.019-79 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты
- ГОСТ 12.4.011-89 Система стандартов безопасности труда. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация
- ГОСТ 12.4.021-75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования
- ГОСТ 949-73 Баллоны стальные малого и среднего объема для газов на $P_p \leq 19,6$ МПа (200 кгс/см²). Технические условия
- ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия
- ГОСТ 2603-79 Реактивы. Ацетон. Технические условия
- ГОСТ 3022-80 Водород технический. Технические условия
- ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия
- ГОСТ 4330-76 Реактивы. Кадмий хлористый 2,5-водный. Технические условия
- ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия
- ГОСТ 6995-77 Реактивы. Метанол-яд. Технические условия
- ГОСТ 7328-2001 Гири. Общие технические условия
- ГОСТ 8981-78 Эфиры этиловый и нормальный бутиловый уксусной кислоты технические. Технические условия
- ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия
- ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435-73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия
- ГОСТ 10146-74 Ткани фильтровальные из стеклянных крученых комплексных нитей. Технические условия
- ГОСТ 10157-79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия
- ГОСТ 13861-89 Редукторы для газопламенной обработки. Общие технические условия
- ГОСТ 17433-80 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности
- ГОСТ 18954-73 Прибор и пипетки стеклянные для отбора и хранения проб газа. Технические условия
- ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
- ГОСТ 26703-93 Хроматографы аналитические газовые. Общие технические требования и методы испытаний

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

ГОСТ 29169-91 (ИСО 648-77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227-91 (ИСО 835-1-81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 30319.2-96 Газ природный. Методы расчета физических свойств. Определение коэффициента сжимаемости

ГОСТ 31369-2008 (ИСО 6976:1995) Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава

ГОСТ 31370-2008 (ИСО 10715:1997) Газ природный. Руководство по отбору проб

ГОСТ 31371.6-2008 (ИСО 6974-6:2002) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 6. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов $C_1 - C_8$ с использованием трех капиллярных колонок

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

ГОСТ Р 50779.42-99 (ИСО 8258-91) Статистические методы. Контрольные карты Шухарта

ГОСТ Р 51330.5-99 (МЭК 60079-4-75) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 4. Метод определения температуры самовоспламенения

ГОСТ Р 51330.11-99 (МЭК 60079-12-78) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 12. Классификация смесей газов и паров с воздухом по безопасным экспериментальным максимальным зазорам и минимальным воспламеняющим токам

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

ОСТ 64-2-71-80 Банки и флаконы из стекломассы с винтовой горловиной. Типы и размеры

СТО Газпром 041-2008 Газ горючий природный, конденсат газовый и продукты их переработки. Термины и определения

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 документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться замененным (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины в соответствии с СТО Газпром 041, а также следующие термины с соответствующими определениями и сокращениями:

3.1 пластовая смесь: Природная ископаемая смесь, состоящая из углеводородных и неуглеводородных компонентов, в том числе воды, а также механических примесей, добываемая из газовых, нефтегазовых, газонефтяных, газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений (залежей).

[СТО Газпром 041-2008, пункт 3.1]

3.2 газоконденсатная смесь; ГКС: Природная ископаемая газожидкостная смесь, добываемая из газоконденсатных и нефтегазоконденсатных залежей, содержащая газ горючий природный, конденсат газовый, воду и другие неуглеводородные компоненты.

[СТО Газпром 041-2008, пункт 3.2]

3.3 газ сепарации; ГС: Природный газ, выделяемый при рабочих условиях из пластовой смеси (газоконденсатной смеси) в процессе ее подготовки к первичной переработке или транспорту.

4 Обозначения и сокращения

4.1 В настоящем стандарте применены следующие сокращения:

ССС - серосодержащие соединения;

ГСО - государственный стандартный образец;

ПДК - предельно допустимая концентрация;

ПФД - пламенно-фотометрический детектор;

ДТП - детектор по теплопроводности;

ПВД - пламенно-ионизационный детектор.

4.2 В настоящем стандарте применены следующие обозначения:

C_n - углеводороды с числом углеродных атомов n ;

R - разрешающая способность хроматографической колонки;

τ - значение времени удерживания компонента, с;

λ - значение ширины пиков компонента, с;

K - коэффициент приведения объема газа к стандартным условиям: температуре 20°C и давлению 101,325 кПа;

P_b - атмосферное барометрическое давление, кПа;

t - температура, °C;

T - абсолютная температура, К;

$K_i^{\text{град}}$ - градуировочный коэффициент компонента i ;

$K_i^{\text{расч}}$ - расчетный градуировочный коэффициент (пентанов, групп соединений C_6 , C_7 и C_{8+});

$C_i^{\text{град}}$ - молярная доля компонента i в градуировочной смеси, %;

C_i^N - нормализованное значение молярной доли компонента i , %;

C_{iCCC} - молярная доля серосодержащего соединения i , %;

C_i - молярная доля компонента i с учетом поправки на концентрацию ССС и метанола, %;

$S_i^{град}$ - значение площади сигнала компонента i в градуировочной смеси, единицы счета;

$S_i^{ан}$ - значение площади сигнала компонента i в газе, единицы счета;

m - масса, мг (нг);

X_{iCCC} - массовая доля серосодержащего соединения i , %;

V - объем, см³;

N - число атомов углерода;

M_i - молярная масса, г/моль;

$V_{гс}$ - объем газа сепарации, дм³;

ρ - плотность при стандартных условиях (температуре 20°C и давлении 101,325 кПа), кг/м³ (г/дм³);

$Y_{ПР}$ - содержание метанола в поглотительном растворе, мг/дм³;

Y_{CH_3OH} - массовая концентрация метанола в газе сепарации, мг/дм³;

C_{CH_3OH} - молярная доля метанола в газе сепарации, %;

X_{CH_3OH} - массовая доля метанола в газе сепарации, %;

α_1 - активность воды в водометанольном растворе;

α_2 - активность метанола в водометанольном растворе;

γ_1 - коэффициент активности воды в водометанольном растворе;

γ_2 - коэффициент активности метанола в водометанольном растворе;

γ_1^∞ - предельный коэффициент активности воды в водометанольном растворе;

γ_2^∞ - предельный коэффициент активности метанола в водометанольном растворе;

α_i, β_i - эмпирические коэффициенты для компонента i газа сепарации;

W_0 - влагосодержание газа сепарации при равновесии с чистой водой, кг/1000 м³;

W - влагосодержание газа сепарации, кг/1000 м³;

Δ - показатель точности (границы абсолютной погрешности), %;

σ_r - показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), %;

σ_R - показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), %;

r - предел повторяемости, %;

$\pm \delta$ - показатель точности (границы относительной погрешности), %.

5 Требования безопасности и охраны окружающей среды

5.1 По токсикологической характеристике газ сепарации относят к веществам класса опасности 3 по ГОСТ 12.1.007. При концентрациях, снижающих содержание кислорода в атмосфере до 15%-16%, газ сепарации вызывает удушье.

5.2 ПДК паров углеводородов в воздухе рабочей зоны установлены в ГОСТ 12.1.005, ГН 2.2.5.1313-03 [1].

ПДК метана в воздухе рабочей зоны - 7000 мг/м³ (максимальная разовая); углеводородов алифатических предельных C₂ – C₁₀ (в пересчете на углерод) - 900/300 мг/м³ (максимальная разовая/среднесменная).

5.3 По токсикологической характеристике, согласно ГОСТ 12.1.007, серосодержащие компоненты, входящие в состав газа сепарации, относят к веществам классов опасности 2 и 3.

ПДК сероводорода в воздухе рабочей зоны - 10 мг/м³; сероводорода в смеси с углеводородами C₁ – C₅ - 3 мг/м³. ПДК метилмеркаптана в воздухе рабочей зоны - 0,8 мг/м³; этилмеркаптана - 1 мг/м³; дисульфида углерода - 10/3 мг/м³ (максимальная разовая/среднесменная); серооксида углерода - 10 мг/м³.

5.4 Пары углеводородов образуют с воздухом горючие взрывоопасные смеси с температурами: вспышки - ниже 0°С, самовоспламенения - выше 300°С.

Категория взрывоопасности газа сепарации - IIA по ГОСТ Р 51330.11; группа взрывоопасных смесей газа сепарации с воздухом - IIA T3 по ГОСТ Р 51330.5.

5.5 Характеристики всех видов производственной опасности, создающих пожаро- и взрывоопасные ситуации и вызывающих отравление, комплекс технических, технологических и организационных мероприятий, проведение которых должно обеспечить минимальный уровень производственной опасности и оптимальные санитарно-гигиенические условия труда работников, устанавливаются в технологических регламентах на производство и транспортировку газа сепарации.

Требования безопасности должны быть не ниже установленных в ГОСТ 12.1.004, ПБ 08-624-03 [2], ПБ 08-622-03 [3], ПБ 12-609-03 [4], ППБ 01-03 [5], ВППБ 01-04-98 [6].

5.6 При отборе проб, проведении лабораторных испытаний газа сепарации соблюдают требования ПБ 08-622-03 [3] и правила электробезопасности - по ГОСТ 12.1.019.

5.7 При работе с газом сепарации применяют индивидуальные средства защиты согласно ГОСТ 12.4.011. При работе с метанолом необходимо соблюдать Санитарные правила [7]*.

* См. раздел Библиография. - Примечание изготовителя базы данных.

5.8 Работающие с газом сепарации должны быть обучены правилам безопасности труда в соответствии с ГОСТ 12.0.004, соблюдать требования ПБ 03-576-03 [8], а также действующие в дочернем обществе (организации) ОАО "Газпром" инструкции по технике безопасности.

5.9 Санитарно-гигиенические требования к показателям микроклимата и допустимому содержанию вредных веществ в воздухе рабочей зоны должны соответствовать ГОСТ 12.1.005.

5.10 Помещения, в которых проводятся работы, должны быть обеспечены вентиляцией, отвечающей требованиям ГОСТ 12.4.021.

6 Требования к квалификации персонала

6.1 Отбор проб производится оператором не ниже третьего квалификационного разряда, изучившим методику отбора проб газа сепарации и допущенным к выполнению газоопасных работ.

6.2 К выполнению измерений и обработке результатов допускаются лица, имеющие высшее или среднее профессиональное образование, владеющие техникой газохроматографического анализа и процедурами обработки результатов, ознакомившиеся с руководством по эксплуатации применяемого хроматографа и настоящим стандартом.

6.3 Ремонт, наладку и подготовку средств измерений к поверке осуществляет приборист не ниже пятого квалификационного разряда.

7 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура воздуха $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$;
- относительная влажность воздуха от 30% до 80%;
- атмосферное давление в диапазоне от 80,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт.ст.);
- напряжение переменного тока $(220 \pm 22)_{-33}$ 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 Метод измерений

8.1 Молярную долю неорганических газов и углеводородов от C_1 до C_5 определяют индивидуально для каждого компонента, а молярную долю более тяжелых углеводородов определяют в виде групп C_6 , C_7 , C_{8+} . Углеводороды $C_1 - C_{8+}$, диоксид углерода, сероводород (при его концентрации выше 0,1% мол.) в газе сепарации определяют методом газоадсорбционной хроматографии на колонке с полимерным сорбентом (например, Porapak R или Haysep R) с использованием гелия в качестве газа-носителя. Детектирование выполняется ДТП либо последовательно установленными детекторами ДТП и ПИД. Азот, кислород, гелий и водород в газе сепарации определяют на колонке с молекулярными ситами типа СаА или NaX с использованием аргона в качестве газа-носителя и детектора ДТП. Расчет результатов определения проводят методом абсолютной градуировки. При концентрации сероводорода в пробе ниже 0,1% мол. его определение проводят по 8.2.

8.2 Массовую долю серосодержащих соединений (сероводорода, серооксида углерода, сероуглерода, индивидуальных меркаптанов $C_1 - C_4$, диметилсульфида, диметилдисульфида, диэтилсульфида, диэтилдисульфида, тетрагидротиофена и других производных тиофена) в газе сепарации определяют методом капиллярной газовой хроматографии при условиях, соответствующих ИСО 19739:2004 [9], с использованием ПФД. Сущность метода заключается в разделении компонентов анализируемой пробы на капиллярной хроматографической колонке, регистрации выходящих из колонки ССС пламенно-фотометрическим детектором и расчете результатов определения методом абсолютной градуировки.

8.3 Массовую долю метанола определяют путем его предварительного концентрирования из газа сепарации в двух поглотителях с водой и последующего анализа полученных растворов методом газовой хроматографии. После разделения на насадочной хроматографической колонке выходящие из колонки компоненты регистрируются ПИД; концентрацию метанола рассчитывают методом абсолютной градуировки по величине выходного сигнала (площади пика).

8.4 Результаты измерений массовой доли ССС (по 8.1 и 8.2) и метанола (по 8.3) переводят в молярные доли и объединяют с результатами, полученными по 8.1.

9 Отбор проб газа сепарации

9.1 Отбор проб газа сепарации проводят в соответствии с **ГОСТ 31370**.

9.2 Для очистки пробоотборника от следов предыдущих проб его заполняют растворителем (петролейным эфиром или гексаном) через один из вентилях примерно на половину объема, интенсивно встряхивают и сливают растворитель через противоположный вентиль. Затем пробоотборник продувают сжатым воздухом или азотом, при этом выпускной вентиль должен быть внизу. Отбор проб газа сепарации для периодических анализов проводят в соответствии с ГОСТ 31370 (приложения К, М). Внутренняя поверхность пробоотборников, используемых для отбора серосодержащих проб, должна быть изготовлена из материалов, инертных по отношению к ССС (например, тефлона или титана). При отборе проб серосодержащих газов в контейнеры из нержавеющей стали, в которых такое покрытие отсутствует, пробу одновременно отбирают в пакет, изготовленный из полимерного материала (тефлона, тедлара).

9.3 Отбор проб в пакеты из полимерного материала

9.3.1 Для очистки пакета от следов предыдущей пробы его вакуумируют. Для этого пакет подсоединяют к вакуумному насосу, открывают вентиль на пакете и включают насос. Если в пакете находилась проба, содержащая ССС, трубку на выходе из вакуумного насоса опускают в емкость с щелочным раствором хлористого кадмия. По завершении процесса вакуумирования выключают насос, закрывают вентиль на пакете и отсоединяют пакет от насоса.

9.3.2 Перед отбором проб к выходу пробоотборной линии подсоединяют вентиль тонкой регулировки. Далее продувают пробоотборную линию отбираемым продуктом в течение 1-2 мин до полного удаления остаточного газа (воздуха) и возможных загрязнений; затем вентиль тонкой регулировки закрывают.

9.3.3 При отборе проб пакет герметично присоединяют к пробоотборной линии через вентиль тонкой регулировки.

9.3.4 Открывают вентиль на пакете. Затем открывают вентиль на пробоотборной линии и постепенно открывают вентиль тонкой регулировки, с помощью которого регулируют скорость потока пробы. После заполнения пакета пробой закрывают вентиль тонкой регулировки, вентиль на пакете, отсоединяют пакет и закрывают вентиль на пробоотборной линии.

9.3.5 Прикрепляют к пакету этикетку с указанием наименования пробы и номера пакета, даты и места отбора, условий отбора (значений температуры и давления), фамилии оператора, отбравшего пробы.

10 Общие условия выполнения хроматографических измерений

10.1 Хроматографические измерения должны выполняться при условиях по **ГОСТ 26703**.

Содержание химических веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать санитарно-гигиенические нормативы по ГОСТ 12.1.005.

10.2 Монтаж электрических и газовых линий и подготовку аппаратуры к измерениям осуществляют согласно требованиям предприятия-изготовителя.

Линии подачи градуировочного и анализируемого газа должны быть изготовлены из инертных по отношению к

компонентам газа сепарации материалов; предпочтительным материалом является нержавеющая сталь.

С целью предохранения поверхностей кранов-дозаторов от повреждений на линии подачи газов должен быть установлен фильтр для улавливания механических примесей.

10.3 Диапазоны измерений применяемых вспомогательных средств измерений (термометра, барометра) должны соответствовать диапазонам допускаемых значений измерений контролируемых параметров окружающей среды.

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

10.5 Вспомогательные средства измерений (см. 11.1.3, 12.1.3 и 13.1.3) применяют при положительных результатах их поверки, которые подтверждены действующими свидетельствами о поверке и/или клеймением.

10.6 Перед проведением анализа рассчитывают разрешающую способность хроматографической колонки по формуле, приведенной в ИСО 6975:1997 [10]:

$$R = 2 \cdot \frac{t_A - t_B}{\lambda_A + \lambda_B}, \quad (1)$$

где t_A и t_B - значения времени удерживания для пиков компонентов A и B , соответственно, с;

λ_A и λ_B - значения ширины пиков компонентов A и B в основании, с.

Норматив на приемлемое разрешение устанавливают для пар водород - гелий, азот - метан, метан - диоксид углерода, диоксид углерода - этан, изобутан - *n*-бутан, изопропил-меркаптан - *n*-пропилмеркаптан или других пар компонентов.

11 Методика определения углеводородов $C_1 - C_{2+}$ и неорганических газов с использованием детектора по теплопроводности и пламенно-ионизационного детектора

11.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

11.1.1 Основные средства измерений и материалы:

а) газовый хроматограф, который должен быть оснащен:

- блоком управления хроматографом;
- хроматографическими колонками из нержавеющей стали либо стекла длиной 3 и 2 м, внутренним диаметром 3 мм;
- двумя детекторами по теплопроводности (ДТП) либо ДТП и последовательно установленными ДТП и пламенно-ионизационным детектором (ПИД); пределы детектирования (по углероду): для ДТП - не более $2 \cdot 10^{-9}$ г/см³, для ПИД - не более $2 \cdot 10^{-12}$ г/с;
- двумя дозирующими устройствами, выдерживающими нагрев до 110°C, обеспечивающими одновременный ввод пробы в обе аналитические колонки; предпочтительным является использование автоматических дозирующих устройств;
- термостатом, обеспечивающим программируемое регулирование скорости подъема температуры и поддержание заданной температуры с погрешностью не более 0,1°C во всем интервале рабочих температур;
- блоком обработки и хранения хроматографической информации;

б) полимерные сорбенты: Hayesep R (Q), Porapak R (QS) или витопол Б фракции 0,15-0,18 мм (80-100 меш);

в) молекулярные сита: 5А (СаА) или 13Х (NaХ) фракции 0,16-0,25; 0,25-0,31 или 0,25-0,50 мм.

11.1.2 Средства градуировки:

- стандартные образцы состава природного газа первого разряда - имитаторы природного газа: регистрационные номера 8218-2003-8226-2003 (МСО N 2468-2476), 8698-2005 Государственного реестра стандартных образцов [11]; имитатор сухого отбензиненного газа - регистрационный номер 06.01.819 по МИ 2590-2008 [12];

- стандартные образцы состава: сероводород в азоте (гелии, метане) - регистрационные номера 4431-88, 4433-88-4435-88, 6172-91, 6173-91, 8368-2003, 8369-2003, 8530-2004-8532-2004 (МСО N 3002-3004) Государственного реестра стандартных образцов [11], регистрационный номер 06.01.694 по МИ 2590-2008 [12];

- стандартные образцы состава: водород в аргоне - регистрационный номер 3954-87 по МИ 2590-2008 [12].

11.1.3 Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы:

- пробоотборники или стационарные системы по **ГОСТ 31370** (приложение К);

- пакеты для отбора проб газа, изготовленные из полимерного материала (тефлона, тедлара), объемом от 1 до 10 л;

- газовые пипетки по ГОСТ 18954;

- вентиль тонкой регулировки расхода газа или натекагель Н-12 по ТУ 3742-004-53373468-2006 [13];

- манометр образцовый класса 0,4, например типа МО-160 по ТУ 25-05-1664-74 [14];

- термометр лабораторный стеклянный по ГОСТ 28498 от 0°С до 200°С с ценой деления 0,5°С;

- барометр-анероид с диапазоном измерений от 79,5 до 106,5 кПа и ценой деления 0,1 кПа по ТУ 25-11.1513-79 [15];

- расходомер (мыльно-пенный с вместимостью бюретки от 15 до 50 см³), или ротаметр, или электронный регулятор расхода газа с погрешностью измерения не более 1%;

- баллон из углеродистой стали марки 150у вместимостью 40 дм³ по ГОСТ 949;

- редуктор баллонный, например типов БКО-25-2 или БКО-50-2 по ГОСТ 13861;

- посуда и оборудование лабораторные стеклянные по ГОСТ 25336;

- шкаф сушильный, обеспечивающий нагрев до 150°С и поддержание температуры с погрешностью (±5)°С;

- вакуумный насос номинальной производительностью 1,9-2,2 м³/ч и предельным разрежением 80 мбар;

- насос водоструйный по ГОСТ 25336;

- гелий газообразный марки А по ТУ 0271-135-31323949-2005 [16];

- водород по ГОСТ 3022, марка А, или водород газообразный высокой чистоты по ТУ 301-07-27-91 [17];

- воздух сжатый класса 0 по ГОСТ 17433;

- аргон газообразный по ГОСТ 10157 или аргон газообразный высокой чистоты по ТУ 6-21-12-94 [18];

- азот по ГОСТ 9293;

- натрия гидроксид по ГОСТ 4328 квалификации х.ч. или ч.д.а.;

- кадмий хлористый 2,5-водный по ГОСТ 4330;
- растворители: гексан х.ч. по ТУ 6-09-3375-78 [19], эфир этиловый технический х.ч. по ГОСТ 8981, ацетон ч.д.а. или ч. по ГОСТ 2603;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709;
- стекловолокно по ГОСТ 10146, промытое гексаном и ацетоном.

Примечание - Допускается использование других вспомогательных средств измерений и устройств аналогичного назначения, технические характеристики которых не уступают указанным. Допускается использование генераторов водорода, воздуха и азота, обеспечивающих получение чистых газов с содержанием основного компонента в соответствии с указанными в 11.1.3 нормативными документами.

11.2 Метод газохроматографического определения углеводородов $C_1 - C_{8+}$, азота, диоксида углерода и сероводорода

11.2.1 Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

- подготовку и установку хроматографической колонки (в случае, если монтаж хроматографических колонок не проведен предприятием - изготовителем оборудования);
- регенерацию (кондиционирование) хроматографической колонки.

11.2.1.1 Подготовка хроматографической колонки

Хроматографические колонки могут входить в комплект поставки и устанавливаться непосредственно в хроматограф на предприятии-изготовителе. Замену хроматографической колонки проводит сервис-инженер или оператор в соответствии с указаниями, приведенными в руководстве по эксплуатации хроматографа.

Допускается готовить хроматографические колонки по следующей процедуре. Хорошо очищенные от загрязнений хроматографические колонки промывают дистиллированной водой, ацетоном, гексаном, после этого высушивают в потоке чистого сухого воздуха или инертного газа.

Для заполнения колонки полимерным сорбентом (далее - колонка 1) один ее конец закрывают стекловолокном и подсоединяют его к вакуумному насосу. Сорбент вносят в колонку небольшими порциями, уплотняя ее легким постукиванием (вибрацией). Когда колонка заполнится полностью, постепенно выравнивают давление с атмосферным и закрывают другой конец колонки стекловолокном. Для заполнения колонки сорбентом может быть использован любой другой способ, обеспечивающий ее однородную набивку.

Заполненную колонку 1 устанавливают в термостат хроматографа, постепенно (со скоростью от 5 до 10°С/мин) повышают температуру термостата до 230°С и, не присоединяя ее к детектору и предварительно отключив спирали детектора ДТП, продувают газом-носителем в течение 10-12 ч. После этого колонку присоединяют к ДТП, последовательно соединенному с ПИД, и записывают нулевую линию в рабочем режиме. При наличии стабильной нулевой линии определяют разрешающую способность колонки в соответствии с 10.6. При значении разрешающей способности не менее 1,0 колонка готова к работе.

11.2.1.2 Регенерация хроматографических колонок

Регенерацию колонок проводят:

- при запуске прибора в эксплуатацию;
- превышении в процессе эксплуатации значения уровня шумов нулевой линии, приведенного в методике поверки;

- ухудшении в процессе эксплуатации разделительных характеристик хроматографических колонок, при котором разрешение пиков R_{AB} выходит за установленные стандартом пределы.

Регенерацию хроматографических колонок проводят, не снимая их с хроматографа (см. 11.2.1.1, абзац 4).

11.2.2 Градуировка хроматографа

11.2.2.1 Перед анализом проб проводят градуировку хроматографа (по одной точке), используя ГСО состава природного газа - газовые смеси в баллонах под давлением, близкие по составу к газу сепарации (далее - градуировочная смесь). Молярные доли компонентов в ГСО и анализируемой пробе не должны различаться более, чем на значения, приведенные в ГОСТ 31371.6 (таблица 2).

11.2.2.2 Баллон с градуировочной смесью подсоединяют к крану-дозатору через вентиль тонкой регулировки расхода газа или регулируемое пневмосопротивление. Продувают подводящие газовые линии и петли крана-дозатора, находящегося в положении "ОТБОР ПРОБЫ", не менее чем 20-кратным объемом стандартного образца. Затем перекрывают поток градуировочной смеси, выжидают 1-2 с, необходимые для выравнивания давления газа в петле крана-дозатора с атмосферным, и вводят градуировочную смесь в хроматограф путем переключения крана-дозатора в положение "АНАЛИЗ". Градуировку прибора и хроматографический анализ на колонке 1 проводят при условиях, приведенных в таблице 2.

Таблица 2 - Условия градуировки прибора и хроматографического определения углеводородов $C_1 - C_{8+}$, азота, диоксида углерода и сероводорода в газе сепарации на колонке 1

Параметр	Значение	
	Porapak R (QS)	Hayesep R
Сорбент	Porapak R (QS)	Hayesep R
Длина насадочной колонки, м	2,0-3,0	2,0-3,0
Внутренний диаметр колонки, мм	2,0-3,0	2,0-3,0
Детектор	ДТП	ДТП, ПИД
Газ-носитель	Гелий	Гелий
Объемный расход газа-носителя, см ³ /мин	30-50	20-30
Температура испарителя, °С	100	80-100
Ток детектора, мА	120	120
Температура термостата ДТП, °С	250-300	250-300
Температура термостата ПИД, °С	-	250
Время переключения детектора ДТП на ПИД, мин	-	9
Начальная температура колонки, °С (время выдержки, мин)	40-50	40 (2)
Скорость нагрева термостата колонок, °С /мин	8-12	8
Конечная температура колонки, °С (время выдержки, мин)	200-230	230 (5)
Объем пробы, см ³	0,2-2	0,2-2

В зависимости от модели используемого хроматографа и партии сорбента в режим работы хроматографа могут быть внесены изменения, не ухудшающие хроматографического разделения определяемых компонентов газа сепарации (см. 10.6).

11.2.2.3 Градуировочные коэффициенты метана, этана, пропана, бутанов, азота, диоксида углерода и сероводорода определяют путем хроматографирования градуировочной смеси. При обработке хроматограмм градуировочной смеси с помощью программного обеспечения хроматографа автоматически проводится расчет $K_i^{град}$ для каждого вышеуказанного компонента i по формуле

$$K_i^{град} = \frac{C_i^{град}}{S_i^{град}}, \quad (2)$$

где $C_i^{град}$ - молярная доля компонента i в градуировочной смеси, %;

$S_i^{\text{град}}$ - значение площади сигнала компонента i в градуировочной смеси, выраженное в единицах счета.

Значение относительного размаха градуировочных коэффициентов R_{Ki} , %, рассчитывают по формуле

$$R_{Ki} = \frac{(K_{i \max}^{\text{град}} - K_{i \min}^{\text{град}})}{K_{i \text{ср}}^{\text{град}}} \cdot 100, \quad (3)$$

где $K_{i \max}^{\text{град}}$ и $K_{i \min}^{\text{град}}$ - максимальное и минимальное значения градуировочных коэффициентов для компонента i ;

$K_{i \text{ср}}^{\text{град}}$ - среднеарифметическое значение градуировочных коэффициентов, вычисляемое по формуле

$$K_{i \text{ср}}^{\text{град}} = \frac{\sum K_i^{\text{град}}}{n}, \quad (4)$$

где n - число измерений.

Результат градуировки хроматографа принимают, если относительное значение размаха R_{Ki} полученных значений $K_i^{\text{град}}$ не превышает $3,31 \sigma_T$, где σ_T - показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) для компонента i , приведенный в 11.5 (таблица 4).

За результат определения градуировочного коэффициента $K_{i \text{ср}}^{\text{град}}$ принимают среднеарифметическое значение из трех последовательно полученных значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости. Если результаты трех измерений градуировочных коэффициентов не удовлетворяют требованиям приемлемости, проводят два дополнительных измерения и рассчитывают размах значений градуировочного коэффициента по результатам пяти последовательно полученных значений.

Если в серии из пяти измерений не получено удовлетворяющее нормативам значение градуировочного коэффициента, то измерения прекращают, выясняют причину нестабильности показаний хроматографа и предпринимают мероприятия по ее устранению.

11.2.2.4 Градуировку хроматографа проводят непосредственно перед проведением анализа. При сохранении стабильных значений градуировочных коэффициентов в течение 1-3 месяцев может быть принято решение об изменении периодичности градуировки хроматографа.

11.2.2.5 Градуировочные коэффициенты пентанов и более тяжелых углеводородов (групп соединений C_6 , C_7 , C_{8+}) определяют расчетным путем на основе экспериментальных данных, полученных для n -бутана, по формуле

$$K_i^{\text{расч}} = \frac{C_{C4}^{\text{град}} \cdot 4}{S_{C4}^{\text{град}} \cdot N}, \quad (5)$$

где $C_{C4}^{\text{град}}$ - молярная доля n -бутана в градуировочной смеси;

$S_{C4}^{\text{град}}$ - значение площади сигнала n -бутана в градуировочной смеси, выраженное в единицах счета;

N - число атомов углерода в компоненте i .

При этом принимается, что для изомеров пентана и нормального пентана значения градуировочных коэффициентов совпадают. Аналогичное допущение принимается и для более тяжелых углеводородов.

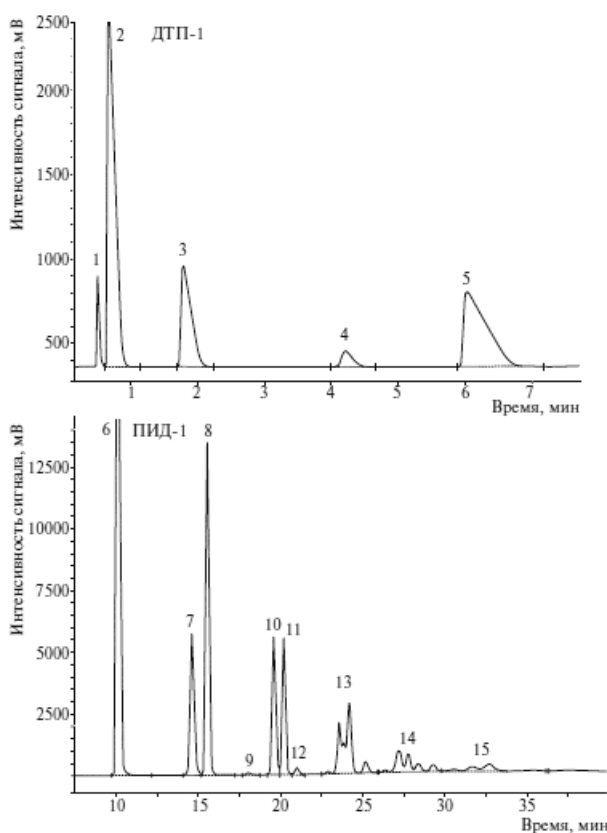
11.2.3 Проведение анализа

Дозирование анализируемой пробы в лабораторный хроматограф осуществляют в ручном или автоматическом режиме.

Для анализа пробы газа сепарации пробоотборник с пробой подключают к крану-дозатору хроматографа, находящемуся в положении "ОТБОР ПРОБЫ", и продувают подводящие газовые линии и петли крана-дозатора не менее чем 20-кратным объемом анализируемого образца. Закрывают пробоотборник, выжидают 1-2 с, необходимые для выравнивания давления газа в петле крана-дозатора с атмосферным, и переключают кран-дозатор в положение "АНАЛИЗ" для ввода анализируемой пробы в хроматограф.

По аналогичной процедуре проводится также анализ проб газа сепарации, отобранных в пластиковый пакет. Для этого его подключают к крану-дозатору и немного поддавливают. Допускается предварительный отбор пробы из пакета в газовый шприц большого объема (например, 100 см³), который используют для дозирования пробы в хроматограф по вышеописанной процедуре.

Типовая хроматограмма газа сепарации на колонке 1 с Hayesep R приведена на рисунке 1. При этом азот, диоксид углерода, сероводород и углеводороды C₁ – C₂ определяют на ДТП, а углеводороды C₃ – C₈₊ - на ПИД.



1 - азот + кислород; 2 - метан; 3 - диоксид углерода; 4 - этан; 5 - сероводород; 6 - пропан; 7 - изобутан; 8 - *n*-бутан; 9 - неопентан; 10 - изопентан; 11 - *n*-пентан; 12 - циклопентан; 13 - группа C₆; 14 - группа C₇; 15 - группа C₈₊

Рисунок 1 - Типовая хроматограмма газа сепарации на колонке 1 с Hayesep R (условно разделена на 2 участка)

11.3 Метод газохроматографического определения азота, кислорода, водорода и гелия

11.3.1 Подготовка к выполнению измерений

11.3.1.1 Подготовка хроматографической колонки

Гелий, водород и азот определяют в газе сепарации на колонке с молекулярными ситами (далее - колонка 2). На этой же колонке определяют кислород, который может попадать в пробоотборник с воздухом в процессе

отбора пробы или проведения анализа газа сепарации. При содержании сероводорода в газе сепарации более 20% мол. определение кислорода на колонке с молекулярными ситами не проводят; азот определяют по 11.2.

Для проведения анализа предпочтительным является использование хроматографической колонки, заполненной указанным сорбентом в заводских условиях. Допускается заполнять хроматографическую колонку 2 по 11.2.1.1.

Перед заполнением колонки цеолиты кондиционируют в течение 8 ч при температуре около 350°C в потоке тщательно осушенного газа-носителя. Подготовленную колонку 2 устанавливают в термостат хроматографа в соответствии с требованиями к монтажу и эксплуатации хроматографа и, не присоединяя к детектору, продувают газом-носителем в течение 5-8 ч при 200°C. После этого колонку присоединяют к детектору хроматографа и записывают нулевую линию в рабочем режиме. При наличии стабильной нулевой линии определяют разрешающую способность колонки в соответствии с 10.6. При значении разрешающей способности не менее 1,0 колонка готова к работе.

11.3.1.2 Регенерация хроматографических колонок - по 11.2.1.2.

11.3.2 Градуировка хроматографа

Градуировочные коэффициенты водорода, азота, кислорода и гелия определяют путем хроматографирования соответствующей градуировочной смеси в соответствии с 11.2.2 при условиях, приведенных в таблице 3.

Таблица 3 - Условия градуировки прибора и хроматографического определения водорода, азота, кислорода и гелия в газе сепарации на колонке 2

Параметр	Значение
Сорбент	Цеолит 5А (СаА) или 13Х (NaX)
Длина насадочной колонки, м	2
Внутренний диаметр колонки, мм	3
Детектор	ДТП
Газ-носитель	Аргон
Объемный расход газа-носителя, см ³ /мин	20
Температура термостата детектора, °С	250
Температура испарителя (крана-дозатора), °С	80
Начальная температура колонки, °С (время выдержки, мин)	40 (2)
Скорость нагрева термостата колонок, °С/мин	8
Конечная температура колонки, °С (время выдержки, мин)	230-240 (10)
Объем пробы, см ³	1-3

В зависимости от модели используемого хроматографа и партии сорбента в режим работы хроматографа могут быть внесены изменения, не ухудшающие хроматографического разделения определяемых компонентов газа сепарации (см. 10.6).

Пик кислорода регистрируется на колонке с молекулярными ситами в случае попадания воздуха в анализируемую пробу газа сепарации. При этом содержание кислорода и примесного азота исключают из состава газовой пробы расчетным путем, используя их соотношение в воздухе, равное в среднем 3,73.

Типовая хроматограмма газа сепарации на колонке 2 с молекулярными ситами приведена на рисунке 2.

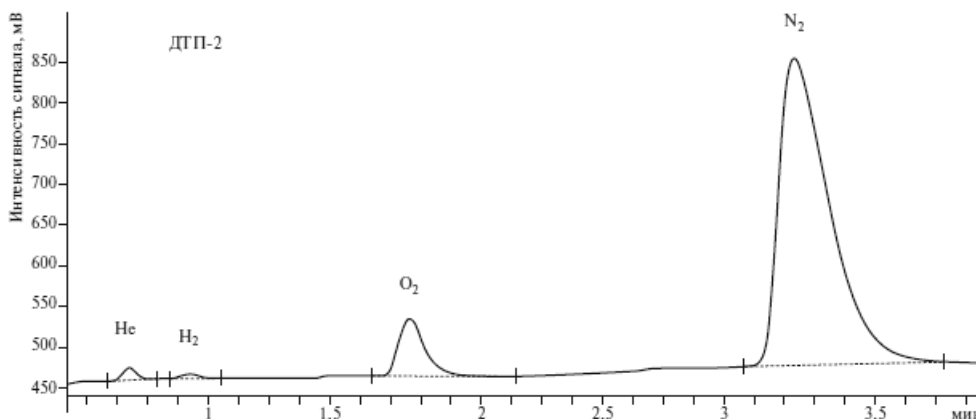


Рисунок 2 - Типовая хроматограмма газа сепарации на колонке 2 с молекулярными ситами

11.3.3 Проведение анализа

Проведение анализа - по 11.2.3.

11.4 Обработка результатов измерений

11.4.1 Концентрацию углеводородных компонентов $C_1 - C_4$, неуглеводородных компонентов (сероводорода, диоксида углерода, азота, водорода и гелия) в газе сепарации вычисляют сравнением площадей пиков соответствующих компонентов на хроматограммах анализируемого газа и градуировочной газовой смеси, полученных при одинаковых условиях. При этом концентрацию сероводорода в пробе свыше 0,1% мол. определяют по 11.2, а концентрации сероводорода в пробе до 0,1% мол. - по разделу 12.

11.4.2 Значение молярной доли неуглеводородных компонентов, углеводородов от C_1 до C_4 в газе сепарации $C_i^{ан}$ вычисляется автоматически с использованием программного обеспечения хроматографа в соответствии с формулой

$$C_i^{ан} = K_{i\text{ср}}^{град} \cdot S_i^{ан}, \quad (6)$$

где $C_i^{ан}$ - молярная доля компонента i в анализируемом газе;

$K_{i\text{ср}}^{град}$ - значение градуировочного коэффициента i -го компонента, вычисленное по формуле (4);

$S_i^{ан}$ - значение площади сигнала компонента i в анализируемом газе, выраженное в единицах счета.

11.4.3 Значение молярной доли углеводородов от C_5 и выше в пробе газе сепарации $K_i^{расч}$ вычисляют по формуле

$$C_i^{ан} = K_i^{расч} \cdot S_i^{ан}, \quad (7)$$

где $K_i^{расч}$ - значение градуировочного коэффициента углеводородов от C_5 и выше, вычисленное по формуле (5);

$S_i^{ан}$ - значение площади сигнала углеводородов от C_5 и выше в анализируемом газе, выраженное в единицах счета.

При наличии пика кислорода на хроматограмме газа сепарации, полученной на колонке с молекулярными

ситами, значение площади сигнала азота, соответствующее его содержанию в пробе \bar{S}_{N_2} , вычисляют по формуле

$$\bar{S}_{N_2} = S_{N_2}^B - S_{O_2} \cdot K_n, \quad (8)$$

где $S_{N_2}^B$ - значение площади сигнала, обусловленного суммой азота анализируемого газа и примесного азота воздуха, выраженное в единицах счета;

S_{O_2} - значение площади сигнала кислорода, выраженное в единицах счета;

K_n - коэффициент пересчета на азот воздуха, равный 3,73.

11.4.4 Найденные значения молярных долей индивидуальных компонентов (групп углеводородов C_n) приводят к 100% методом нормализации по формуле

$$C_i^N = \frac{C_i^{ан} \cdot 100}{\sum C_i^{ан}}, \quad (9)$$

где C_i^N - нормализованное значение молярной доли компонента i газа сепарации, %;

$C_i^{ан}$ - молярные доли компонента i газа сепарации, вычисленные по формулам (6) и (7), %.

11.4.5 Вычисленные по формуле (9) результаты хроматографического анализа должны быть скорректированы на концентрации суммы ССС и метанола по формуле

$$C_i = \frac{C_i^N (100 - \sum C_{iССС} - C_{CH_3OH} - C_{H_2O})}{100}, \quad (10)$$

где C_i - молярная доля компонента i газа сепарации с учетом поправки на концентрацию ССС, метанола и воды, %;

C_i^N - нормализованное значение молярной доли компонента i газа сепарации, %;

$C_{iССС}$ - молярная доля определяемого серосодержащего соединения в газе сепарации, вычисленная по формуле (22), %;

C_{CH_3OH} - молярная доля метанола в газе сепарации, вычисленная по формуле (32), %;

C_{H_2O} - молярная доля паров воды в газе сепарации, определенная по разделу 14.

11.5 Метрологические характеристики

11.5.1 За результат измерений молярной доли компонентов газа сепарации принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если выполняется условие

$$\frac{2 |C_{i_1} - C_{i_2}| \cdot 100}{(C_{i_1} + C_{i_2})} \leq r_1, \quad (11)$$

где C_{i_1} , C_{i_2} - результаты параллельных определений молярной доли компонента i газа сепарации с учетом поправки на сумму серосодержащих соединений и метанол, %;

r_1 - значение предела повторяемости компонента i , приведенное в таблице 4.

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значение погрешности (и ее составляющих) результатов измерений не должно превышать значений, приведенных в таблице 4, для соответствующих диапазонов измерений.

11.5.2 Если условие (11) не выполняется, проводят еще одно измерение в соответствии с процедурой, изложенной в данном разделе. За результат измерений принимают среднее арифметическое значение трех параллельных результатов определений, если выполняется условие

$$\frac{3 \cdot |C_{i_{\max}} - C_{i_{\min}}| \cdot 100}{(C_{i_1} + C_{i_2} + C_{i_3})} \leq CR_{0,95}(n), \quad (12)$$

где $C_{i_{\max}}$, $C_{i_{\min}}$ - максимальное и минимальное значения из полученных трех результатов параллельных определений молярной доли компонента i газа сепарации с учетом поправки на сумму серосодержащих соединений и метанол, %;

$CR_{0,95}(n)$ - значение критического диапазона для уровня вероятности $P = 0,95$ и n результатов определений, вычисляемое по формуле

$$CR_{0,95} = f(n) \cdot \sigma_i \quad (13)$$

Для $n = 3$: $CR_{0,95} = 3,3 \cdot \sigma_i$, где σ_i - показатель повторяемости определения компонента i , %, приведенный в таблице 4.

11.5.3 Если условие (12) не выполняется, выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями данного раздела.

11.5.4 Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде $\bar{C}_i \pm 0,01 \cdot \delta \cdot \bar{C}_i$ (молярная доля компонента i , %, при $P = 0,95$), где \bar{C}_i - среднее арифметическое значение результатов n определений, признанных приемлемыми в настоящем подпункте; $\pm \delta$ - границы относительной погрешности, % (см. таблицу 4).

В случае, если содержание компонента i ниже нижней или выше верхней границы диапазона измерений, производят следующую запись в лабораторном журнале: "Молярная доля компонента менее (более) _____%" (здесь указывается граница диапазона измерений соответствующего компонента в газе сепарации).

11.6 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

11.6.1 Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения промежуточной прецизионности (см. 6.2.3) и показателя правильности (см. 6.2.4). Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта в соответствии с ГОСТ Р 50779.42.

11.6.2 Периодичность контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в руководстве по качеству лаборатории. Рекомендуется устанавливать контролируемый период таким образом, чтобы количество результатов контрольных измерений находилось в диапазоне от 20 до 30.

11.6.3 При неудовлетворительных результатах контроля, например превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют качество работы оператора.

Таблица 4 - Метрологические характеристики результатов определения углеводородов $C_1 - C_{8+}$ и неорганических газов в газе сепарации

Наименование компонента	Диапазон измерения молярной доли, %	Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm \delta$, %, при $P = 0,95$	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_T , %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , %	Предел повторяемости r , %, $P = 0,95$, $n = 2$
Метан	От 50 до 95 включ.	8,5-0,07· σ	1-0,009· σ	2-0,018· σ	2,8-0,025· σ
Этан	От 2,0 до 15,0 включ.	5,7-0,08· σ	1-0,023· σ	2-0,05· σ	2,8-0,06· σ
Пропан	От 0,50 до 5,0 включ.	10-0,78· σ	2-0,2· σ	4-0,4· σ	5,5-0,55· σ
Изобутан	От 0,050 до 1,0 включ.	13-4,2· σ	2,6-1· σ	5,2-2· σ	7,2-2,8· σ
n-Бутан	От 0,050 до 1,0 включ.	14-5,3· σ	3,1-1,3· σ	6,2-2,6· σ	8,6-3,6· σ
Изопентан	От 0,0050 до 1,0 включ.	13-4· σ	2,7-1· σ	5,4-2· σ	7,5-2,8· σ
n-Пентан	От 0,005 до 1,0 включ.	22-11· σ	5-3· σ	10-6· σ	14-8· σ
Неопентан	От 0,0005 до 0,20 включ.	31-95- σ	7,5-28· σ	15-55· σ	21-76· σ
Гексаны	От 0,0010 до 0,5 включ.	30 -18- σ	7,2-4,4· σ	14-8,8· σ	20-12· σ
Гептаны	От 0,0010 до 0,50 включ.	33-34· σ	8-9· σ	16-18· σ	22-25· σ
Октаны и высшие	От 0,0005 до 0,20 включ.	33-40· σ	8-10· σ	16-20· σ	22-28· σ
Диоксид углерода	От 0,010 до 15 включ.	16-0,5· σ	3,5-0,15· σ	7-0,3· σ	9,7-0,42· σ
Сероводород	От 0,10 до 30 включ.	11-0,07· σ	2-0,027· σ	4-0,054· σ	5,5-0,075· σ
Гелий	От 0,001 до 0,10 включ.	29-180· σ	7-45· σ	14-91· σ	19-126· σ
Водород	От 0,001 до 0,50 включ.	27-21· σ	6,5-5· σ	13-10· σ	18-14· σ
Кислород	От 0,001 до 0,50 включ.	21-10· σ	5-2· σ	10-4· σ	14-5,5· σ
Азот	От 0,010 до 10,0 включ.	16-0,9· σ	3,5-0,2· σ	7-0,4· σ	10-0,55· σ

11.7 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

11.7.1 Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости проводят:

- при возникновении спорных ситуаций между двумя лабораториями;
- проверке совместимости результатов анализа, полученных при сличительных испытаниях (при проведении аккредитации и инспекционного контроля).

Для проведения проверки приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости при необходимости повторных испытаний каждая лаборатория использует пробы, оставленные на хранение.

11.7.2 Приемлемость результатов анализа, полученных в двух лабораториях, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{0,95}$ по формуле

$$C_{cp1} - C_{cp2} \leq CD_{0,95}, \quad (14)$$

где C_{cp1} , C_{cp2} - средние значения молярной доли компонента i в газе сепарации, полученные в первой и второй лабораториях;

$CD_{0,95}$ - значение критической разности для молярной доли компонента i в газе сепарации, %, вычисляемое по формуле

$$CD_{0,95} = 2,77 \cdot 0,01 \cdot C_{cp1,2} \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_I^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}, \quad (15)$$

где σ_I , σ_R - показатели повторяемости и воспроизводимости, приведенные в таблице 4;

n_1 , n_2 - число единичных результатов (параллельных определений) в первой и второй лабораториях;

$C_{cp1,2}$ - среднее арифметическое значение молярной доли компонента i в газе сепарации, %, вычисляемое по формуле

$$C_{cp1,2} = \frac{C_{cp1} + C_{cp2}}{2}. \quad (16)$$

12 Метод газохроматографического определения индивидуальных серосодержащих соединений с использованием пламенно-фотометрического детектора

12.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

12.1.1 Основные средства измерений и материалы:

а) газовый хроматограф, который должен быть оснащен:

- блоком управления;

- пламенно-фотометрическим детектором, предел детектирования ПФД по сере не более $1 \cdot 10^{-12}$ г/с;

- термостатом, обеспечивающим программируемое регулирование скорости подъема температуры и поддержание заданной температуры с погрешностью не более $0,1^\circ\text{C}$ во всем интервале рабочих температур (от 35°C до 350°C);

- блоком обработки и хранения хроматографической информации;

б) хроматографическая капиллярная колонка GS-GasPro из кварцевого стекла длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм.

12.1.2 Средства градуировки:

- ГСО состава сернистых соединений, регистрационные номера 8531-2004, 8532-2004; поверочные газовые смеси - стандартные образцы состава сернистых соединений: регистрационные номера 06.01.959, 06.01.886 по МИ 2590-2008 [12];

- источники микропотока определяемых сернистых соединений, рабочие эталоны первого разряда: регистрационные номера 06.04.007, 06.04.011, 06.04.012, 06.04.020, 06.04.023, 06.04.030, 06.04.031, 06.04.054, 06.04.055, 06.04.059, 06.04.063; эталоны сравнения: регистрационные номера 06.05.011, 06.05.016, 06.05.020, 06.05.035, 06.05.036, 06.05.048, 06.05.055-06.05.058 по МИ 2590-2008 [12];

- источники микропотока определяемых сернистых соединений, рабочие эталоны первого разряда по ТУ ИБЯЛ 418319.013-2006 [20].

12.1.3 Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы - по 11.1.3, а также:

- газонепроницаемый шприц вместимостью 0,25; 0,50 и 1,0 см³ фирмы Hamilton (серии 1000, 1700) из стекла и политетрафторэтилена;

- трубка тефлоновая от 0,2 до 10 м, внутренним диаметром от 2 до 4 мм.

Примечания

1 Все газовые линии, а также все части основного и вспомогательного оборудования, контактирующие с серосодержащими соединениями, следует изготавливать из коррозионно-стойких и инертных по отношению к серосодержащим компонентам газовой пробы материалов. Оптимальными материалами для газового тракта, устройства ввода являются тефлон, керамика или стекло; коммутаторы (переключатели и разъемы) следует покрывать слоем золота, олова или висмута. Возможную адсорбцию ССС на газовых подводках можно оценить путем проведения последовательных анализов стабильной газовой смеси, содержащей сероводород и меркаптаны в известной концентрации. При этом постепенное увеличение площадей пиков ССС укажет на наличие в системе адсорбционных процессов.

2 Для градуировки хроматографа допускается применять приборы для приготовления газовых смесей с использованием источников микропотоков ССС - термодиффузионный генератор ТДГ-1, генератор динамических потоков типа ГДП-102, "Микрогаз" или любой другой, характеризующийся относительной погрешностью приготовления смеси $\pm 10\%$.

12.2 Подготовка к выполнению измерений

12.2.1 Подготовка хроматографической колонки - по 11.2.1.1.

12.2.2 Капиллярную хроматографическую колонку GS-GasPro устанавливают в термостат хроматографа и, не присоединяя к детектору, кондиционируют ее в потоке газа-носителя (гелия) с расходом 30 см³/мин. При этом температуру термостата колонок постепенно (со скоростью 5-10°С/мин) повышают от комнатной до 250°С, при которой колонку выдерживают в течение 6-8 ч.

12.2.3 После окончания кондиционирования колонку охлаждают до комнатной температуры, подсоединяют ее выходной конец к детектору и проверяют герметичность газовой линии. Затем записывают нулевую линию при условиях, приведенных в 12.4 (таблица 5). При наличии стабильной нулевой линии определяют разрешающую способность капиллярной колонки в соответствии с 10.6. При значении разрешающей способности не менее 2,0 колонка готова к работе.

12.2.4 Регенерация хроматографической колонки - по 11.2.1.2.

12.3 Градуировка хроматографа

12.3.1 Зависимость между площадью сигнала и концентрацией ССС для ПФД является нелинейной (площадь пика пропорциональна массе компонента в степени, близкой или равной двум):

$$S = k \cdot m^n, \quad (17)$$

где S - значение площади сигнала серосодержащего соединения, выраженное в единицах счета;

k - константа (предэкспоненциальный множитель);

m - масса определяемого ССС, нг;

n - показатель степени.

Для линеаризации степенной зависимости применяют логарифмирование уравнения (17):

$$\lg S = \lg k + n \cdot \lg m. \quad (18)$$

12.3.2 Градуировку прибора проводят при условиях, указанных в 12.4 (таблица 5). Градуировочный график должен содержать не менее пяти экспериментально полученных точек для различных масс серосодержащих соединений. Варьирование массы ССС достигается путем использования различных градуировочных смесей, а также путем введения в хроматограф различных объемов градуировочной смеси. Диапазон масс ССС в градуировочной зависимости, используемой для определения концентрации каждого компонента пробы, не должен отличаться от искомой величины более чем в 10 раз; экстраполяция полученной зависимости не должна превышать 20% в области больших или меньших концентраций.

12.3.3 Отбор стандартного образца проводят из его потока. Для этого к баллону с градуировочной смесью подсоединяют пневматическое сопротивление или вентиль тонкой регулировки, после которого последовательно устанавливают тройник с резиновой мембраной, фильтр с молекулярными ситами (установка фильтра не является обязательной) и сосуд с водой; все газовые подводки выполняют из фторопластовой трубки. Перед началом градуировки открывают вентиль баллона со стандартным образцом и, приоткрыв пневмосопротивление, продувают систему отбора. Расход газа контролируют, опустив фторопластовую трубку в емкость с щелочным раствором хлористого кадмия. После продувки в течение 30-60 с устанавливают постоянный расход газа (из трубки должно выходить по 2-3 пузырька в секунду).

12.3.4 Газонепроницаемым шприцем отбирают через мембрану тройника различный объем градуировочной смеси (от 0,025 до 0,70 см³) и вводят в хроматограф, повторяя каждый ввод не менее трех раз до получения площадей пиков компонентов, соответствующих повторяемости данного метода (см. 12.6). При этом необходимо следить, чтобы детектор не был перегружен большими массами серосодержащих соединений, о чем может свидетельствовать появление на хроматограмме отрицательных пиков или инверсия пиков ССС. В последнем случае нужно уменьшить объем вводимой пробы.

12.3.5 Массу введенного ССС $m_{ст}$, мг, вычисляют по формуле

$$m_{ст} = X_{ст} \cdot V_{ст} \cdot 10^6, \quad (19)$$

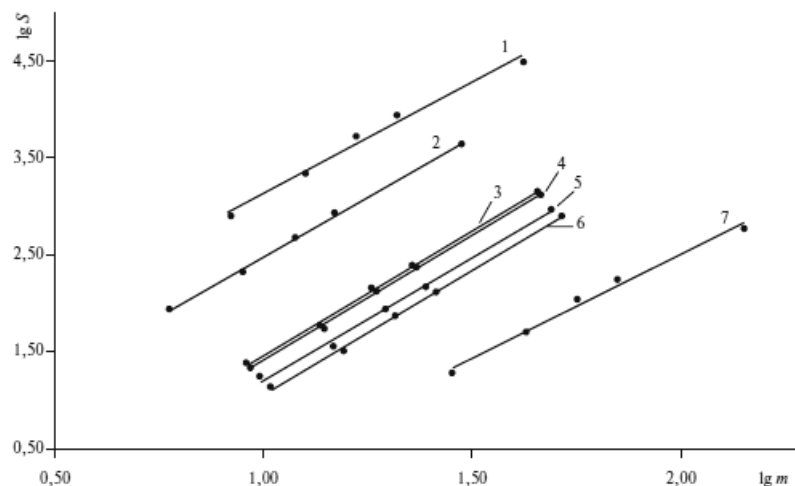
где $X_{ст}$ - массовая концентрация определяемого сернистого соединения в градуировочной смеси, мг/м³;

$V_{ст}$ - введенный в хроматограф объем градуировочной смеси, м³;

10^6 - коэффициент пересчета миллиграммов в нанограммы.

При использовании современного аналитического оборудования построение градуировочной зависимости происходит в полуавтоматическом режиме. Для этого необходимо задать массу определяемого компонента во вводимом в хроматограф объеме градуировочной смеси, форму градуировочной зависимости (можно задать автоматический режим ее подбора), а также провести хроматографирование градуировочной смеси по вышеописанной процедуре. Как при построении градуировочной зависимости, так и при проведении анализа для ввода проб можно использовать автоматические дозирующие устройства хроматографа.

12.3.6 Градуировочные зависимости проверяют ежедневно путем анализа одного из стандартных образцов, использованных для построения этих зависимостей. Для этого проводят хроматографирование произвольного объема градуировочной смеси (массы введенных в хроматограф ССС должны быть в пределах, установленных градуировочной характеристикой). Далее обрабатывают полученную хроматограмму по имеющимся градуировочным зависимостям (при обработке результатов изменяют назначение хроматограммы с "градуировки" на "количественный анализ") и полученные значения масс введенных в хроматограф ССС пересчитывают в их массовые концентрации с использованием зависимости (19). Полученные значения массовых концентраций компонентов в градуировочной смеси не должны отличаться от паспортных данных на величину, превышающую половину указанной в паспорте погрешности для данного компонента. Полностью градуировочные зависимости проверяют в случае необходимости (например, при замене хроматографической колонки, детектора, изменении режима работы, изменении чувствительности определения более чем на 15%), но не реже одного раза в месяц. Типовые градуировочные зависимости приведены на рисунке 3.



1 - серооксид углерода; 2 - сероводород; 3 - сероуглерод; 4 - метилмеркаптан; 5 - этилмеркаптан; 6 - изопропилмеркаптан; 7 - *n*-пропилмеркаптан

Рисунок 3 - Градуировочные зависимости для определения ССС, полученные с использованием ПФД

12.4 Проведение анализа

12.4.1 Градуировку хроматографа и определение массовой доли ССС в пробах газа сепарации проводят в режиме программирования температуры термостата колонки при условиях, указанных в таблице 5.

Таблица 5 - Условия градуировки прибора и проведения анализа газа сепарации

Параметр	Значение
Тип капиллярной колонки	GS-GasPro
Длина колонки, м	30
Внутренний диаметр колонки, мм	0,32
Детектор	ПФД
Газ-носитель	Гелий
Объемный расход газа-носителя, см ³ /мин	2-5
Объемный расход водорода, см ³ /мин	120-140
Объемный расход воздуха, см ³ /мин	40-60
Начальная температура колонки, °С (время выдержки, мин)	60 (2)
Скорость нагрева термостата колонки, °С/мин	15-20
Конечная температура колонки, °С	240
Температура испарителя, °С	120
Температура детектора, °С	250
Объем вводимой пробы, мм ³	25-700

12.4.2 Перед началом измерений устанавливают рабочие режимы анализа. После выхода хроматографа на рабочий режим газонепроницаемым шприцем отбирают определенный объем газа сепарации и вводят в хроматограф, повторяя ввод каждой пробы не менее трех раз.

12.4.3 При высокой концентрации сероводорода в пробе газа сепарации пик серооксида углерода может частично перекрываться с пиком сероводорода. В этом случае для определения серооксида углерода необходимо уменьшить объем вводимой в испаритель хроматографа пробы до 25-50 мм³.

Типовая хроматограмма определения ССС в газе сепарации приведена на рисунке 4.

12.5 Обработка результатов измерений

12.5.1 Качественную расшифровку пиков ССС проводят по характеристикам удерживания, полученным при хроматографировании стандартных образцов, а также по типовым хроматограммам.

12.5.2 Массовую долю определяемого серосодержащего соединения в газе сепарации, $X_{i\text{ССС}}$, %, вычисляют по формуле

$$X_{i\text{ССС}} = \frac{10^{\lg m_i} \cdot 100}{10^9 \cdot V \cdot \rho}, \quad (20)$$

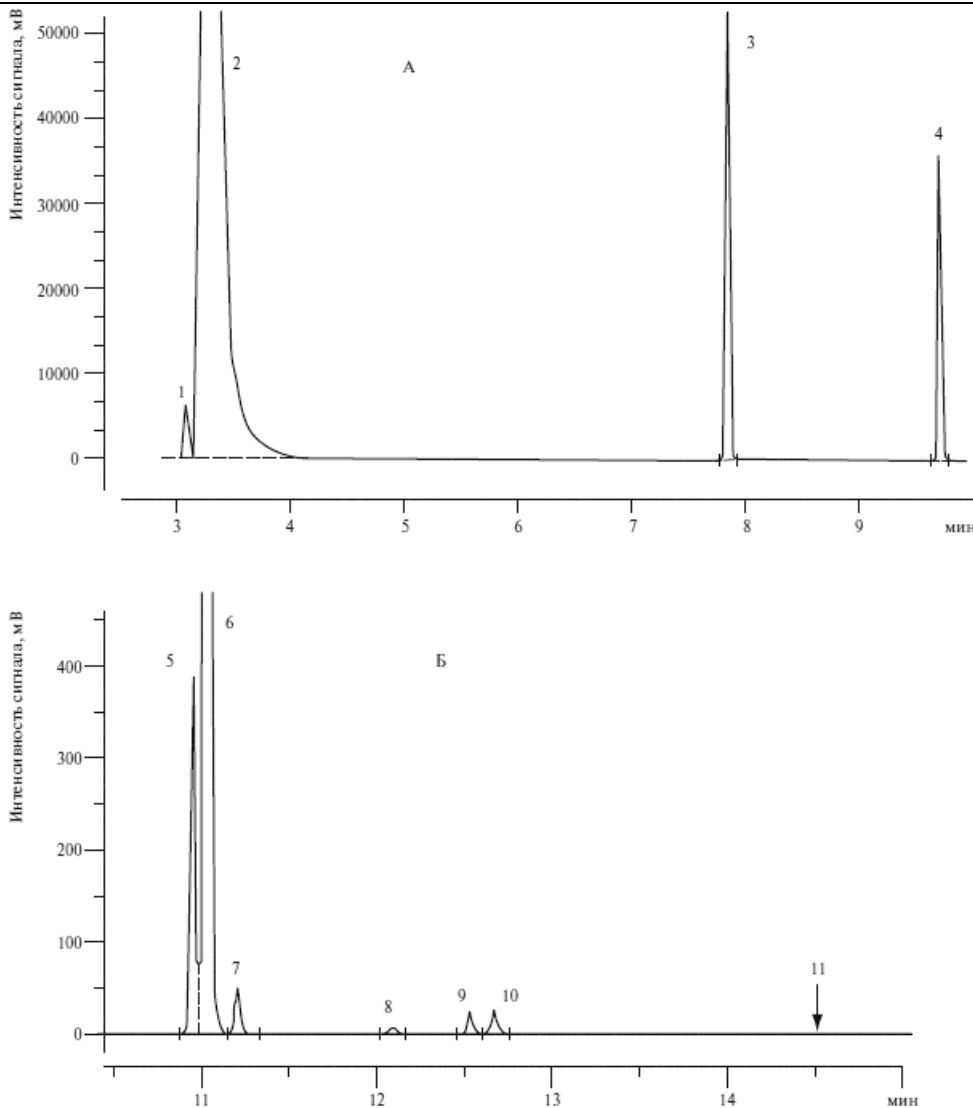
где $\lg m_i$ - величина, найденная по градуировочной зависимости;

V - объем введенной пробы газа сепарации, см³;

ρ - плотность газа сепарации, г/см³;

10^9 - коэффициент пересчета граммов в нанogramмы.

12.5.3 Плотность газа сепарации ρ , г/дм³, вычисляют по его компонентному составу, определенному по 11.4, в соответствии с ГОСТ 31369.



1 - серооксид углерода; 2 - сероводород; 3 - метилмеркаптан; 4 - этилмеркаптан; 5 - диметилсульфид; 6 - *i*-пропилмеркаптан; 7 - *n*-пропилмеркаптан; 8 - 2-метил-2-пропилмеркаптан; 9 - 2-метил-1-пропилмеркаптан; 10 - 1-метил-1-пропилмеркаптан; 11 - тетрагидротиофен

Рисунок 4 - Типовая хроматограмма газа сепарации (условно разделена на два участка - А и Б)

Молярную долю определяемого серосодержащего соединения в газе сепарации C_{iCCC} , %, вычисляют по формуле

$$C_{iCCC} = \frac{X_{iCCC} \cdot \rho \cdot 24,04}{M_{iCCC}}, \quad (21)$$

где X_{iCCC} - массовая доля серосодержащего соединения в газе сепарации, %;

ρ - плотность газа сепарации, вычисленная по ГОСТ 31369, г/дм³;

24,04 - объем 1 моля газа при давлении 101,325 кПа и температуре 20°C, дм³;

M_{iCCC} - молярные массы индивидуальных CCC, определяемых в газе сепарации (см. таблицу 6).

Таблица 6 - Химические формулы и молярные массы индивидуальных CCC

Компонент	Химическая формула	Молярная масса
Сероводород	H ₂ S	34,08
Серовосид углерода	COS	60,07
Сероуглерод	CS ₂	77,13
Метилмеркаптан	CH ₃ SH	48,11
Этилмеркаптан	C ₂ H ₅ SH	62,13
Диметилсульфид	(CH ₃) ₂ S	62,14
<i>и</i> -Пропилмеркаптан	(CH ₃) ₂ CHSH	76,16
<i>н</i> -Пропилмеркаптан	<i>н</i> -C ₃ H ₇ SH	76,16
<i>и</i> -Бутилмеркаптан	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ SH	90,19
<i>н</i> -Бутилмеркаптан	CH ₃ (CH ₂) ₃ SH	90,19
Диметилдисульфид	(CH ₃) ₂ S ₂	94,20
Диэтилсульфид	(C ₂ H ₅) ₂ S	90,19
Тетрагидротиофен	C ₄ H ₈ S	88,17
Диэтилдисульфид	(C ₂ H ₅) ₂ S ₂	122,25

12.6 Метрологические характеристики

12.6.1 За результат измерений принимают среднее арифметическое значение трех параллельных результатов определений, если выполняется условие

$$\frac{3 \cdot |X_{iCCCmax} - X_{iCCCmin}| \cdot 100}{(X_{iCCC1} + X_{iCCC2} + X_{iCCC3})} \leq CR_{i0,95}, \quad (22)$$

где $X_{iCCCmax}$, $X_{iCCCmin}$ - максимальное и минимальное значения из полученных трех результатов параллельных определений массовой доли определяемого серосодержащего соединения i в газе сепарации, %;

$CR_{i0,95}$ - значение критического диапазона для уровня вероятности $P=0,95$ и n результатов определений, вычисляемое по формуле

$$CR_{i0,95} = f(n) \cdot \sigma_i. \quad (23)$$

Для $n=3$: $CR_{i0,95} = 3,3 \cdot \sigma_i$, где σ_i - показатель повторяемости определения серосодержащего компонента i , %, приведенный в таблице 7.

Таблица 7 - Метрологические характеристики результатов определения ССС в газе сепарации

Диапазон измерений массовой доли ССС в газе сепарации X , %	Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm \delta$, %, при $P=0,95$	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , %	Предел повторяемости r , %, $P=0,95$, $n=2$
От 0,0001 до 0,0020 вкл.	34-3200 · X	7,5-790 · X	15-1600 · X	21-2200 · X
Св. 0,0020 до 0,05 вкл.	28-63 · X	6-21 · X	12-42 · X	17-58 · X
Св. 0,05 до 0,5 вкл.	26-9 · X	5-2 · X	10-4 · X	14-5,5 · X

12.6.2 Если условие (22) не выполняется, выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями данного раздела.

Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде $\bar{X}_{iCCC} \pm 0,01 \cdot \delta_i \cdot \bar{X}_{iCCC}$ (массовая доля серосодержащего соединения i в газе сепарации, %, при $P = 0,95$), где \bar{X}_{iCCC} - среднее арифметическое значение результатов n определений, признанных приемлемыми в настоящем подпункте; $\pm \delta_i$ - границы относительной погрешности, %, (см. таблицу 7).

12.6.3 В случае если содержание массовой доли серосодержащего компонента i ниже нижней или выше верхней границы диапазона измерений, производят следующую запись в лабораторном журнале: "Массовая доля компонента менее (более) _____%" (здесь указывается граница диапазона измерений серосодержащего компонента i в газе сепарации).

12.6.4 При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значение погрешности (и ее составляющих) результатов измерений не должно превышать значений, приведенных в таблице 7, для соответствующих диапазонов измерений.

12.7 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики проводят в соответствии с 11.6 настоящего стандарта.

12.8 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

12.8.1 Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости проводят:

- при возникновении спорных ситуаций между двумя лабораториями;
- контроле совместимости результатов анализа, полученных при сличительных испытаниях (при проведении аккредитации и инспекционного контроля).

12.8.2 Для проведения проверки приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости при необходимости повторных испытаний каждая лаборатория использует пробы, оставленные на хранение.

12.8.3 Приемлемость результатов анализа, полученных в двух лабораториях, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{0,95}$ по формуле

$$X_{CCC\text{cp}1} - X_{CCC\text{cp}2} \leq CD_{0,95}, \quad (24)$$

где $X_{CCC\text{cp}1}$, $X_{CCC\text{cp}2}$ - средние значения массовой доли серосодержащего компонента i в газе сепарации, полученные в первой и второй лабораториях;

$CD_{0,95}$ - значение критической разности для массовой доли серосодержащего компонента i в газе сепарации, %, вычисляемое по формуле

$$CD_{0,95} = 2,77 \cdot 0,01 \cdot X_{CCC\text{cp}1,2} \cdot \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}, \quad (25)$$

где σ_r , σ_R - показатели повторяемости и воспроизводимости, приведенные в таблице 7;

n_1 , n_2 - число единичных результатов (параллельных определений) в первой и второй лабораториях;

$X_{\text{ССС ср}1,2}$ - среднее арифметическое значение массовой доли серосодержащего компонента i в газе сепарации, %, вычисляемое по формуле

$$X_{\text{ССС ср}1,2} = \frac{X_{\text{ССС ср}1} + X_{\text{ССС ср}2}}{2}. \quad (26)$$

13 Метод газохроматографического определения метанола

13.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

13.1.1 Основные средства измерений и материалы:

а) газовый хроматограф, который должен быть оснащен:

- блоком управления;
- пламенно-ионизационным детектором, предел детектирования ПИД (по углероду) - не более $2 \cdot 10^{-12}$ г/с;
- подогреваемым (до 150°C) шестиходовым краном для обратной продувки предколонки;
- термостатом, обеспечивающим программируемое регулирование скорости подъема температуры и поддержание заданного значения с погрешностью не более $0,1^\circ\text{C}$ во всем интервале рабочих температур;
- блоком обработки и хранения хроматографической информации;

б) хроматографические колонки из нержавеющей стали либо стекла длиной 0,3 и 2,0 м, внутренним диаметром 2-3 мм (предколонкой и основной аналитической колонкой);

в) полимерные сорбенты: Hayesep Q, Porapak QS фракции 0,15-0,18 мм (80-100 меш) или полисорб-1 фракции 0,25-0,50 мм.

13.1.2 Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы - по 11.1.3, а также:

- весы лабораторные по ГОСТ Р 53228, высокого и среднего классов точности, с наибольшим пределом взвешивания 0,2 и 5 кг соответственно;
- гири по ГОСТ 7328;
- микрошприц типа МШ-10 или фирмы Hamilton вместимостью 10 мм³;
- колбы мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 50, 100 см³;
- цилиндры мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 100 и 250 см³, исполнения 1 или 3;
- пипетки по ГОСТ 29227 и ГОСТ 29169 вместимостью 1, 2, 5, 10, 20 см³;
- посуда лабораторная фарфоровая по ГОСТ 9147;
- счетчик газовый типа ГСБ-400 или другой, с ценой деления не более 0,02 дм³;
- спирт метиловый по ГОСТ 6995, х.ч., свежеперегнанный;
- флаконы стеклянные медицинские по ОСТ 64-2-71 вместимостью от 15 до 40 см³ с прокладками из силиконовой резины и навинчивающимися крышками с высверленным отверстием диаметром 2 мм;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Примечание - Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и

реактивов с характеристиками, не уступающими указанным в настоящем пункте.

13.2 Подготовка к выполнению измерений

13.2.1 Подготовка хроматографической колонки - по 11.2.1.1.

Подготовленную насадочную колонку устанавливают в термостат хроматографа и, не присоединяя к детектору, кондиционируют ее в потоке газа-носителя (гелия) с расходом 30 см³/мин, постепенно повышая температуру от комнатной до 230°C. При этой температуре колонку выдерживают в течение 8-10 ч. После окончания кондиционирования колонку охлаждают до комнатной температуры, подсоединяют ее выходной конец к детектору и проверяют герметичность газовой линии. Затем записывают нулевую линию при условиях, приведенных в таблице 8. При наличии стабильной нулевой линии определяют разрешающую способность колонки в соответствии с 10.6. При значении разрешающей способности не менее 1,0 колонка готова к работе.

13.2.2 Регенерация хроматографической колонки - по 11.2.1.2.

13.3 Градуировка хроматографа

13.3.1 Градуировку хроматографа и определение массовой доли метанола в пробах газа сепарации проводят в режиме программирования температуры термостата колонки при условиях, указанных в таблице 8.

Таблица 8 - Условия градуировки прибора и проведения анализа

Параметр	Значение
Сорбент	Hayesep Q, Porapak QS
Длина насадочной колонки, м	2
Внутренний диаметр колонки, мм	2
Газ-носитель	Гелий
Объемный расход газа-носителя, см ³ /мин	30
Соотношение объемных расходов газа-носителя и водорода	1:1
Соотношение объемных расходов водорода и воздуха	1:10
Начальная температура термостата колонок, °С (время выдержки, мин)	140 (5)
Скорость нагрева термостата колонок, °С /мин	15-25
Конечная температура колонки, °С	200-210
Температура испарителя, °С	200
Температура детектора, °С	250
Время обратной продувки предколонки, мин	4-6
Объем жидкой пробы, мм ³	2
Примечание - Оптимальные условия градуировки и проведения анализа могут варьироваться для разных партий сорбента и хроматографов различных моделей. Поэтому для достижения требуемого хроматографического выделения определяемого компонента эти условия могут быть уточнены.	

Количественное определение метанола проводят методом абсолютной градуировки. Процедура градуировки заключается в хроматографировании градуировочных растворов с известными концентрациями метанола и расчете градуировочных коэффициентов.

13.3.2 Приготовление градуировочных растворов

Для приготовления исходного рабочего раствора метанола ($c = 500$ мкг/см³) в колбу вместимостью 100 см³ наливают 10 см³ воды и взвешивают. Вносят 50 мг метанола, взвешивают вторично, доводят до метки водой и перемешивают. Срок хранения раствора - одна неделя. Для приготовления градуировочных растворов в каждую

колбу вместимостью 100 см³ вносят рабочий раствор метанола в соответствии с таблицей 9, доводят объем водой до метки и тщательно перемешивают.

Таблица 9 - Растворы для определения градуировочного коэффициента метанола

Параметр	Номер раствора для градуировки				
	1	2	3	4	5
Объем рабочего раствора метанола ($c = 500$ мкг/см ³), см ³	1,0	5,0	20,0	30,0	40,0
Концентрация метанола, мг/дм ³	5,0	25,0	100,0	150,0	200,0

13.3.3 Определение градуировочных коэффициентов

Градуировочные коэффициенты, выражающие зависимость площади пика метанола на хроматограмме от его концентрации в растворе, определяют по пяти градуировочным растворам.

Для определения градуировочного коэффициента отбирают микрошприцем по 2 мм³ раствора, вводят в испаритель прибора и хроматографируют при условиях, указанных в таблице 8.

Градуировочный коэффициент метанола $K_{\text{град}}$, мг/(дм³ · единицы счета), вычисляют по формуле

$$K_{\text{град}} = \frac{Y_{\text{иград}}}{S}, \quad (27)$$

где $Y_{\text{иград}}$ - концентрация метанола в градуировочной смеси, мг/дм³;

S - площадь пика метанола, единицы счета.

За значение градуировочного коэффициента для каждого раствора принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, вычисленных с точностью до четвертого десятичного знака, при условии, что расхождение между каждым определенным градуировочным коэффициентом и средним значением не превышает 5% отн. Затем определяют среднее значение градуировочного коэффициента для пяти градуировочных растворов.

Определение градуировочного коэффициента проводят 1 раз в месяц, а также при изменении условий газохроматографического разделения смеси на колонке.

13.4 Подготовка установки концентрирования метанола

13.4.1 Поглощение метанола из газа сепарации проводят по схеме, приведенной на рисунке 5. Контейнер с пробой газа сепарации через вентиль тонкой регулировки соединяют с поглотительными склянками, в качестве которых используют склянки СН-1 или абсорберы.

В поглотительные склянки пипеткой вносят по 15-20 см³ воды. К выходному отводу последней поглотительной склянки присоединяют газовый счетчик. Далее установку проверяют на герметичность продувкой инертным газом, смачивая места соединения поглотительных склянок мыльным раствором. После этого пробоотборник закрепляют в вертикальном положении и его верхний штуцер присоединяют к входному отводу предохранительной склянки.

13.5 Проведение анализа

13.5.1 Осторожно приоткрывают выходной вентиль контейнера и пропускают газ через поглотительные растворы с объемной скоростью, не превышающей 5 дм³/ч. После прекращения выделения газа из пробоотборника отсоединяют его от поглотительных склянок. Растворы из поглотительных склянок переносят в

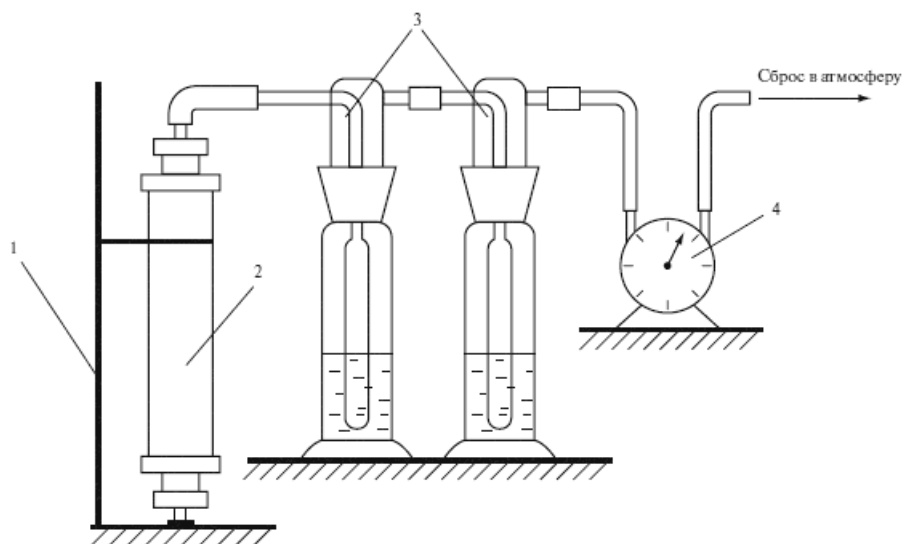
колбу емкостью 50 или 100 см³.

Метанол определяют в поглотительном растворе, полученном при смешивании растворов из поглотительных склянок 3 (см. рисунок 5), при условиях, указанных в таблице 8. Для этого отбирают микрошприцем по 2 мм³ раствора, вводят в испаритель прибора и хроматографируют при приведенных в таблице 8 условиях. Типовая хроматограмма поглотительного раствора приведена на рисунке 6.

13.5.2 На полученных хроматограммах определяют площадь пика метанола и вычисляют его содержание в поглотительном растворе $Y_{\text{ПР}}$, мг/дм³, по формуле

$$Y_{\text{ПР}} = K^{\text{град}} \cdot S, \quad (28)$$

где $K^{\text{град}}$ - градуировочный коэффициент метанола, мг/(дм³ · единицы счета), определенный по 13.3.3;
 S - площадь пика метанола, единицы счета.



1 - штатив;
2 - контейнер с пробой; 3 - поглотительные склянки с водой; 4 - счетчик газовый

Рисунок 5 - Установка для концентрирования метанола из газа сепарации

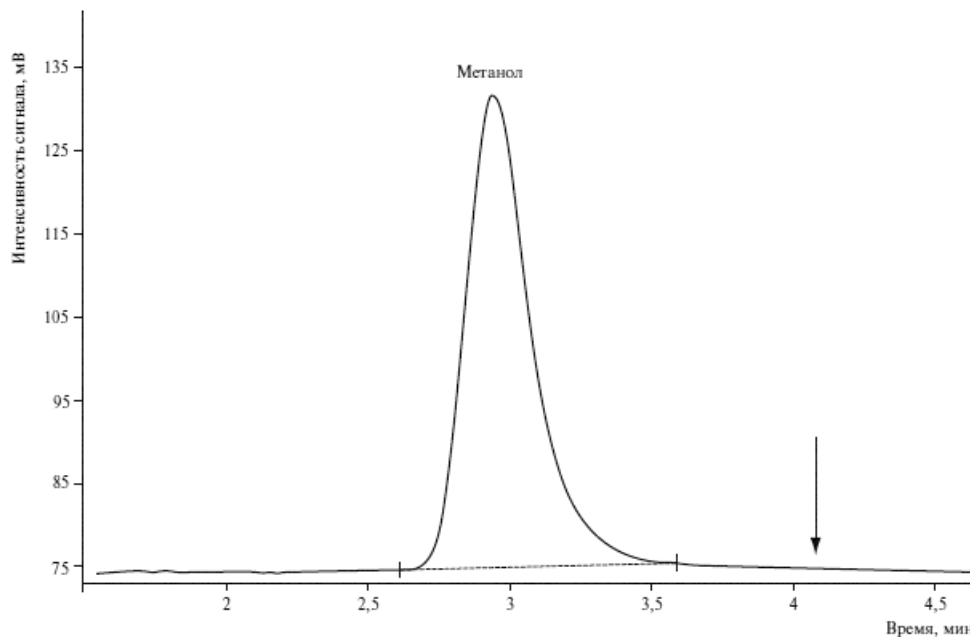


Рисунок 6 - Типовая хроматограмма поглотительного раствора (230 мг/дм³ метанола), полученного при концентрировании метанола из газа сепарации (стрелкой указан момент включения крана обратной продувки)

13.6 Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию метанола в газе сепарации $Y_{\text{CH}_3\text{OH}}$, мг/дм³, вычисляют по формуле

$$Y_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{Y_{\text{ПР}} \cdot V}{V_{\text{ГС}} \cdot K \cdot 1000}, \quad (29)$$

где $Y_{\text{ПР}}$ - содержание метанола в поглотительном растворе, мг/дм³, определенное по 13.4;
 V - суммарный объем воды, внесенный в первую и вторую поглотительные склянки, см³;

$V_{\text{ГС}}$ - объем пробы газа сепарации, измеренный газовым счетчиком, дм³;

1000 - коэффициент пересчета дециметров кубических в сантиметры кубические;

K - коэффициент приведения объема газа к стандартным условиям, вычисленный по формуле

$$K = \frac{293 \cdot P_6}{(273 + t) \cdot 101,325}, \quad (30)$$

где P_6 - атмосферное барометрическое давление, кПа;
 t - температура газа в газовом счетчике, °С.

Массовую долю метанола в газе сепарации $X_{\text{CH}_3\text{OH}}$, %, вычисляют по формуле

$$X_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{Y_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot 100}{1000 \cdot \rho}, \quad (31)$$

где $Y_{\text{CH}_3\text{OH}}$ - концентрация метанола в газе сепарации, мг/дм³, вычисленная по формуле (29);
 ρ - плотность газа сепарации, кг/м³ (г/дм³), вычисленная по ГОСТ 31369;

1000 - коэффициент пересчета граммов в миллиграммы.

Молярную долю метанола в газе сепарации $C_{\text{CH}_3\text{OH}}$, %, вычисляют по формуле

$$C_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{X_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \rho \cdot 24,04}{M_{\text{CH}_3\text{OH}}}, \quad (32)$$

где $X_{\text{CH}_3\text{OH}}$ - массовая доля метанола в газе сепарации, %, вычисленная по формуле (31);
 ρ - плотность газа сепарации, вычисленная по ГОСТ 31369, г/дм³;

24,04 - объем 1 моля газа при давлении 101,325 кПа и температуре 20°С, дм³;

$M_{\text{CH}_3\text{OH}}$ - молярная масса метанола, равная 32,04 г/моль.

13.7 Метрологические характеристики

За результат измерений массовой концентрации метанола в газе сепарации принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если выполняется условие

$$\frac{2 \cdot |Y_1 - Y_2| \cdot 100}{(Y_1 + Y_2)} \leq r, \quad (33)$$

где Y_1, Y_2 - результаты параллельных определений массовой концентрации метанола в газе сепарации, мг/дм³;
 r - значение предела повторяемости, приведенное в таблице 10.

Таблица 10 - Метрологические характеристики результатов определения метанола в газе сепарации

Диапазон измерений массовой концентрации метанола в газе сепарации Y , мг/дм ³	Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm \delta$, %, при $P = 0,95$	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_Y , %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , %	Предел повторяемости r , %, $P = 0,95$, $n = 2$
3				

От 0,010 до 0,10 вкл.	25-71·γ	6,2-17·γ	13-34·γ	17-47·γ
Св. 0,10 до 0,50 вкл.	20-15·γ	4,9-3,8·γ	9,8-7,6·γ	14-11·γ
Св. 0,50 до 5,0 вкл.	13-1,1·γ	3,2-0,33·γ	6,4-0,66·γ	9-0,9·γ

Если условие (33) не выполняется, проводят еще одно измерение в соответствии с процедурой, изложенной в 13.5. За результат измерений принимают среднее арифметическое значение трех параллельных результатов определений, если выполняется условие

$$\frac{3 \cdot |Y_{\max} - Y_{\min}| \cdot 100}{(Y_1 + Y_2 + Y_3)} \leq YR_{0,95}(n), \quad (34)$$

где Y_{\max} , Y_{\min} - максимальное и минимальное значения из полученных трех результатов параллельных определений массовой концентрации метанола в газе сепарации, мг/дм³;

$YR_{0,95}(n)$ - значение критического диапазона для уровня вероятности $P = 0,95$ и n результатов определений

$$YR_{0,95} = f(n) \cdot \sigma_Y \quad (35)$$

Для $n = 3$: $YR_{0,95} = 3,3 \cdot \sigma_Y$, где σ_Y - показатель повторяемости определения массовой концентрации метанола в газе сепарации, приведенный в таблице 10.

Если условие (34) не выполняется, выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с процедурой, изложенной в 13.5.

Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде $\bar{Y} \pm 0,01 \cdot \delta \cdot \bar{Y}$ (массовая концентрация метанола, мг/дм³, при $P = 0,95$), где \bar{Y} - среднее арифметическое значение результатов n определений, признанных приемлемыми в настоящем подпункте; $\pm \delta$ - границы относительной погрешности, % (см. таблицу 10).

13.8 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики проводят в соответствии с 11.6 настоящего стандарта.

13.9 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

13.9.1 Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости проводят:

- при возникновении спорных ситуаций между двумя лабораториями;
- контроле совместимости результатов анализа, полученных при сличительных испытаниях (при проведении аккредитации и инспекционного контроля).

13.9.2 Для проведения проверки приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости при необходимости повторных испытаний каждая лаборатория использует пробы, оставленные на хранение.

13.9.3 Приемлемость результатов анализа, полученных в двух лабораториях, оценивают сравнением разности этих результатов с критической разностью $CD_{0,95}$ по формуле

$$Y_{\text{ср1}} - Y_{\text{ср2}} \leq CD_{0,95}, \quad (36)$$

где Y_{cp1} , Y_{cp2} - средние значения массовой доли метанола в газе сепарации, полученные в первой и второй лабораториях, %;

$CD_{0,95}$ - значение критической разности для массовой доли метанола в газе сепарации, %, вычисляемое по формуле

$$CD_{0,95} = 2,77 \cdot 0,01 \cdot Y_{cp1,2} \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_Y^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}, \quad (37)$$

где σ_Y , σ_R - показатели повторяемости и воспроизводимости, приведенные в таблице 10;

n_1 , n_2 - число единичных результатов (параллельных определений) в первой и второй лабораториях;

$Y_{cp1,2}$ - среднее арифметическое значение массовой доли метанола в газе сепарации, %, вычисляемое по формуле

$$Y_{cp1,2} = \frac{Y_{cp1} + Y_{cp2}}{2}. \quad (38)$$

14 Метод определения воды

14.1 Определение воды проводят расчетным способом по методике, приведенной в издании [21], с использованием результатов газохроматографического определения углеводородов $C_1 - C_{8+}$, азота, диоксида углерода и сероводорода (см. 11.4), а также метанола (см. 13.5). Определение проводится в предположении существования термодинамического равновесия в сепараторе между газом сепарации и водометанольным раствором. При проведении расчетов суммарное содержание углеводородов от пентанов и выше, вычисленных по 11.4, представляют в виде одного псевдокомпонента C_{5+} . Расчет молярной доли паров воды в газе сепарации C_{H_2O} , %, можно проводить с использованием программных продуктов "ГазКондНефть" (О.В.Калашников, Институт газа НАН Украины), Gibbs (компания ООО "Топэнергобизнес"), HYSYS (компания Aspen Technology, Inc.), PRO II (компания SIMSCI).

Примечание - Допускается проводить расчет молярной доли паров воды в газе сепарации с использованием других программных продуктов, в основу которых положены аналогичные алгоритмы.

14.2 Влагосодержание газа сепарации W , кг/1000 м³, вычисляют по формуле

$$W = \alpha_1 \cdot W_0 = \gamma_1 \cdot C'_{H_2O} \cdot W_0, \quad (39)$$

где α_1 - активность воды в водометанольном растворе;

W_0 - влагосодержание газа сепарации при равновесии с чистой водой, кг/1000 м³;

γ_1 - коэффициент активности воды в водометанольном растворе;

C'_{H_2O} - молярная доля воды в водометанольном растворе.

14.3 Коэффициенты активности воды и метанола для водного раствора метанола рассчитывают из уравнений Ван-Лаара

$$\ln \gamma_1 = \ln \gamma_1^\infty \cdot \left[1 + \frac{\ln \gamma_1^\infty}{\ln \gamma_2^\infty} \cdot \left(\frac{C'_{\text{H}_2\text{O}}}{C'_{\text{CH}_3\text{OH}}} \right) \right]^{-2},$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^\infty \cdot \left[1 + \frac{\ln \gamma_2^\infty}{\ln \gamma_1^\infty} \cdot \left(\frac{C'_{\text{CH}_3\text{OH}}}{C'_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \right]^{-2},$$
(40)

где $C'_{\text{H}_2\text{O}}$ - молярная доля воды в растворе;

$C'_{\text{CH}_3\text{OH}}$ - молярная доля метанола в растворе.

Предельные коэффициенты активности γ_1^∞ и γ_2^∞ как функции температуры определяют по следующим соотношениям:

$$\ln \gamma_1^\infty = 2,4 - 530/T,$$

$$\ln \gamma_2^\infty = 2,2 - 500/T,$$
(41)

где T - абсолютная температура, K .

Активности воды a_1 и метанола a_2 вычисляют по формулам

$$a_1 = \gamma_1 \cdot C'_{\text{H}_2\text{O}},$$

$$a_2 = \gamma_2 \cdot C'_{\text{CH}_3\text{OH}}.$$
(42)

14.4 Коэффициенты активности воды и метанола в водном растворе метанола можно приближенно определять по графикам, приведенным на рисунках 7, 8.

14.5 Влагосодержание газа сепарации, находящегося в состоянии равновесия с чистой водой, W_0 , кг/1000 м³, рассчитывают по зависимости

$$W_0 = \frac{0,09984 \cdot z_{\text{см}}}{p} \cdot \exp \left[18,3036 - \frac{3816,14}{T - 46,13} \right] \cdot \exp \left[\frac{18 \cdot p}{R \cdot T} + \frac{2 \cdot \beta_{\text{см}} \cdot p}{z_{\text{см}} \cdot R \cdot T + \alpha_{\text{см}} \cdot \beta_{\text{см}} \cdot p} \right],$$
(43)

где $z_{\text{см}}$ - коэффициент сжимаемости газа сепарации;

p - давление, МПа;

T - абсолютная температура, K ;

R - универсальная газовая постоянная, $R = 8,31441$ Дж/(моль · K);

$\alpha_{\text{см}}$, $\beta_{\text{см}}$ - коэффициенты, вычисляемые по формулам (44):

$$\alpha_{\text{см}} = \sum_i \alpha_i \cdot y_i,$$

$$\beta_{\text{см}} = \sum_i \beta_i \cdot y_i,$$
(44)

где y_i - молярная доля компонента i газа сепарации;

α_i , β_i - эмпирические коэффициенты для компонента i газа сепарации, приведенные в формулах (45) и (46):

CH_4	$\beta = \exp(6,87 - 0,0093 \cdot T),$	
C_2H_6	$\beta = \exp(4,649 - 0,0093 \cdot T),$	
C_3H_8	$\beta = \exp(7,665 - 0,00874 \cdot T),$	(45)
$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$\beta = \exp(7,91 - 0,00878 \cdot T),$	
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$\beta = \exp(7,98 - 0,0088 \cdot T),$	
$\text{C}_{5+\text{в}}$	$\beta = \exp(8,15 - 0,009 \cdot T),$	

CH_4	$\alpha = 0,725,$	
C_2H_6	$\alpha = 0,6,$	
C_3H_8	$\alpha = 0,5,$	(46)
$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$\alpha = 0,4,$	
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$\alpha = 0,4,$	
$\text{C}_{5+\text{в}}$	$\alpha = 0,3.$	

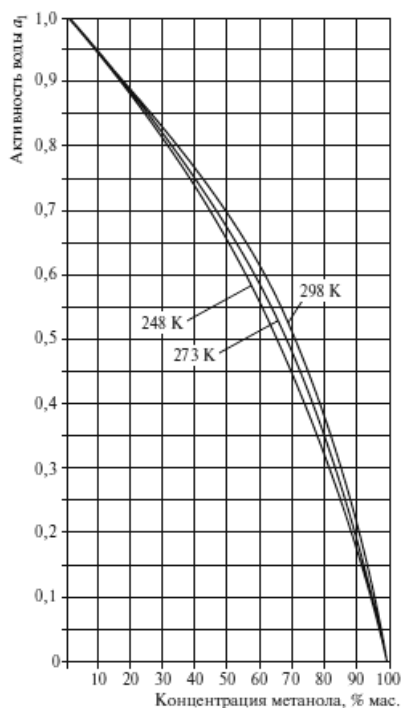


Рисунок 7 - Активность воды α_1 в зависимости от температуры и концентрации метанола в водном растворе

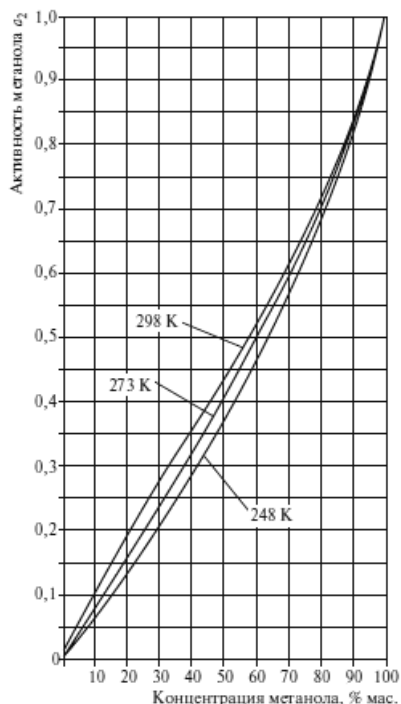


Рисунок 8 - Активность метанола α_2 в зависимости от температуры и концентрации метанола в водном растворе

Для неуглеводородных компонентов газа сепарации используют зависимости, приведенные в формулах (47) и (48):

CO_2	$\beta = \exp(8,85 - 0,0117 \cdot T),$	(47)
H_2S	$\beta = \exp(8,44 - 0,0091 \cdot T),$	
N_2	$\beta = \exp(7,27 - 0,012 \cdot T),$	

CO_2	$\alpha = 0,568 - 0,0008 \cdot T,$	(48)
H_2S	$\alpha = 0,56 - 0,0009 \cdot T,$	
N_2	$\alpha = 0,8.$	

14.6 Молярную долю воды в газе сепарации $C_{\text{H}_2\text{O}}$, %, определяют по формуле

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{W}{750}, \quad (49)$$

где W - влагосодержание газа сепарации, кг/1000 м³;
750 - эмпирический коэффициент.

14.7 Расчет коэффициента сжимаемости газовой смеси $z_{\text{см}}$ рекомендуется проводить по ГОСТ 30319.2, в

котором приведен исходный код компьютерной программы (алгоритмический язык "ФОРТРАН-77"), позволяющей проводить расчет с высокой степенью точности, либо по ГОСТ 31369.

Примечание - Возможно использование других расчетных и графических методов определения коэффициента сжимаемости газа сепарации, приведенных в издании [21].

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 08-624-03 | Правила безопасности в нефтяной и газовой промышленности |
| [3] | Правила безопасности
Госгортехнадзора России
ПБ 08-622-03 | Правила безопасности для газоперерабатывающих заводов и производств |
| [4] | Правила безопасности
Госгортехнадзора России
ПБ 12-609-03 | Правила безопасности для объектов, использующих сжиженные углеводородные газы |
| [5] | Правила пожарной безопасности
МЧС России
ППБ 01-03 | Правила пожарной безопасности в Российской Федерации |
| [6] | Ведомственные правила пожарной безопасности Минэнерго Российской Федерации
ВПБ 01-04-98 | Правила пожарной безопасности для предприятий и организаций газовой промышленности |
| [7] | Общие санитарные правила при работе с метанолом (утверждены Министерством здравоохранения СССР 18 июня 1986 г.* N 4132-86) | |

* Вероятно, ошибка оригинала. Следует читать: 18 июля 1986 г. - Примечание изготовителя базы данных.

- | | | |
|-----|---|---|
| [8] | Правила безопасности
Госгортехнадзора России
ПБ 03-576-03 | Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением |
| [9] | Стандарт Международной организации по стандартизации
ИСО 19739:2004
(ISO 19739:2004)* | Газ природный. Определение содержания соединений серы с использованием газовой хроматографии (Natural gas - Determination of sulfur compounds using gas chromatography) |

* С указанными стандартами можно ознакомиться во ФГУП "Стандартинформ".

- | | | |
|------|--|---|
| [10] | Стандарт Международной организации по стандартизации ИСО 6975:1997
(ISO 6975:1997)* | Газ природный. Расширенный анализ. Метод газовой хроматографии (Natural gas - Extended analysis - Gas-chromatographic method) |
|------|--|---|

* С указанными стандартами можно ознакомиться во ФГУП "Стандартинформ".

- | | | |
|------|---|--|
| [11] | Государственные стандартные образцы. Каталог ФГУП "Уральский научно-исследовательский институт метрологии", 2004 г. | |
| [12] | Методическая инструкция ФГУП "ВНИИМ им.Д.И.Менделеева"
МИ 2590-2008 | Государственная система обеспечения единства измерений. Эталонные материалы. Каталог 2008-2009 гг. |
| [13] | Технические условия ООО "ПГС-Сервис"
ТУ 3742-004-53373468-2006 | Натекатель Н-12. Технические условия |

- | | | |
|------|--|---|
| [14] | Технические условия Московского приборостроительного завода "Манометр"
ТУ 25-05-1664-74 | Манометры образцовые типа МО-160. Технические условия |
| [15] | Технические условия ФГУП "Сафоновский завод "Гидрометприбор"
ТУ 25-11.1513-79 | Барометр-анероид метеорологический БАММ-1. Технические условия |
| [16] | Технические условия ООО "ВНИИГАЗ"
ТУ 0271-135-31323949-05 | Гелий газообразный (сжатый). Технические условия |
| [17] | Технические условия ЛПО "Лентехгаз"
ТУ 301-07-27-91 | Водород газообразный высокой чистоты. Технические условия |
| [18] | Технические условия ОАО "ГИПРОкислород"
ТУ 6-21-12-94 | Аргон газообразный высокой чистоты. Технические условия |
| [19] | Технические условия ФГУП "ИРЕА"
ТУ 6-09-3375-78 | Гексан "чистый" |
| [20] | ТУ ФГУП СПО "АНАЛИТПРИБОР"
ИБЯЛ 418319.013-2006 | Источники микропотоков газов и паров. Рабочие эталоны 1 разряда |
| [21] | Истомин В.А., Квон В.Г. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. - М.: ООО "ИРЦ Газпром", 2004 | |

ОКС 75.160

Ключевые слова: газ сепарации, методика определения химического состава, методика определения углеводородов $C_1 - C_{8+}$ и неорганических газов, метод газохроматографического определения серосодержащих соединений, метод газохроматографического определения метанола, метод определения воды

Электронный текст документа
подготовлен АО "Кодекс" и сверен по:
официальное издание
М.: ООО "Газпром экспо", 2011