

2014



ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ГАЗПРОМ»

Обеспечение единства измерений

**ГАЗ НЕФТЯНОЙ ПОПУТНЫЙ,
ГАЗ ВЫВЕТРИВАНИЯ
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА**

Р Газпром 5.9-2010

ИЗДАНИЕ ОФИЦИАЛЬНОЕ

Москва 2010

Рекомендации организации

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ГАЗПРОМ»

РЕКОМЕНДАЦИИ ОРГАНИЗАЦИИ



**ГАЗ НЕФТЯНОЙ ПОПУТНЫЙ, ГАЗ ВЫВЕТРИВАНИЯ
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА**

Р Газпром 5.9-2010

Издание официальное

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «ГАЗПРОМ»

Общество с ограниченной ответственностью
«Научно-исследовательский институт
природных газов и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ»

Общество с ограниченной ответственностью «Газпром экспо»

Москва 2010

Предисловие

- 1 РАЗРАБОТАНЫ Обществом с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ»
- 2 ВНЕСЕНЫ Управлением метрологии и контроля качества газа и жидких углеводородов Департамента автоматизации систем управления технологическими процессами ОАО «Газпром»
- 3 УТВЕРЖДЕНЫ начальником Департамента автоматизации систем управления технологическими процессами ОАО «Газпром» Н.Ф. Столяром 25 марта 2010 года
- 4 ВВЕДЕНЫ ВПЕРВЫЕ
- 5 Методика выполнения измерений молярной доли газа горючего природного попутного аттестована Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» (ФГУП ВНИИМС), свидетельство об аттестации от 10.06.2009 МВИ № 35-09

© ОАО «Газпром», 2010
© Разработка ООО «Газпром ВНИИГАЗ», 2010
© Оформление ООО «Газпром экспо», 2010

Распространение настоящих рекомендаций осуществляется в соответствии с действующим законодательством и с соблюдением правил, установленных ОАО «Газпром»

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	2
3 Термины и определения	4
4 Сокращения и обозначения	4
5 Требования безопасности и охраны окружающей среды	5
6 Требования к квалификации персонала	6
7 Условия выполнения измерений	7
8 Метод измерений	7
9 Отбор проб газа нефтяного попутного или газа выветривания	8
10 Общие условия выполнения хроматографических измерений	9
11 Методика определения углеводородов C_1-C_{8+} и неорганических газов с использованием детектора по теплопроводности и пламенно-ионизационного детектора	10
11.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы	10
11.2 Метод газохроматографического определения азота, диоксида углерода, сероводорода и углеводородов C_1-C_{8+}	12
11.3 Метод газохроматографического определения водорода, азота, кислорода и гелия	17
11.4 Расчет содержания углеводородов C_1-C_{8+} и неорганических газов	18
11.5 Метрологические характеристики	20
11.6 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории	22
11.7 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	22
12 Метод газохроматографического определения серосодержащих соединений с использованием пламенно-фотометрического детектора	23
12.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы	23
12.2 Подготовка к выполнению измерений	24
12.3 Градуировка хроматографа	25
12.4 Проведение анализа	27
12.5 Расчет содержания серосодержащих соединений	28
12.6 Метрологические характеристики	30
12.7 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории	31
12.8 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости	32
Библиография	33

Введение

Основанием для выполнения данной работы является Протокол совещания по вопросу организации полного приборного учета попутного нефтяного и природного газа, включая факельные установки, на объектах добычи ОАО «Газпром» от 21.01.2008, проведенного в рамках выполнения Перечня поручений Президента Российской Федерации по результатам совещания по экономическим вопросам 06.08.2007.

Целью разработки настоящего документа является создание высокоэффективной методики определения химического состава газа нефтяного попутного и газа выветривания. Углеводороды C_1-C_{8+} и неорганические газы (диоксид углерода, сероводород – при его концентрации свыше 0,1 % мас.) определяют методом газоадсорбционной хроматографии на колонке с полимерным адсорбентом 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 (сероводород – при его концентрации до 0,1 % мас., серооксид углерода, сероуглерод, индивидуальные меркаптаны C_1-C_4 , диметилсульфид, диметилдисульфид, диэтилсульфид, диэтилдисульфид, тетрагидротиофен и другие производные тиофена) определяют методом капиллярной газовой хроматографии с использованием пламенно-фотометрического детектора.

Работа выполнена сотрудниками ООО «Газпром ВНИИГАЗ»: начальником лаборатории, д. х. н. А.Б. Волынским; ведущим научным сотрудником, к. х. н. С.А. Арыстанбековой; научным сотрудником, к. т. н. А.Е. Скрыбиной; младшим научным сотрудником М.С. Лапиной.

РЕКОМЕНДАЦИИ ОТКРЫТОГО АКЦИОНЕРНОГО ОБЩЕСТВА «ГАЗПРОМ»

ГАЗ НЕФТЯНОЙ ПОПУТНЫЙ, ГАЗ ВЫВЕТРИВАНИЯ
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Дата введения – 2011-02-28

1 Область применения

1.1 Настоящие рекомендации определяют газохроматографические методы выполнения измерений молярной доли компонентов газа горючего природного попутного по СТО Газпром 041 (далее – газ нефтяной попутный) и газа выветривания в диапазонах, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазоны молярной доли компонентов, определяемых в газе нефтяном попутном и газе выветривания

Наименование компонента	Диапазон измерений молярной доли, %
Метан	От 5,00 до 95 включительно
Этан	От 3,0 до 30,0 включительно
Пропан	От 1,00 до 40 включительно
Изобутан	От 0,50 до 10,0 включительно
<i>n</i> -Бутан	От 0,20 до 10,0 включительно
Изопентан	От 0,050 до 5,0 включительно
<i>n</i> -Пентан	От 0,050 до 3,0 включительно
Неопентан	От 0,0005 до 0,20 включительно
Гексаны	От 0,020 до 2,0 включительно
Гептаны	От 0,020 до 1,0 включительно
Октаны и высшие	От 0,020 до 0,20 включительно
Диоксид углерода	От 0,010 до 10 включительно
Сероводород	От 0,0001 до 7,0 включительно
Гелий	От 0,001 до 0,5 включительно
Водород	От 0,001 до 0,5 включительно
Кислород	От 0,010 до 2,0 включительно
Азот	От 0,10 до 15 включительно
Серооксид углерода	От 0,00010 до 0,05 включительно
Сероуглерод	От 0,00010 до 0,05 включительно
Метилмеркаптан	От 0,00010 до 0,05 включительно
Этилмеркаптан	От 0,00010 до 0,05 включительно
Диметилсульфид	От 0,00010 до 0,05 включительно
<i>i</i> -Пропилмеркаптан	От 0,00010 до 0,05 включительно

Окончание таблицы 1

Наименование компонента	Диапазон измерений молярной доли, %
<i>n</i> -Пропилмеркаптан	От 0,00010 до 0,05 включительно
2-Метил-2-пропилмеркаптан	От 0,00010 до 0,05 включительно
2-Метил-1-пропилмеркаптан	От 0,00010 до 0,05 включительно
1-Метил-1-пропилмеркаптан	От 0,00010 до 0,05 включительно
1-Бутилмеркаптан	От 0,00010 до 0,005 включительно
Диметилдисульфид	От 0,00020 до 0,005 включительно
Диэтилсульфид	От 0,00020 до 0,005 включительно
Тетрагидротиофен	От 0,00020 до 0,005 включительно
Диэтилдисульфид	От 0,00020 до 0,005 включительно

1.2 Настоящие рекомендации предназначены 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 нефтяного попутного и газа выветривания.

2 Нормативные ссылки

В настоящих рекомендациях использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

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

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 12.4.021-75 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 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 8981-78 Эфиры этиловый и нормальный бутиловый уксусной кислоты технические. 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 14921-78 Газы углеводородные сжиженные. Методы отбора проб
- ГОСТ 17433-80 (СТ СЭВ 1704-79) 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 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
- СТО Газпром 041-2008 Газ горючий природный, конденсат газовый и продукты их переработки. Термины и определения

Примечание – При пользовании настоящими рекомендациями 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 настоящими рекомендациями 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 настоящих рекомендациях применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 газ выветривания: Газ, образующийся в емкостях с конденсатом газовым нестабильным в процессе его подготовки к первичной переработке или к транспорту.

3.2 газ нефтяной попутный: Природный газ (растворенный газ или смесь растворенного газа и газа из газовой шапки) из всех видов месторождений углеводородного сырья, добываемый через нефтяные скважины.

4 Сокращения и обозначения

4.1 В настоящих рекомендациях применены следующие сокращения:

ГСО – государственный стандартный образец;

ДТП – детектор по теплопроводности;

ПДК – предельно допустимая концентрация;

ПИД – пламенно-ионизационный детектор;

ПНГ – газ нефтяной попутный;

ПФД – пламенно-фотометрический детектор;

ССС – серосодержащие соединения.

4.2 В настоящих рекомендациях применены следующие обозначения:

C_n – углеводороды с числом углеродных атомов n ;

R – разрешающая способность хроматографической колонки;

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

$K_i^{\text{расч}}$ – расчетный градуировочный коэффициент (пентанов, групп C_6 , C_7 и C_8);

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

$C_i^{\text{н}}$ – нормализованное значение молярной доли компонента i , %;

$C_{i\text{ССС}}$ – молярная доля серосодержащего соединения i , %;

C_i – молярная доля компонента i с учетом поправки на сумму СССР, %;

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

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

m – масса, мг (нг);

$X_{i\text{CCC}}$ – массовая доля серосодержащего соединения i , %;

N – число атомов углерода;

V – объем, см³;

M – молярная масса, г/моль;

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

δ – показатель точности (границы относительной погрешности), %;

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

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

r – предел повторяемости, %;

ρ – плотность, г/дм³ (кг/м³).

5 Требования безопасности и охраны окружающей среды

5.1 По токсикологической характеристике ПНГ и газ выветривания относят к веществам класса опасности 3 по ГОСТ 12.1.007. При концентрациях, снижающих содержание кислорода в атмосфере до 15 % – 16 %, ПНГ и газ выветривания вызывают 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 ПНГ, 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 ПНГ и газа выветривания ПА по ГОСТ Р 51330.11; группа взрывоопасных смесей ПНГ с воздухом ПА Т3 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 обеспечивает минимальный уровень производственной опасности и оптимальные санитарно-гигиенические условия труда работников, устанавливаются в технологических регламентах на производство и транспортировку ПНГ и газа выветривания.

Требования безопасности должны быть не ниже требований 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 ПНГ и газа выветривания следует соблюдать требования ПБ 08-622-03 [3] и правила электробезопасности по ГОСТ 12.1.019.

5.7 Работающие с ПНГ и газом выветривания должны быть обучены правилам безопасности труда в соответствии с ГОСТ 12.0.004, соблюдать ПБ 03-576-03 [7], а также действующие в дочернем обществе (организации) ОАО «Газпром» инструкции по технике безопасности.

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

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

5.9 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 ПНГ и газа выветривания и допущенным к выполнению газоопасных работ.

6.2 К выполнению измерений и обработке результатов допускаются лица (инженеры-химики и лаборанты), имеющие среднее специальное или высшее техническое образование, владеющие техникой газохроматографического анализа и процедурами обработки результатов, ознакомившиеся с руководством по эксплуатации применяемого хроматографа и настоящими рекомендациями.

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

7 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура воздуха (20 ± 5) °С;
- 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 $(220 \pm \frac{22}{33})$ В;
- частота переменного тока (50 ± 1) Гц;
- отсутствие механических воздействий, внешних электрических и магнитных полей, влияющих на работу аппаратуры;
- содержание агрессивных газов и паров, уровни рентгеновского и гамма-излучения не превышают 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 и C_{8+} . Углеводороды C_1-C_{8+} , диоксид углерода, сероводород (при его концентрации выше 0,1 % мол.) в ПНГ и газе выветривания определяют методом газоадсорбционной хроматографии на колонке с полимерным адсорбентом Porapak R (QS) 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 ПНГ и газе выветривания определяют на колонке с молекулярными ситами с использованием аргона в качестве газа-носителя и детектора ДТП.

8.2 Массовую долю серосодержащих соединений (сероводород при его концентрации до 0,1 % мас., серооксид углерода, сероуглерод, индивидуальные меркаптаны C_1-C_4 , диметилсульфид, диметилдисульфид, диэтилсульфид, диэтилдисульфид, тетрагидротиофен и другие производные тиофена) в ПНГ и газе выветривания определяют методом капиллярной газовой хроматографии при условиях, соответствующих ИСО 19739:2004 [8], с использованием ПФД, полученные результаты измерений массовой доли компонентов переводят в мольные доли и объединяют с результатами, полученными по 8.1.

9 Отбор проб газа нефтяного попутного или газа выветривания

9.1 Отбор проб ПНГ или газа выветривания с избыточным давлением не выше 0,2 МПа (в том числе серосодержащих проб) проводят в сухие газовые пипетки по ГОСТ 18954 в соответствии с ГОСТ 31370 (приложение С).

Отбор проб ПНГ или газа выветривания с избыточным давлением выше 0,2 МПа проводят в металлические пробоотборники в соответствии с ГОСТ 31370 (приложение К). Внутреннюю поверхность пробоотборников, используемых для отбора серосодержащих проб, следует изготавливать 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).

9.2 Отбор проб в пакеты из полимерного материала.

9.2.1 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 сосуд с 10 %-м водным раствором гидроксида натрия. По завершении процесса вакуумирования выключают насос, закрывают вентиль на пакете и отсоединяют пакет от насоса.

9.2.2 Перед отбором проб пробоотборную линию продувают отбираемым продуктом в течение 1–2 мин до полного удаления остаточного газа (воздуха) и возможных загрязнений, затем вентиль тонкой регулировки закрывают.

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

9.2.4 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.

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

10 Общие условия выполнения хроматографических измерений

10.1 Хроматографические измерения выполняют при условиях по ГОСТ 26703.

Содержание химических веществ в воздухе рабочей зоны не превышает санитарно-гигиенических нормативов 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 следует изготавливать из инертных по отношению к компонентам ПНГ и газа выветривания материалов, предпочтительным материалом является нержавеющая сталь. С целью предохранения поверхностей кранов-дозаторов от повреждений на линии подачи газов следует устанавливать фильтр для улавливания механических примесей.

10.3 Диапазоны измерений применяемых вспомогательных средств измерений (термометра, барометра) – в соответствии с диапазонами допускаемых значений 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 и 12.1.3) применяют при положительных результатах их поверки, которые подтверждены действующими свидетельствами о поверке и/или клеймением.

10.6 Соотношение регистрируемого выходного сигнала (высота пика) компонента и уровня шума нулевой линии на участке хроматограммы, соответствующей времени выхода компонента, должно быть не менее 10.

10.7 При настройке газового хроматографа с целью обеспечения надежного измерения молярной (массовой) доли индивидуально определяемых компонентов проверяют разрешение двух соседних пиков. Разрешение R_{AB} двух соседних пиков рассчитывают по формуле, приведенной в ИСО 6975:1997 [9]

$$R_{AB} = 2 \cdot \frac{\tau_A - \tau_B}{\lambda_A + \lambda_B}, \quad (1)$$

где τ_A и τ_B – значения времени удерживания компонентов А и В соответственно, с;

λ_A и λ_B – значения ширины пиков А и В в основании, с.

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

11 Методика определения углеводородов C_1-C_{8+} 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:

- газовый хроматограф (далее – хроматограф), который оснащается:

а) блоком управления хроматографом;

б) 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;

в) двумя дозирующими устройствами, выдерживающими нагрев до 110 °С, обеспечивающими одновременный ввод пробы в обе аналитические колонки; предпочтительным является использование автоматических дозирующих устройств;

г) термостатом, обеспечивающим программируемое регулирование скорости подъема температуры и поддержание заданной температуры с погрешностью не более 0,1 °С во всем интервале рабочих температур;

д) блоком обработки и хранения хроматографической информации;

- хроматографические колонки из нержавеющей стали либо стекла длиной 2–3 м, внутренним диаметром 3 мм;

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

- молекулярные сита: 5A (CaA) или 13X (NaX) 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 ГСО–ИПГ: регистрационные номера 8218-2003–8226-2003 (МСО №2468–2476), 8698-2005 каталога Государственных стандартных образцов [10]; имитатор сухого отбензиненного газа регистрационный номер 06.01.819 по МИ 2590-2008 [11];

- 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 № 3002–3004) каталога Государственных стандартных образцов [10], регистрационный номер 06.01.694 по МИ 2590-2008 [11];

- стандартные образцы состава водород в аргоне – регистрационный номер 3954-87 по МИ 2590-2008 [11].

11.1.3 Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы:

- пробоотборники переносные типа ПУ или ПГО, изготовленные из стали 2Х18Н10Т и рассчитанные на рабочее давление до 5 МПа, либо пробоотборники из стали 12Х18Н10Т при более высоких значениях рабочего давления по ГОСТ 14921;
- 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 натекатель Н-12 по ТУ 3742-004-53373468-2006 [12];
- манометр образцовый класса 0,4, например, типа МО-160 по ТУ 25-05-1664-74 [13];
- барометр-анероид с диапазоном измерений от 79,5 до 106,5 кПа и ценой деления 0,1 кПа по ТУ 25-11.1513-79 [14];
- термометр лабораторный стеклянный от 0 °С до 200 °С с ценой деления 0,5 °С по ГОСТ 28498;
- баллон из углеродистой стали марки 150у вместимостью 40 дм³ по ГОСТ 949;
- редуктор баллонный типа БКО-25-2 или БКО-50-2 по ГОСТ 13861;
- расходомер (мыльно-пенный с вместимостью бюретки от 15 до 50 см³) или ротаметр, или электронный регулятор расхода газа с погрешностью измерения не более 1 %;
- 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 [15];
- водород газообразный высокой чистоты по ТУ 301-07-27-91 [16];
- воздух сжатый класса 0 по ГОСТ 17433;
- аргон газообразный по ГОСТ 10157 или аргон газообразный высокой чистоты по ТУ 6-21-12-94 [17];
- азот по ГОСТ 9293;
- вспомогательные газы: водород марки А по ГОСТ 3022 или водород электролитический;
- натрия гидроокись, х. ч. или ч. д. а., по ГОСТ 4328;
- растворители: гексан х.ч. по ТУ 6-09-3375-78 [18]; 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 азота, диоксида углерода, сероводорода и углеводородов C_1-C_{8+}

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);
- 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 сорбентом Porapak R, Porapak QS или Hayesep R (далее – колонка 1) один ее конец закрывают стекловолокном и подсоединяют его к вакуумному насосу. Насадку 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 адсорбентом может быть также 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 10.7. 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;
- при превышении в процессе эксплуатации значения уровня шумов нулевой линии, приведенного в методике поверки;
- при 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).

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 ПНГ или газу выветривания (далее – градуировочная смесь). Молярные доли компонентов в градуировочной смеси и в 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.

В зависимости от модели используемого хроматографа и партии сорбента в режим работы хроматографа могут быть внесены изменения, не ухудшающие хроматографического разделения определяемых компонентов ПНГ и газа выветривания (см. 10.7).

Таблица 2 – Условия градуировки прибора и хроматографического определения углеводородов C_1 – C_{8+} , диоксида углерода и сероводорода в ПНГ и газе выветривания на колонке 1

Параметр	Значение	
	Porapak R (QS)	Hayesep R
Адсорбент	Porapak R (QS)	Hayesep R
Длина колонки, м	2,0–3,0	2,0–3,0
Внутренний диаметр колонок, 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

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 градуировочных коэффициентов $K_i^{\text{град}}$ для каждого вышеуказанного компонента i по формуле

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

где $C_i^{\text{град}}$ – 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

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

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

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

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

где n – число измерений.

Результат градуировки хроматографа принимают, если относительные значения размаха R_{Ki} полученных значений $K_i^{\text{град}}$ не превышают границ относительной погрешности значения молярной доли компонента i в градуировочной смеси, указанных в паспорте, $\delta_{\text{отн}}^{\text{град}}$, %.

Значение относительной погрешности $\delta_{\text{отн}}^{\text{град}}$, %, вычисляют по формуле

$$\delta_{\text{отн}}^{\text{град}} = \frac{\delta^{\text{град}}}{C_i} \cdot 100, \quad (5)$$

где $\delta^{\text{град}}$ – абсолютная погрешность значения молярной доли компонента i в градуировочной газовой смеси, указанная в паспорте.

За результат определения градуировочного коэффициента $\bar{K}_i^{\text{град}}$ принимают среднеарифметическое значение из трех последовательно полученных значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости.

Если результаты трех измерений градуировочных коэффициентов не удовлетворяют требованиям норматива размаха, проводят дополнительные измерения и рассчитывают размах значений градуировочного коэффициента по результатам трех последовательно полученных значений.

В случае если в серии из пяти измерений не получено удовлетворяющее нормативам значение градуировочного коэффициента, 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 одного-трех 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 и C_8) $K_i^{\text{расч}}$ определяют расчетным путем на основе экспериментальных данных, полученных для n -бутана, по формуле

$$K_i^{\text{расч}} = \frac{C_{C_4}^{\text{град}} \cdot 4}{S_{C_4}^{\text{град}} \cdot N}, \quad (6)$$

где $C_{C_4}^{\text{град}}$ – молярная доля n -бутана в градуировочной смеси;

$S_{C_4}^{\text{град}}$ – 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 ПНГ или газа выветривания контейнер или пакет 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 контейнер или пакет, 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.

Типовая хроматограмма ПНГ на колонке 1 с Hayesep R приведена на рисунке 1.

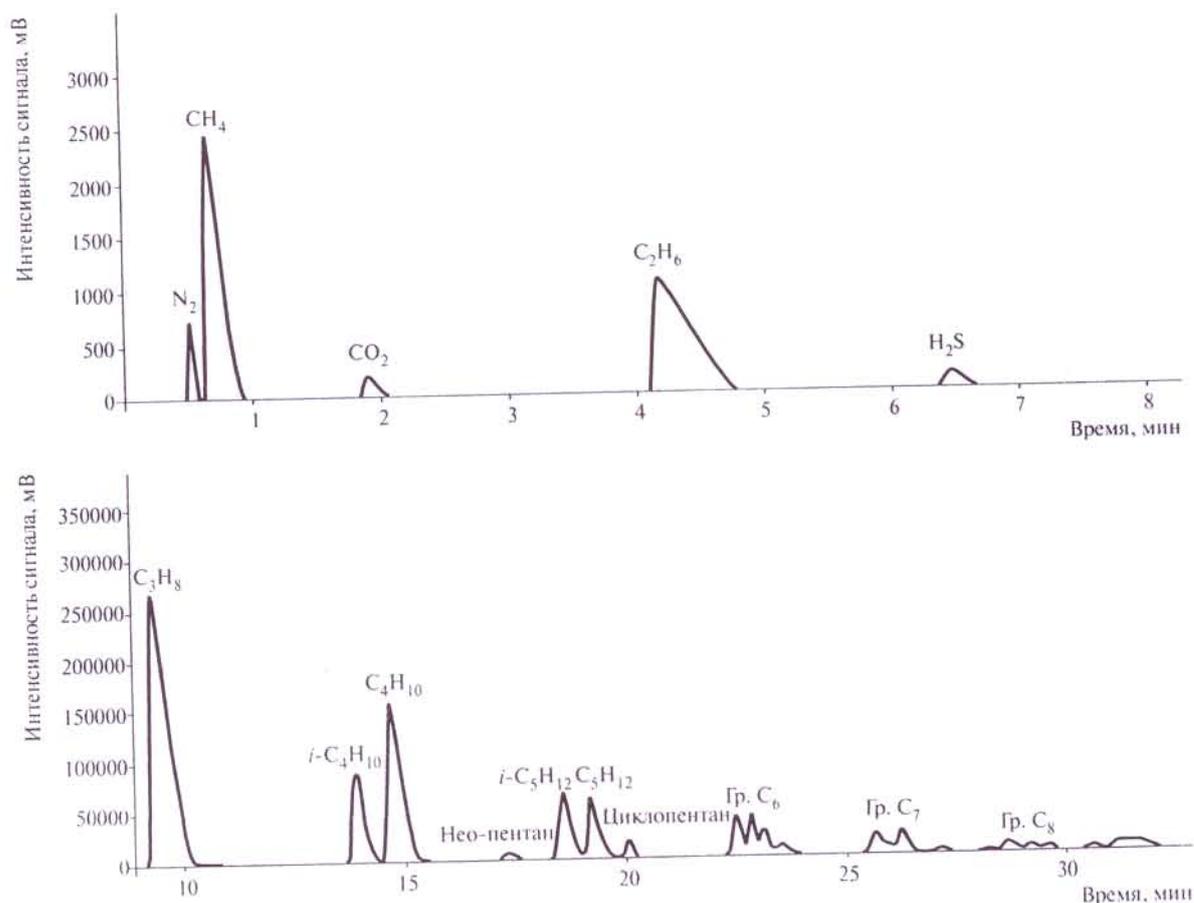


Рисунок 1 – Типовая хроматограмма ПНГ на колонке 1 с Hayesep R (условно разделена на два участка)

При использовании комбинации детекторов азот, диоксид углерода, сероводород и углеводороды C_1-C_2 определяют на ДТП, а углеводороды C_3-C_{8+} – на ПИД.

11.3 Метод газохроматографического определения водорода, азота, кислорода и гелия

11.3.1 Подготовка к выполнению измерений

11.3.1.1 Подготовка хроматографической колонки

Водород, азот и гелий определяют в ПНГ и газе выветривания на колонке с молекулярными ситами (далее – колонка 2). На этой же колонке определяют кислород, который может попадать в пробоотборник или пакет с воздухом в процессе отбора пробы или проведения анализа. При этом содержание кислорода и примеси азота исключают из состава газовой пробы расчетным путем, используя их соотношение в воздухе, равное в среднем 3,73.

Для проведения анализа предпочтительным является использование хроматографической колонки, заполненной молекулярными ситами 5А (СаА) или 13Х (NaX) 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 °С 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 °С. 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 10.7. 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

11.3.2.1 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. Типовая хроматограмма ПНГ на колонке 2 с молекулярными ситами приведена на рисунке 2.

11.3.3 Проведение анализа

Проведение анализа – по 11.2.3.

Таблица 3 – Условия градуировки прибора и хроматографического определения водорода, азота, кислорода и гелия в ПНГ и газе выветривания на колонке 2

Параметр	Значение
Сорбент	Цеолит 5A (CaA) или 13X (NaX)
Длина колонки, м	2,0
Внутренний диаметр колонок, мм	3,0
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)	230–235(5)
Объем пробы, см ³	1–3

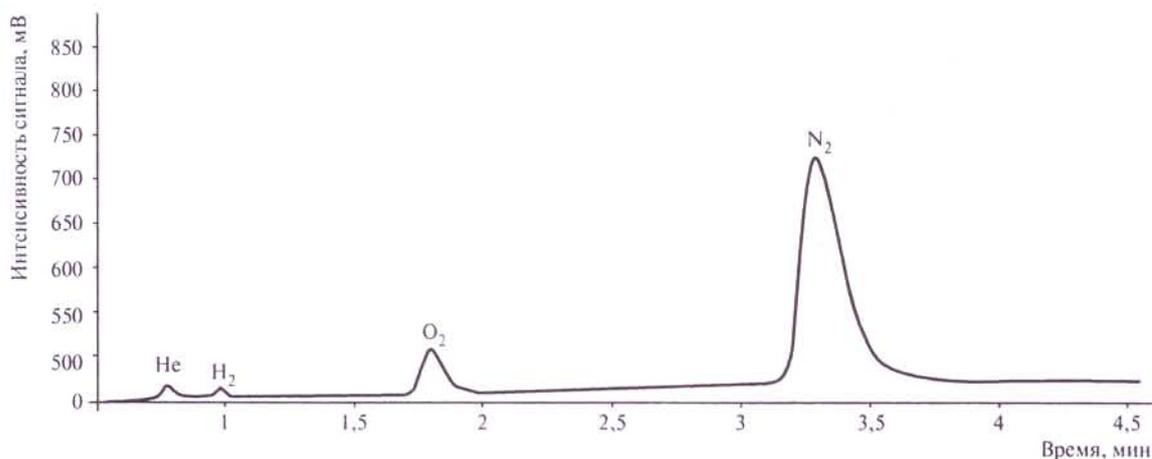


Рисунок 2 – Типовая хроматограмма ПНГ на колонке 2 с молекулярными ситами

11.4 Расчет содержания углеводородов C₁–C₈₊ и неорганических газов

11.4.1 Концентрацию углеводородных компонентов C₁–C₄, неуглеводородных компонентов (сероводорода, диоксида углерода, азота, водорода и гелия) в ПНГ и газе выветривания вычисляют сравнением площадей пиков соответствующих компонентов на хроматограммах анализируемого газа и градуировочной газовой смеси, полученных при одинаковых условиях.

11.4.2 При расчете состава проб серосодержащего газа, одновременно отобранных в металлический контейнер и в пластиковый пакет, за содержание гелия, водорода, кислорода и азота принимают значения для проб, отобранных в контейнер. За истинное содержание сероводорода принимают значения для проб, отобранных в пакет, при этом концентрации

сероводорода в пробе свыше 0,1 % мол. определяют по 11.2, а концентрации сероводорода в пробе до 0,1 % мол. – по разделу 12.

11.4.3 Значение молярной доли углеводородных компонентов, углеводородов от C_1 до C_4 в пробе ПНГ и газа выветривания $C_i^{ан}$, %, вычисляется автоматически с использованием программного обеспечения хроматографа в соответствии с формулой

$$C_i^{ан} = K_{иср}^{град} \cdot S_i^{ан}, \quad (7)$$

где $K_{иср}^{град}$ – значение градуировочного коэффициента компонента i , вычисленное по формуле (4);

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

Значение молярной доли углеводородов от C_5 и выше в пробе ПНГ и газа выветривания $C_i^{расч}$, %, вычисляют по формуле

$$C_i^{ан} = K_i^{расч} \cdot S_i^{ан}, \quad (8)$$

где $K_i^{расч}$ – значение градуировочного коэффициента углеводородов от C_5 и выше, вычисленное по формуле (6);

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

При наличии пика кислорода на хроматограмме ПНГ или газа выветривания, полученной на колонке с молекулярными ситами, значение площади сигнала азота, соответствующее его содержанию в пробе \bar{S}_{N_2} , вычисляют по формуле

$$\bar{S}_{N_2} = S_{N_2}^B - S_{O_2} \cdot K_n, \quad (9)$$

где $\bar{S}_{N_2}^B$ – 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, $K_n = 3,73$.

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

$$C_i^н = \frac{C_i^{ан} \cdot 100}{\sum C_i^{ан}}, \quad (10)$$

где $C_i^н$ – нормализованное значение молярной доли компонента i ПНГ или газа выветривания, %;

$C_i^{\text{ан}}$ – молярные доли компонента i ПНГ или газа выветривания, вычисленные по формулам (7) и (8), %.

11.4.5 Вычисленные по формуле (10) результаты хроматографического анализа корректируют на сумму концентраций ССС по формуле

$$C_i = \frac{C_i^{\text{н}}(100 - \sum C_{i\text{ССС}})}{100}, \quad (11)$$

где C_i – молярная доля компонента i ПНГ или газа выветривания с учетом поправки на сумму ССС, %;

$C_i^{\text{н}}$ – нормализованное значение молярной доли компонента i ПНГ или газа выветривания, %;

$C_{i\text{ССС}}$ – молярная доля определяемого серосодержащего соединения в ПНГ или газе выветривания, вычисленная по формуле (23), %.

11.5 Метрологические характеристики

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

$$\frac{2 \cdot |C_{i1} - C_{i2}| \cdot 100}{(C_{i1} + C_{i2})} \leq r_i, \quad (12)$$

где C_{i1}, C_{i2} – результаты параллельных определений молярной доли компонента i ПНГ или газа выветривания с учетом поправки на сумму серосодержащих соединений, %;

r_i – 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 может превышать значений, приведенных в таблице 4, для соответствующих диапазонов измерений.

11.5.2 Если условие (12) 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

$$\frac{3 \cdot |C_{i\text{max}} - C_{i\text{min}}| \cdot 100}{(C_{i1} + C_{i2} + C_{i3})} \leq CR_{10,95}, \quad (13)$$

где $C_{i\text{max}}, C_{i\text{min}}$ – максимальное и минимальное значения из полученных трех результатов параллельных определений молярной доли компонента i ПНГ или газа выветривания с учетом поправки на сумму серосодержащих соединений, %;

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

$$CR_{0,95} = f(n) \cdot \sigma_r. \quad (14)$$

Таблица 4 – Метрологические характеристики результатов определения углеводородов C_1 – C_{8+} и неорганических газов в ПНГ и газе выветривания

Наименование компонента	Диапазон измерений молярной доли, %	Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm \delta$, % при $P = 0,95$	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , %	Предел повторяемости r , %, при $P = 0,95$, $n = 2$
Метан	От 5,00 до 95 включительно	2	0,4	0,8	1,1
Этан	От 3,0 до 30,0 включительно	4	0,8	1,6	2,2
Пропан	От 1,00 до 40 включительно	6	0,9	1,8	2,5
Изобутан	От 0,50 до 10,0 включительно	5,5	1,1	2,2	3
<i>n</i> -Бутан	От 0,20 до 10,0 включительно	6	0,75	1,5	2
Изопентан	От 0,050 до 5,0 включительно	10	2,5	5	7
<i>n</i> -Пентан	От 0,050 до 3,0 включительно	8,5	2	4	5,5
Неопентан	От 0,0005 до 0,20 включительно	24	5	10	14
Гексаны	От 0,020 до 2,0 включительно	8,5	2	4	5,5
Гептаны	От 0,020 до 1,0 включительно	16	4	8	11
Октаны и высшие	От 0,020 до 0,20 включительно	32	8	15	22
Диоксид углерода	От 0,010 до 10 включительно	16	4	8	11
Сероводород	От 0,100 до 7,0 включительно	6	1,5	3	4
Гелий	От 0,001 до 0,5 включительно	32	9	15	25
Водород	От 0,001 до 0,5 включительно	30	7	14	19
Кислород	От 0,010 до 2,0 включительно	20	5	10	14
Азот	От 0,10 до 15 включительно	24	6	12	17

Для $n = 3$: $CR_{0,95} = 3,3 \cdot \sigma_{ri}$, где σ_{ri} – показатель повторяемости определения компонента i , %, приведенный в таблице 4.

11.5.3 Если условие (13) 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; $\pm \delta$ – границы относительной погрешности, % (см. таблицу 4).

В случае если содержание компонента i ниже нижней или выше верхней границы диапазона измерений, производят следующую запись в журнале: «Молярная доля компонента менее (более) ____ %» (здесь указывается граница диапазона измерений соответствующего компонента в ПНГ или газе выветривания).

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.

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;
- при 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

$$C_{\text{cp1}} - C_{\text{cp2}} \leq CD_{0,95}, \quad (15)$$

где $C_{\text{cp1}}, C_{\text{cp2}}$ – средние значения молярной доли компонента i в ПНГ или газе выветривания, полученные в первой и второй лабораториях;

$CD_{0,95}$ – значение критической разности для молярной доли компонента i в ПНГ или газе выветривания, %, вычисляемое по формуле

$$CD_{0,95} = 2,77 \cdot 0,01 \cdot C_{\text{cp1,2}} \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}, \quad (16)$$

где σ_r, σ_R – показатели повторяемости и воспроизводимости, приведенные в таблице 4;

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

$C_{\text{cp1,2}}$ – среднее арифметическое значение молярной доли компонента i в ПНГ или газе выветривания, %, вычисляемое по формуле

$$C_{\text{cp1,2}} = \frac{C_{\text{cp1}} + C_{\text{cp2}}}{2}. \quad (17)$$

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

12.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

12.1.1 Основные средства измерений и материалы:

- хроматограф, который оснащается:

а) блоком управления хроматографом;

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

в) термостатом, обеспечивающим программируемое регулирование скорости подъема температуры и поддержание заданной температуры с погрешностью не более $0,1$ °С во всем интервале рабочих температур (от 35 °С до 350 °С);

г) блоком обработки и хранения хроматографической информации;

- 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 [11];

- источники микропотока определяемых сернистых соединений, рабочие эталоны первого разряда по ТУ ИБЯЛ. 418319.013-2006 [19].

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;

- кадмий хлористый 2,5-водный по ГОСТ 4330;

- трубка тефлоновая длиной от 0,2 до 10,0 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. Газовый тракт, устройство ввода изготавливают из тефлона, керамики или стекла. 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 таблице 5. При наличии стабильной нулевой линии определяют разрешающую способность капиллярной колонки в соответствии с 10.7. 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):

$$S = k \cdot m^n, \quad (18)$$

где S – значение площади сигнала серосодержащего соединения;

k – константа (предэкспоненциальный множитель);

m – масса определяемого ССС;

n – показатель степени.

Для линеаризации степенной зависимости применяют логарифмирование уравнения (18)

$$\lg S = \lg k + n \cdot \lg m. \quad (19)$$

12.3.2 Градуировку прибора проводят при условиях, указанных в таблице 5. Для градуировки используют не менее двух градуировочных смесей, концентрации компонентов в которых различаются не более чем в 10 раз. Градуировочный график содержит 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.

Градуировочная зависимость для каждого ССС охватывает интервал предполагаемых массовых долей компонента в анализируемых пробах, при этом экстраполяция полученной зависимости не должна превышать 10 % в области больших или меньших концентраций.

12.3.3 Отбор пробы проводят из потока градуировочной смеси. 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 с градуировочной смесью, 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 (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 от трех до семи 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 в хроматограф ССС $m_{ст}$, нг, вычисляют по формуле

$$m_{ст} = X_{ст} \cdot V_{ст} \cdot 10^6, \quad (20)$$

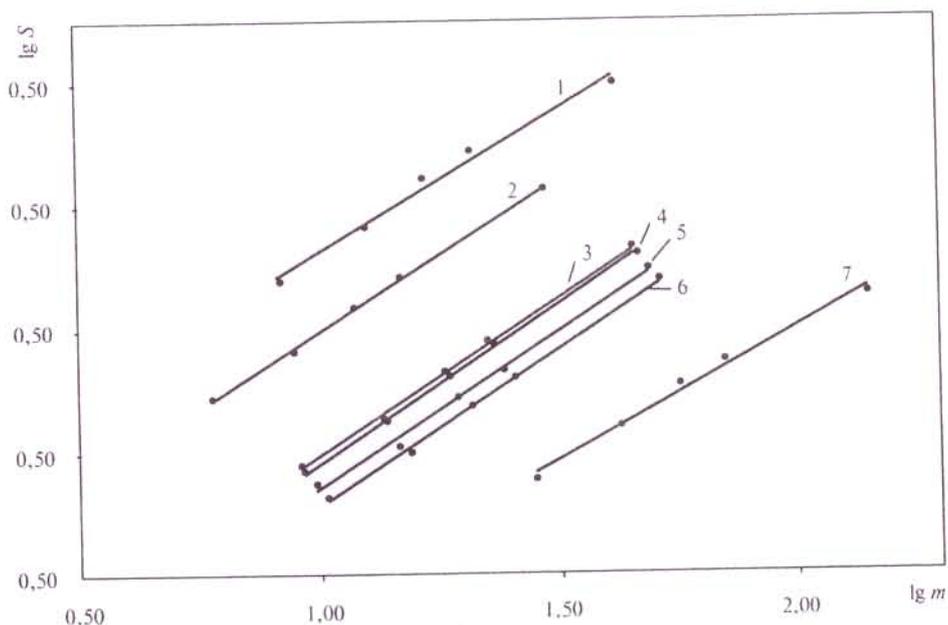
где $X_{ст}$ – массовая концентрация определяемого сернистого соединения в градуировочной смеси, мг/м³;

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

10^6 – коэффициент пересчета миллиграммов в нанogramмы.

При использовании современного аналитического оборудования построение градуировочной зависимости происходит в полуавтоматическом режиме. Для этого задают массу определяемого компонента во вводимом в хроматограф объеме градуировочной смеси, форму градуировочной зависимости (можно задать автоматический режим ее подбора), а также проводят 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 одной из градуировочных смесей, использованных для построения этих зависимостей. Для этого проводят хроматографирование произвольного объема градуировочной смеси (массы введенных в хроматограф ССС поддерживают 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 формулы (20). Полученные значения массовых концентраций компонентов в градуировочной смеси не отличаются от паспортных данных на величину, превышающую указанную в паспорте погрешность для данного компонента. Полностью градуировочные зависимости проверяют в случае необходимости (например, при замене хроматографической колонки, детектора, изменении режима работы, изменении чувствительности определения больше, 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 ПНГ и газа выветривания проводят в режиме программирования температуры термостата колонки при условиях, указанных в таблице 5.

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

12.4.3 При высокой концентрации сероводорода в пробе ПНГ или газе выветривания пик серооксида углерода может частично перекрываться с пиком сероводорода. В этом случае для определения серооксида углерода следует уменьшить объем вводимой в испаритель хроматографа пробы до 25–50 мм³.

Типовая хроматограмма определения ССС в ПНГ приведена на рисунке 4.

Таблица 5 – Условия градуировки прибора и проведения хроматографического определения серосодержащих соединений в ПНГ и газе выветривания

Параметр	Значение
Тип капиллярной колонки	GS-GasPro
Длина колонки, м	30
Диаметр колонки (внутренний), мм	0,32
Детектор	ПФД
Газ-носитель	Гелий
Расход газа-носителя, см ³ /мин	2–5
Расход водорода, см ³ /мин	120–140
Расход воздуха, см ³ /мин	40–50
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

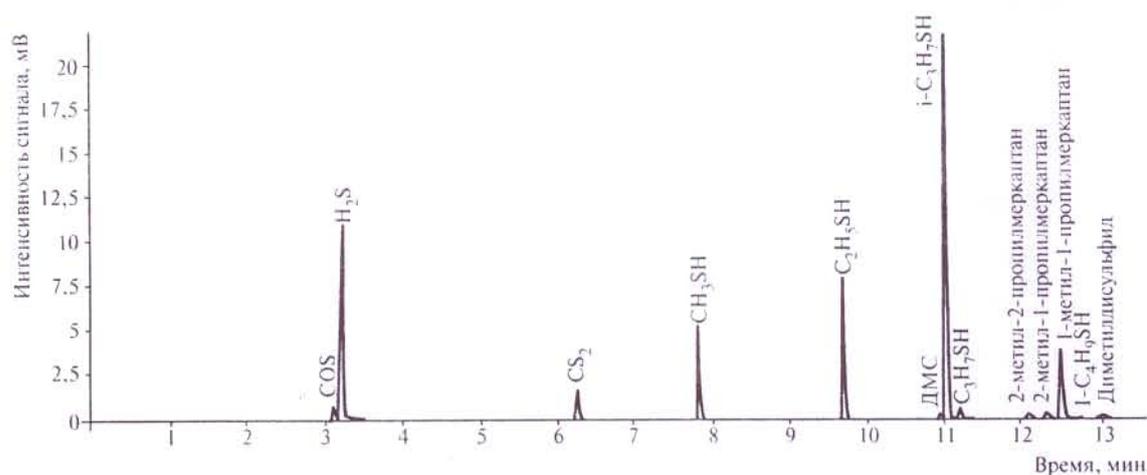


Рисунок 4 – Типовая хроматограмма определения серосодержащих соединений в ПНГ

12.5 Расчет содержания серосодержащих соединений

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 ПНГ или газе выветривания X_{iCCC} , %, вычисляют по формуле

$$X_{iCCC} = \frac{10^{\lg m_i} \cdot 100}{10^9 \cdot V \cdot \rho}, \quad (21)$$

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

V – объем введенной пробы ПНГ или газа выветривания, см³;

ρ – плотность ПНГ или газа выветривания, г/см³;

10^9 – коэффициент пересчета граммов в наногаммы.

12.5.3 Плотность ПНГ или газа выветривания ρ , г/дм³, определяют по его компонентному составу, определенному по 11.4, по формуле

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \cdot M_i}{24,04 \cdot 100}, \quad (22)$$

где C_i – молярные доли неорганических газов (сероводорода, диоксида углерода, азота, водорода и гелия) и углеводородов C_1 – C_{8+} в ПНГ или газе выветривания, %;

M_i – молярные массы неорганических газов и углеводородов C_1 – C_{8+} , определенных по 11.4;

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

12.5.4 Молярную долю определяемого серосодержащего соединения в ПНГ или газе выветривания C_{iCCC} , %, вычисляют по формуле

$$C_{iCCC} = \frac{X_{iCCC} \cdot \rho \cdot 24,04}{M_{iCCC}}, \quad (23)$$

где X_{iCCC} – массовая доля определяемого серосодержащего соединения в ПНГ или газе выветривания, %;

ρ – плотность ПНГ или газа выветривания, вычисленная по формуле (22), г/дм³;

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

M_{iCCC} – молярные массы индивидуальных ССС (см. таблицу 6).

Таблица 7 – Метрологические характеристики результатов определения ССС в ПНГ или газе выветривания

Компоненты в ПНГ или газе выветривания	Диапазон измерений массовой доли ССС в ПНГ или газе выветривания, %	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 , %, при $P = 0,95$, $n = 2$
Серосодержащие соединения (кроме сероводорода)	От 0,00010 до 0,0010 включительно	32	6	12	16
	Свыше 0,0010 до 0,005 включительно	27	5	10	14
	Свыше 0,005 до 0,010 включительно	22	4	8	11
	Свыше 0,010 до 0,050 включительно	12	3	6	6
Сероводород	От 0,00010 до 0,100 включительно	14	3	6	9

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 журнале: «Массовая доля компонента менее (более) ___ %» (здесь указывают нижнюю или верхнюю границу диапазона измерений серосодержащего компонента i в ПНГ или газе выветривания).

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 превышает значений, приведенных в таблице 7, для соответствующих диапазонов измерений.

12.7 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

12.7.1 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.

12.7.2 Периодичность контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории. Рекомендуется устанавливать конт-

ролируемый период таким образом, чтобы количество результатов контрольных измерений находилось в диапазоне от 20 до 30.

12.7.3 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.

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;
- при проверке 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

$$X_{CCC\text{ ср}1} - X_{CCC\text{ ср}2} \leq CD_{0,95}, \quad (26)$$

где $X_{CCC\text{ ср}1}, X_{CCC\text{ ср}2}$ – средние значения массовой доли серосодержащего компонента i в ПНГ или газе выветривания, полученные в первой и второй лабораториях;

$CD_{0,95}$ – значение критической разности для массовой доли серосодержащего компонента i в ПНГ или газе выветривания, %, вычисляемое по формуле

$$CD_{0,95} = 2,77 \cdot 0,01 \cdot X_{CCC\text{ ср}1,2} \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}, \quad (27)$$

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;

$X_{CCC\text{ ср}1,2}$ – среднее арифметическое значение массовой доли серосодержащего компонента i в ПНГ или газе выветривания, %, вычисляемое по формуле

$$X_{CCC\text{ ср}1,2} = \frac{X_{CCC\text{ ср}1} + X_{CCC\text{ ср}2}}{2}. \quad (28)$$

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 ВППБ 01-04-98 | Правила пожарной безопасности для предприятий и организаций газовой промышленности |
| [7] Правила безопасности Госгортехнадзора России ПБ 03-576-03 | Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением |
| [8] 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) |
| [9] 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 указанным стандартом можно ознакомиться во ФГУП «Стандартинформ».

- [10] Государственные стандартные образцы: Каталог ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии», Екатеринбург, 2004 г.
- [11] Методическая инструкция ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» МИ 2590-2008 Государственная система обеспечения единства измерений. Эталонные материалы. Каталог 2008–2009
- [12] Технические условия ООО «ПГС-Сервис» ТУ 3742-004-53373468-2006 Натекатель Н-12. Технические условия
- [13] Технические условия Московского приборостроительного завода «Манометр» ТУ 25-05-1664-74 Манометры образцовые типа МО-160. Технические условия
- [14] Технические условия ФГУП «Сафоновский завод «Гидрометприбор» ТУ 25-11.1513-79 Барометр-анероид метеорологический БАММ-1. Технические условия
- [15] Технические условия ООО «ВНИИГАЗ» ТУ 0271-135-31323949-2005 Гелий газообразный (сжатый). Технические условия
- [16] Технические условия ЛПО «Лентехгаз» ТУ 301-07-27-91 Водород газообразный высокой чистоты. Технические условия
- [17] Технические условия ОАО «ГИПРОкислород» ТУ 6-21-12-94 Аргон газообразный высокой чистоты. Технические условия
- [18] Технические условия ФГУП «ИРЕА» ТУ 6-09-3375-78 Гексан «чистый»
- [19] ТУ ФГУП СПО «АНАЛИТПРИБОР» ИБЯЛ. 418319.013-2006 Источники микропотоков газов и паров. Рабочие эталоны 1 разряда

ОКС 75.060

Ключевые слова: газ нефтяной попутный, газ выветривания, методы определения химического состава, методика определения углеводородов C_1-C_{8+} и неорганических газов, метод газохроматографического определения серосодержащих соединений
