

---

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ**

---



**НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
СТАНДАРТ  
РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ**

**ГОСТ Р**  
*(Проект,  
первая редакция)*

---

**ГАЗОКОНДЕНСАТНАЯ СМЕСЬ**  
**Часть 1. ГАЗ СЕПАРАЦИИ**  
**Определение компонентного состава**  
**методом газовой хроматографии**

Настоящий проект стандарта  
не подлежит применению до его утверждения



Москва  
Стандартинформ  
201...

## Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Обществом с ограниченной ответственностью «Научно Исследовательский Проектный Институт нефти и газа «Петон» (ООО «НИПИ НГ «Петон»).

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 52 «Природный и сжиженные газы».

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 201... г. № .....

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0-2012 (раздел 8). Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в годовом (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе "Национальные стандарты", а официальный текст изменений и поправок - в ежемесячно издаваемом информационном указателе "Национальные стандарты". В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя "Национальные стандарты". Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования - на официальном сайте национального органа Российской Федерации по стандартизации в сети Интернет (gost.ru).*

©Стандартинформ, 201...

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

## Содержание

- 1 Область применения
- 2 Нормативные ссылки
- 3 Термины и определения
- 4 Обозначения и сокращения
- 5 Требования к показателям точности
- 6 Методы измерений
- 7 Требования безопасности, охраны окружающей среды
- 8 Требования к квалификации персонала
- 9 Общие требования к условиям измерений
- 10 Отбор проб
- 11 Подготовка к выполнению измерений
  - 11.1 Общие положения
  - 11.2 Монтаж и подготовка аппаратуры
  - 11.3 Установка хроматографических колонок
  - 11.4 Кондиционирование и регенерация хроматографических колонок
  - 11.5 Настройка хроматографа
- 12 Определение азота, кислорода, гелия, водорода, диоксида углерода, углеводов, сероводорода и метанола в газе сепарации
  - 12.1 Общие положения
  - 12.2 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам
  - 12.3 Условия хроматографического разделения компонентов
  - 12.4 Градуировка хроматографа
  - 12.5 Выполнение измерений
- 13 Определение серосодержащих соединений в газе сепарации
  - 13.1 Общие положения
  - 13.2 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам
  - 13.3 Условия хроматографического разделения компонентов
  - 13.4 Градуировка хроматографа
  - 13.5 Выполнение измерений

## ГОСТ Р

*(проект, первая редакция)*

- 14 Определение метанола в газе сепарации
    - 14.1 Общие положения
    - 14.2 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам
    - 14.3 Условия хроматографического разделения компонентов
    - 14.4 Построение градуировочной зависимости
    - 14.5 Выполнение измерений
  - 15 Обработка результатов измерений
  - 16 Оформление результатов измерений
  - 17 Контроль точности результатов измерений
- Приложение А (справочное) Комплектации хроматографических систем для проведения анализа состава газа сепарации
- Приложение Б (обязательное) Метрологические характеристики стандартных образцов
- Приложение В (справочное) Примеры типовых хроматограмм
- Библиография

## Введение

Комплекс национальных стандартов под общим наименованием «Газоконденсатная смесь» состоит из следующих частей:

- Часть 1. Газ сепарации. Определение компонентного состава методом газовой хроматографии;

- Часть 2. Конденсат газовый нестабильный. Определение компонентно-фракционного состава методом газовой хроматографии с предварительным разгазированием пробы;

- Часть 3. Конденсат газовый нестабильный. Определение компонентно-фракционного состава методом газовой хроматографии без предварительного разгазирования пробы;

- Часть 4. Расчет компонентно-фракционного состава.

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

Часть 1 устанавливает методику определения молярной доли водорода, кислорода, гелия, азота, диоксида углерода, сероводорода, углеводородов  $C_1$ - $C_{10}$ , серосодержащих органических соединений (серооксида углерода, сероуглерода, индивидуальных меркаптанов  $C_1$ - $C_4$ , сульфидов, производных тиофена), метанола в газе сепарации методом газовой хроматографии.

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

Часть 3 устанавливает методику определения компонентно-фракционного состава конденсата газового нестабильного методом газовой хроматографии с прямым вводом пробы в хроматограф.

Часть 4 устанавливает метод вычисления компонентно-фракционного

## **ГОСТ Р**

*(проект, первая редакция)*

состава газоконденсатной смеси на основе результатов экспериментального определения компонентного состава газа сепарации и компонентно-фракционного состава конденсата газового нестабильного.

## НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

## ГАЗОКОНДЕНСАТНАЯ СМЕСЬ

## Часть 1. ГАЗ СЕПАРАЦИИ

## Определение компонентного состава методом газовой хроматографии

Gas-condensate mixture. Part 1. Separation gas.

Composition definition by means of gas chromatography

Дата введения \_\_\_\_\_

**1 Область применения**

1.1 Настоящий стандарт устанавливает методику измерений молярной доли компонентов газа сепарации методом газовой хроматографии в диапазонах, приведенных в таблице 1.

Т а б л и ц а 1 – Диапазоны измерений молярной доли компонентов в анализируемой пробе газа сепарации

Наименование компонента	Диапазон молярной доли, %
Метан	40 – 99,97
Этан	0,001 – 15
Пропан	0,001 – 6,0
<i>изо</i> -бутан	0,001 – 4,0
<i>н</i> -бутан	0,001 – 4,0
<i>изо</i> -пентан	0,001 – 2,0
<i>н</i> -пентан	0,001 – 2,0
Неопентан	0,001 – 0,05
Углеводороды C <sub>6</sub>	0,001 – 1,0
Углеводороды C <sub>7</sub>	0,001 – 0,25
Углеводороды C <sub>8</sub>	0,001 – 0,05
Углеводороды C <sub>9</sub>	0,001 – 0,025

## Окончание таблицы 1

Наименование компонента		Диапазон молярной доли, %
Углеводороды C <sub>10</sub>		0,001 – 0,01
Углеводороды C <sub>6+</sub> высшие		0,001 – 1,5
Диоксид углерода		0,005 – 15,0
Гелий		0,001 – 2,0
Водород		0,001 – 1,0
Кислород + аргон*		0,005 – 2,0
Азот		0,005 – 30
Сероводород (H <sub>2</sub> S)		0,001 – 35
Карбонилсульфид (COS)		0,001 – 0,1
Дисульфид углерода (CS <sub>2</sub> )		0,001 – 0,05
Метилмеркаптан CH <sub>3</sub> SH)		0,001 – 0,05
Этилмеркаптан (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH)		0,001 – 0,05
Диметилсульфид (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S)		0,001 – 0,05
<i>изо</i> -пропилмеркаптан ( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SH)		0,001 – 0,05
<i>n</i> -пропилмеркаптан (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SH)		0,001 – 0,05
Метилэтилсульфид (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> S)		0,001 – 0,05
2-метил-2-пропилмеркаптан ( <i>tret</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SH)		0,001 – 0,05
2-метил-1-пропилмеркаптан ( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SH)		0,001 – 0,05
1-метил-1-пропилмеркаптан ( <i>sec</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SH)		0,001 – 0,05
<i>n</i> -бутилмеркаптан (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SH)		0,001 – 0,05
Диэтилсульфид (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S)		0,001 – 0,05
Диметилдисульфид (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub> )		0,001 – 0,05
Тетрагидротиофен (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S)		0,001 – 0,05
2-этилтиофен (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S)		0,001 – 0,05
2,5-диметилтиофен (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S)		0,001 – 0,05
Метилэтилдисульфид (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> S <sub>2</sub> )		0,001 – 0,05
Диэтилдисульфид (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S <sub>2</sub> )		0,001 – 0,05
Метанол	прямым методом	0,002 – 0,05
	с поглощением водой	0,001 – 0,05
* Присутствие в пробе кислорода возможно в случае попадание воздуха в пробу газа сепарации. На хроматографах стандартной комплектации кислород и аргон регистрируются суммарным пиком. Поскольку кислород является нормируемым компонентом с точки зрения безопасности, суммарный пик кислорода и аргона рассматривается как кислород и далее по тексту используется термин «кислород»		



1.2 Методика предназначена для применения в аналитических (испытательных) лабораториях и узлах измерений количества газа нефти и газодобывающих, газоперерабатывающих предприятий и организаций, контролирующих физико-химические свойства газа сепарации для целей учета и анализа показателей разработки месторождений, планирования добычи и переработки углеводородного сырья.

## 2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.315–97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

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

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

ГОСТ 1770–74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2405–88. Манометры, вакуумметры, мановакуумметры. Общие технические условия

## ГОСТ Р

(проект, первая редакция)

ГОСТ 6709–72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 6995–77 Реактивы. Метанол-яд. Технические условия

ГОСТ 9293–74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 9805–84 Спирт изопропиловый. Технические условия

ГОСТ 13045–81 Ротаметры. Общие технические условия

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

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

ГОСТ 17567–81 Хроматография газовая. Термины и определения

ГОСТ 20060–83 Газы горючие природные. Методы определения содержания водяных паров и точки росы влаги

ГОСТ 25336–82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

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

ГОСТ 29227–91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 31370–2008 Газ природный. Руководство по отбору проб

ГОСТ 31371.1–2008 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 1. Руководство по проведению анализа

ГОСТ 31371.2–2008 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 2. Характеристики измерительной системы и статистические оценки данных

ГОСТ Р 51673–2000 Водород газообразный чистый. Технические условия

ГОСТ Р 53228–2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1.

Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ Р \_\_\_\_\_.2–2017 Газоконденсатная смесь. Часть 2. Конденсат газовый нестабильный. Определение компонентно-фракционного состава методом газовой хроматографии с предварительным разгазированием пробы

ГОСТ Р \_\_\_\_\_.3–2017 Газоконденсатная смесь. Часть 3. Конденсат газовый нестабильный. Определение компонентно-фракционного состава методом газовой хроматографии без предварительного разгазирования пробы (почему не включён в раздел)

ГОСТ Р \_\_\_\_\_.4–2017 Газоконденсатная смесь. Часть 4. Расчет компонентно-фракционного состава

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

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

ГОСТ Р ИСО 14001–2015 Системы экологического менеджмента. Требования и руководство по применению

**П р и м е ч а н и е** – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования – на официальном сайте национального органа Российской Федерации по стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячно издаваемого информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана

датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

### 3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины в соответствии с ГОСТ 17567, ГОСТ 31370, ГОСТ 31371.1, ГОСТ Р ИСО 5725-1, а также следующие термины с соответствующими определениями и сокращениями:

**3.1 газоконденсатная смесь;** ГКС: Природная ископаемая газожидкостная смесь, добываемая из газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений или залежей, содержащая природный газ, газовый конденсат и неуглеводородные компоненты.  
[ГОСТ Р 53521-2009, пункт 1]

**3.2 газ сепарации:** Газообразная смесь, получаемая при сепарации продукции газоконденсатной скважины.  
Примечание – Газ сепарации, прошедший промышленную подготовку, является осушенным горючим газом.  
[ГОСТ Р 54910 – 2012, пункт 15]

**3.3 компонентный состав газа сепарации:** Состав газа сепарации, отражающий содержание в нем индивидуальных компонентов (водород, кислород, гелий, азот, диоксид углерода, сероводород, серосодержащие соединения, метанол, углеводороды  $C_1-C_{10}$ ), выраженный в единицах массовой или молярной доли.

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

[ГОСТ Р 8.563–2009, пункт 3.1]

**3.5 показатель точности измерений:** Установленная характеристика точности любого результата измерений, полученного при соблюдении требований и правил данной методики измерений

[ГОСТ Р 8.563–2009, пункт 3.4]

**3.6 неопределенность:** Оценка, приписанная результату измерения, которая характеризует диапазон значений, внутри которого, как можно ожидать, лежит истинное значение.

**П р и м е ч а н и е** – В общем случае неопределенность измерений включает много составляющих. Некоторые из них могут быть оценены из статистического распределения результатов ряда измерений и охарактеризованы стандартным отклонением (среднеквадратическим отклонением – СКО). Оценки других составляющих могут основываться только на предыдущем опыте или другой информации.

[ГОСТ 31371.2–2008, пункт 3.2]

**3.7 государственный стандартный образец (СО); национальный СО; ГСО:** Стандартный образец, признанный национальным органом по стандартизации, метрологии и сертификации, применяемый во всех областях народного хозяйства страны, включая сферы распространения государственного метрологического контроля и надзора

[ГОСТ 8.315–97, пункт 3.4.2]

## 4 Обозначения и сокращения

4.1 В настоящем стандарте применены следующие обозначения:

### 4.1.1 Символы

- $x$  – молярная доля;
- $U$  – расширенная неопределенность;
- $C$  – массовая концентрация;
- $w$  – массовая доля;
- $M$  – молярная масса;
- $K$  – градуировочный коэффициент;
- $\tau$  – значение времени удерживания компонента;
- $\lambda$  – значение ширины пика компонента на половине высоты;
- $R_{1,2}$  – разрешающая способность хроматографической колонки;
- $\Delta_0$  – относительное отклонение;
- $S$  – площадь пика (сигнал детектора)
- $R$  – относительный размах;
- $R_K$  – относительный размах градуировочных коэффициентов;
- $r$  – значение абсолютного расхождения.

### 4.1.2 Нижние индексы

- $i$  – компонент пробы газа сепарации или градуировочной смеси;
- $o$  – относительное значение;
- ГС – газ сепарации;
- И – изопропиловый спирт;
- М – метанол;
- $j$  – номер градуировочного или рабочего раствора метанола.

### 4.1.3 Верхние индексы

гсо – значение для градуировочной смеси или для градуировочного раствора;

*min* – минимальное значение;

*max* – максимальное значение;

ср – среднеарифметическое значение;

пгр – первичный градуировочный раствор;

st – внутренний стандарт;

ргр – рабочий градуировочный раствор.

### 4.2 В настоящем стандарте приведены следующие сокращения:

ГСО – государственный стандартный образец;

ДТП – детектор по теплопроводности;

НЖФ – неподвижная жидкая фаза;

о.с.ч. – особой чистоты;

ПГР – первичный градуировочный раствор;

ПДК – предельно допустимая концентрация.

ПВД – пламенно-ионизационный детектор;

ППФД – пульсирующий пламенно-фотометрический детектор;

ПФД – пламенно-фотометрический детектор;

ХЛД – хемилюминесцентный детектор;

ЭХД – электрохимический детектор;

х.ч. – химически чистый;

ч.д.а. – чистый для анализа.

## 5 Требования к показателям точности

Значения абсолютной расширенной неопределенности результатов

измерений молярной доли  $U(x)$  приведены в таблице 2.

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

Наименование компонента		Диапазон молярной доли, %	Абсолютная расширенная неопределенность $U(x)$ при коэффициенте охвата $k=2$ , %
Азот, кислород, гелий, водород, диоксид углерода		0,001 – 0,005	$0,3 \cdot x$
		0,005 – 0,01	$0,1 \cdot x + 0,001$
		0,01 – 0,1	$0,145 \cdot x + 0,0006$
		0,1 – 1	$0,09 \cdot x + 0,006$
		1 – 10	$0,033 \cdot x + 0,07$
		10 – 30	$0,015 \cdot x + 0,25$
Углеводороды $C_1 - C_{10}$		0,001 – 0,005	$0,3 \cdot x$
		0,005 – 0,01	$0,1 \cdot x + 0,001$
		0,01 – 0,1	$0,145 \cdot x + 0,0006$
		0,1 – 1	$0,09 \cdot x + 0,006$
		1 – 15	$0,033 \cdot x + 0,07$
Углеводороды $C_{6+}$ высшие		0,005 – 1,5	$0,15 \cdot x + 0,0007$
Серосодержащие соединения и сероводород		0,001 – 0,01	$0,15 \cdot x + 0,00001$
		0,01 – 1	$0,08 \cdot x + 0,0007$
		1 – 10	$0,047 \cdot x + 0,033$
		10 – 35	$0,02 \cdot x + 0,3$
Метан	по анализу	40 – 99,97	$0,001 \cdot x + 0,37$
	по разности	40 – 99,97	$U(x_{CH_4}) = \sqrt{\sum U(x_i)^2}$
Метанол	прямым методом	0,002 – 0,01	$0,19 \cdot x + 0,0001$
		0,01 – 0,05	$0,15 \cdot x + 0,0005$
	с поглощением водой	0,001 – 0,050	$0,10 \cdot x + 0,0002$
Пр и м е ч а н и е – Указанная абсолютная расширенная неопределенность соответствует границам абсолютной погрешности результата измерений молярной доли компонента при доверительной вероятности $P = 0,95$			



## 6 Методы измерений

6.1 Измерение молярной доли компонентов газа сепарации выполняют газохроматографическим методом, основанным на разделении компонентов в газоадсорбционном и/или газожидкостном вариантах хроматографии, с последующей их идентификацией и количественном определении.

6.1 Для измерений молярной доли компонентов газа сепарации используют лабораторные и потоковые хроматографы.

В приложении А приведены рекомендации по комплектации хроматографических систем для обеспечения измерений молярной доли компонентов. Оптимальные условия хроматографического разделения устанавливаются в процессе внедрения методик для конкретных хроматографических систем и составов газа сепарации.

6.2 При определении компонентного состава газа сепарации проводят измерения молярной доли:

- неуглеводородных компонентов (азот, кислород, гелий, водород, диоксид углерода);
- углеводородов  $C_1$ – $C_{10}$  или  $C_1$ – $C_{6+}$ высшие;
- сероводорода и серосодержащих соединений;
- метанола.

Молярная доля метанола может быть измерена прямым вводом пробы в хроматограф из баллона-пробоотборника (прямой метод) или с предварительным его концентрированием из газа сепарации в дистиллированной воде (с поглощением водой).

Для целей расчета состава газоконденсатной смеси по *ГОСТ Р \_\_\_\_\_*.4 проводят измерение молярной доли всех углеводородов газа сепарации от метана до декана.

6.3 Градуировку хроматографов проводят методом абсолютной

градуировки с использованием стандартных образцов утвержденного типа.

Для изомеров гексана, гептана, октана, нонана и декана значения градуировочных коэффициентов принимают равными значениям, установленным для соответствующего *n*-алкана.

Градуировку хроматографа при измерении метанола с поглощением водой проводят методом внутреннего стандарта.

#### Примечания

1 При подтверждении стабильности рабочих характеристик хроматографа уполномоченным лицом может быть принято решение об изменении периодичности градуировки хроматографа и проведении ее в соответствии с планом внутрилабораторного контроля.

2 Стабильность рабочих характеристик хроматографа подтверждают на основании контрольных карт, построенных в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725-6 для градуировочного коэффициента определяемых компонентов.

6.4 Содержание водяных паров в составе газа сепарации определяют с помощью гигрометра конденсационного типа или по методике, аттестованной в установленном порядке. Содержание паров воды, выраженное в иных физических единицах, пересчитывают в значения, выраженное в единицах молярной доли ( $x_{H_2O}$ ), %, по формуле

$$x_{H_2O} = \frac{24,056 \cdot C_{H_2O}}{10 \cdot M_{H_2O} \cdot Z_{H_2O}} = 0,1403 \cdot C_{H_2O}, \quad (6.1)$$

где  $C_{H_2O}$  – измеренная массовая концентрация паров воды при стандартных условиях (20 °С и 101,325 кПа), г/м<sup>3</sup>.

Примечание – В том случае, если с помощью гигрометра конденсационного определена температура точки росы по влаге, пересчет содержания водяных паров в значения массовой концентрации проводят с использованием рекомендаций, приведенных в ГОСТ 20060.

6.5 Молярную долю метана измеряют прямым методом (далее – метан по анализу) или определяют по разности между 100 % и суммой измеренных молярных долей всех компонентов (далее – метан по разности).

6.6 При определении метана по анализу проводят нормализацию измеренных значений молярной доли компонентов. Нормализацию допускается проводить при условии, если сумма измеренных значений молярной доли компонентов отличается от 100 не более чем на 5 %.

6.7 Состав газа сепарации в единицах массовой доли ( $w_i$ ) устанавливают вычислением, исходя из значений измеренных молярных долей компонентов и их молярных масс в соответствии с формулой

$$w_i = \frac{x_i \cdot M_i}{\sum x_i \cdot M_i} \cdot 100, \quad (6.2)$$

где  $M_i$  – молярная масса индивидуального  $i$ -го компонента, установленная в соответствии с ГОСТ Р \_\_\_\_\_.2, г/моль;

$x_i$  – молярная доля  $i$ -го компонента газа сепарации, %.

Молярная масса компонента  $C_{6+\text{высшие}}$  вычисляется по формуле

$$M_{C_{6+B}} = \sum \frac{x_n}{100} \cdot M_n, \quad (6.3)$$

где  $x_n$  – молярная доля индивидуального углеводорода от  $C_6$  до  $C_{10}$ , %;

$M_n$  – молярная масса индивидуального углеводорода от  $C_6$  до  $C_{10}$ , установленная в соответствии с ГОСТ Р \_\_\_\_\_.2, г/моль.

Допускается для технологических расчетов молярную массу компонента  $C_{6+\text{высшие}}$  принимать как условно-постоянную на определённый промежуток времени для данного источника газа сепарации.

## **7 Требования безопасности, охраны окружающей среды**

7.1 К работе с газом сепарации приступают после обучения правилам безопасности и проверки знаний в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

7.2 К работе на хроматографе приступают после ознакомления с мерами безопасности, изложенными в соответствующих разделах руководства по эксплуатации применяемого хроматографа, а к обслуживанию потоковых хроматографов еще и после аттестации в области общих требований промышленной безопасности [1].

7.3 По токсикологической характеристике согласно ГОСТ 12.1.007 углеводороды, входящие в состав газа сепарации, относят к веществам класса опасности 4, серосодержащие компоненты – к веществам классов опасности 2 и 3, метанол – к токсичным веществам класса опасности 3.

7.4 ПДК паров углеводородов в воздухе рабочей зоны установлены в ГОСТ 12.1.005 и гигиенических нормативах ГН 2.2.5.1313-03 [2].

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

7.6 При проведении работ с газом сепарации должны выполняться общие требования охраны окружающей среды по ГОСТ Р ИСО 14001.

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

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

7.9 Общие правила по обеспечению взрыво- и пожаробезопасности, меры предупреждения и средства защиты работающих от воздействия газа сепарации, требования к личной гигиене, оборудованию и помещениям регламентируется системой стандартов безопасности труда, утвержденных в

организации в установленном порядке.

## **8 Требования к квалификации персонала**

8.1 К выполнению измерений и обработке результатов допускаются лица, имеющие квалификацию лаборанта химического анализа не ниже четвертого разряда, опыт работы с газами, находящимися в баллонах под давлением, прошедшие инструктаж и проверку знаний по охране труда, инструктаж по безопасности и проверку знаний производственных инструкций по профессии, владеющие техникой газохроматографического анализа и процедурами обработки результатов, изучившие руководство по эксплуатации применяемого оборудования и настоящий стандарт.

8.2 Обслуживание потоковых хроматографов, а также ремонт и наладку средств измерений осуществляют специалисты, имеющие квалификацию в соответствии с требованиями эксплуатационной документации на оборудование.

## **9 Общие требования к условиям измерений**

9.1 При выполнении хроматографических измерений должны соблюдаться следующие условия:

- температура окружающего воздуха  $(295 \pm 5)$  К;
- относительная влажность воздуха от 30 % до 80 %;
- атмосферное давление от 90,6 до 106,7 кПа;
- напряжение питания переменного тока  $(220 \pm 22)$  В;
- частота переменного тока  $(50 \pm 1)$  Гц.

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

9.3 Применяемые основные и вспомогательные средства измерений должны соответствовать требованиям Федерального закона №102-ФЗ [6]. Стандартные образцы и химические реактивы должны иметь действующие паспорта качества

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

9.5 Вспомогательные средства измерений применяют в соответствии с требованиями руководств по эксплуатации и безопасности их применения.

9.6 Соотношение регистрируемого сигнала детектора (высота пика) индивидуального компонента и сигнала шума нулевой (базовой) линии на участке хроматограммы, соответствующем времени выхода компонента, должно быть не менее 10.

9.7 С целью обеспечения надежного измерения молярной доли индивидуально определяемых компонентов газа сепарации устанавливают норматив на приемлемое разрешение для двух соседних пиков.

Разрешение двух соседних пиков рассчитывают по формуле

$$R_{1,2} = \frac{2 \cdot (\tau_2 - \tau_1)}{1,699(\lambda_2 + \lambda_1)} \quad (9.1)$$

где  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – значения времени удерживания для компонентов 1 и 2 соответственно, с;

$\lambda_1$  и  $\lambda_2$  – значения ширины пиков компонентов 1 и 2 на половине высоты, с.

Значение норматива на приемлемое разрешение для двух соседних пиков устанавливают при внедрении методики измерений в лаборатории.

Соблюдение установленного норматива на приемлемое разрешение контролируют в соответствии с планом внутрилабораторного контроля.

В случае отклонения разрешения двух соседних пиков от

установленного норматива проводят регенерацию (или замену) хроматографической колонки.

#### Примечания

1 При необходимости (например, при замене хроматографической колонки, изменении условий хроматографического разделения и др.) норматив на приемлемое разрешение может быть скорректирован. Новое значение норматива фиксируется протоколом внутрилабораторного контроля.

2 Общим требованием при установлении норматива на приемлемое разрешение двух соседних пиков принимается разрешение, при котором высота точки пересечения двух пиков не превышает  $1/3$  высоты меньшего из них.

Пары индивидуальных компонентов для установления значения норматива на приемлемое разрешение выбирают в зависимости от типа хроматографической системы, условий проведения измерений и решаемой аналитической задачи. В качестве парных компонентов рекомендуется использовать: водород – гелий, азот – метан, метан – диоксид углерода, диоксид углерода – этан, пропан – *изо*-бутан, изобутан – *н*-бутан, метилмеркаптан – этилмеркаптан, *изо*-пропилмеркаптан – *н*-пропилмеркаптан.

## 10 Отбор проб

Отбор проб газа сепарации проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 31370.

## 11 Подготовка к выполнению измерений

### **11.1 Общие положения**

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

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

### **11.2 Монтаж и подготовка аппаратуры**

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

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

С целью предохранения поверхностей крана-дозатора от повреждений на линии подачи газов должен устанавливаться фильтр для улавливания механических примесей.

### **11.3 Установка хроматографических колонок**

Хроматографические колонки могут входить в комплект поставки и устанавливаться в хроматограф в организации-изготовителе. Установку или замену хроматографических колонок в лаборатории проводит сервисный



инженер или специалист пользователя в соответствии с указаниями, приведенными в руководстве по эксплуатации хроматографа.

#### **11.4 Кондиционирование и регенерация хроматографических колонок**

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

11.4.2 Регенерацию колонки в процессе эксплуатации проводят:

- при запуске прибора в эксплуатацию;
- превышении значения уровня шума нулевой линии, приведенного в методике поверки;
- при ухудшении разделительных характеристик хроматографической колонки, при котором приемлемое разрешение двух соседних пиков выходит за установленные нормативы.

#### **11.5 Настройка хроматографа**

11.5.1 Первичная настройка хроматографического оборудования проводится в организации-изготовителе.

11.5.2 Настройка рабочего режима хроматографического оборудования в лаборатории или на месте установки потокового прибора проводится сервисным инженером поставщика оборудования или оператором самостоятельно согласно эксплуатационной документации на хроматографическое оборудование.

### **12 Определение азота, кислорода, гелия, водорода,**

## **диоксида углерода, углеводородов, сероводорода и метанола в газе сепарации**

### **12.1 Общие положения**

12.1.1 Хроматографическое определение молярной доли азота, кислорода, гелия и водорода в газе сепарации проводят на колонке с молекулярными ситами (насадочные, микро-насадочные, капиллярные колонки) с детектированием на ДТП. При измерении молярной доли азота и кислорода в качестве газа-носителя используется гелий, при измерении молярной доли гелия и водорода – аргон.

12.1.2 Молярную долю углеводородов от  $C_1$  до  $C_{10}$ , диоксида углерода и сероводорода (с молярной долей более 0,10 %) в газе сепарации определяют на хроматографической колонке с полимерным сорбентом (насадочные, микро-насадочные, капиллярные) с использованием гелия в качестве газа-носителя.

Детектирование диоксида углерода и сероводорода выполняется на ДТП. Детектирование углеводородов осуществляется в зависимости от их содержания с использованием следующих детекторов:

- углеводороды с молярной долей менее 0,1 % – ПИД;
- углеводороды с молярной долей более 1,0 % – ДТП;
- углеводороды с молярной долей от 0,1 до 1,0 % – ПИД или ДТП.

Углеводороды от  $C_1$  до  $C_5$  на лабораторном и потоковом хроматографах определяются индивидуально для каждого компонента. Все более тяжелые компоненты на потоковом хроматографе определяются в виде одного суммарного компонента  $C_{6+высшие}$  с использованием обратной продувки. На лабораторном хроматографе углеводороды от  $C_6$  до  $C_{10}$  в зависимости от

решаемой задачи могут определяться индивидуально или в виде суммарного компонента  $C_{6+высшие}$  с использованием обратной продувки.

12.1.3 Хроматографическое определение молярной доли метанола проводят на капиллярной хроматографической колонке с использованием гелия в качестве газа-носителя, с детектированием на ПИД. Определение метанола может быть совмещено с определением углеводов.

## **12.2 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам**

### 12.2.1 Основные средства измерений и материалы

Хроматографы газовые лабораторные или потоковые, оснащенные:

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

б) хроматографическими колонками (насадочными, микронасадочными или капиллярными), изготовленными из инертного по отношению к компонентам газа сепарации материала и заполненными сорбентом, обеспечивающим удовлетворительное разделение конкретных компонентов пробы газа сепарации при условиях проведения анализа.

в) комплектом детекторов, состоящим из двух или более ДТП и ПИД, обеспечивающих предел обнаружения молярной доли компонентов:

- по кислороду, азоту и диоксиду углерода – не более 0,0010%,
- по углеводам: не более 0,00005% – для ПИД, не более 0,0005% – для ДТП,
- по гелию и водороду – не более 0,0005%,
- по сероводороду (для ДТП) – не более 0,0010 %;

г) одним или более термостатом, обеспечивающим поддержание

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

д) дозирующим устройством, обеспечивающим ввод пробы газа. Объем дозируемой пробы выбирают в зависимости от конкретной комплектации хроматографа (комплект детекторов, тип применяемых хроматографических колонок и прочее) и содержания компонентов в пробе газа сепарации; количество дозирующих устройств может быть более одного. Для потоковых хроматографов использование автоматического дозирующего устройства является обязательным, для лабораторных хроматографов – предпочтительным;

е) при необходимости, краном обратной продувки для обеспечения измерений молярной доли тяжелых углеводородов в виде суммарного компонента  $C_{6+}$ высшие.

### 12.2.2 Средства градуировки

Средствами градуировки являются стандартные образцы состава газа сепарации с метрологическими характеристиками, приведенными в таблицах Б.1 и Б.2 приложения Б (далее – градуировочная смесь), например, ГСО 10540-1-2014, ГСО 10089-2012.

### 12.2.3 Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы

12.2.3.1 Для лабораторных хроматографов применяются следующие вспомогательные средства измерений, устройства, материалы:

а) баллоны-пробоотборники переносные или стационарные пробоотборные системы в соответствии с ГОСТ 31370;

б) вентиль тонкой регулировки расхода газа, например, натекатель Н-

12 по ТУ 3742-004-53373468-2006<sup>1)</sup>;

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

г) барометр-анероид с диапазоном измерений от 79,5 до 106,5 кПа и ценой деления 0,1 кПа, например, барометр-анероид БАММ-1 по ТУ 25-11.1513-79<sup>2)</sup>;

д) редуктор баллонный, например, типа БКО-25-2 или БКО-50-2 по ГОСТ 13861;

е) гигрометр (психрометр) с диапазоном измерений относительной влажности от 30 % до 90 %, пределом допускаемой абсолютной погрешности не более  $\pm 5$  °С;

ж) фильтр тонкой очистки от механических примесей, например, по ТУ 5.884.070<sup>3)</sup>;

з) манометр с верхним пределом диапазона измерений 100 кгс/см<sup>2</sup>, кл. 1,5 по ГОСТ 2405;

и) гелий газообразный с массовой долей основного компонента не менее 99,995 %, например, гелий марки А по ТУ 0271-135-31323949-05<sup>4)</sup>;

к) водород газообразный первого или высшего сорта по ГОСТ Р 51673;

л) воздух сжатый класса 0 по ГОСТ 17433;

м) аргон газообразный с объемной долей основного компонента не менее 99,998 %, например, аргон газообразный высокой чистоты ТУ 6-21-12-94<sup>5)</sup>.

12.2.3.2 Для потоковых хроматографов применяются вспомогательные

---

<sup>1)</sup> ТУ 3742-004-53373468-2006 «Натекатель Н-12. Технические условия».

<sup>2)</sup> ТУ 25-11.1513-79 «Барометр-анероид метеорологический БАММ-1».

<sup>3)</sup> ТУ 5.884.070 «Фильтры»

<sup>4)</sup> ТУ 0271-135-31323949-05 «Гелий газообразный (сжатый)».

<sup>5)</sup> ТУ 6-21-12-94 «Аргон высокой чистоты».

средства измерений, устройства и материалы в соответствии с а–д, и–м)

12.1.3.1, а также следующие:

- а) система непрерывного отбора проб;
- б) система подготовки проб, обеспечивающая очистку пробы газа от механических частиц и капельной жидкости;
- в) регулятор давления;
- г) обогреваемая линия подачи проб;
- д) байпасная линия подачи пробы.

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

### 12.3 Условия хроматографического разделения компонентов

12.3.1 Пример задания условий хроматографического разделения гелия, водорода, кислорода, азота, диоксида углерода, сероводорода, метанола и углеводородов  $C_1$ - $C_{10}$ , реализуемых на лабораторном хроматографе, приведен в таблице 3.

Т а б л и ц а 3 – Пример условий хроматографического разделения компонентов газа сепарации на лабораторном хроматографе

Параметр	Значение			
	He, H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub> OH, C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>
Определяемые компоненты	He, H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub> OH, C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>
Тип хроматографической колонки	насадочная	насадочная	насадочная	капиллярная, HP PLOT Q
Длина колонки, м	3,0	2,0	2,0	30
Внутренний диаметр колонки, мм	2,0	3,0	2,0	0,53

Окончание таблицы 3

Параметр	Значение			
	NaX	NaX	HayeSep R	–
Адсорбент	NaX	NaX	HayeSep R	–
Фракция, меш	60/80	60/80	80/100	–
Толщина пленки неподвижной фазы, мкм	–	–	–	40
Температурный режим термостата колонок	изотермический	изотермический	программируемый	изотермический
Рабочая температура термостата колонок, °С	60	60	–	120
Начальная температура термостата колонок (время выдержки, мин), °С	–	–	40 (3)	40 (9)
Скорость увеличения температуры термостата колонок, °С/мин	–	–	10	–
Конечная температура термостата колонок (время выдержки, мин), °С	–	–	230 (5)	–
Тип детектора	ДТП	ДТП	ДТП, ПИД	ПИД
Рабочая температура детектора, °С	120	120	250	180
Температура крандозатора, °С	80	80	100	
Газ-носитель	аргон	аргон, гелий	гелий	гелий
Расход газа-носителя, см <sup>3</sup> /мин	15	15	20	100
Расход водорода, см <sup>3</sup> /мин	–	–	–	20
Расход воздуха, см <sup>3</sup> /мин	–	–	–	200
Деление потока	–	–	–	1 : 2
Объем пробы, см <sup>3</sup>	1,0	1,0	1,0	1,0

12.3.2 Типовые хроматограммы газа сепарации, полученные на лабораторном хроматографе при указанных условиях, представлены на рисунках В.1– В.3 приложения В.

12.3.3 Пример задания условий хроматографического разделения

гелия, водорода, кислорода, азота, диоксида углерода, сероводорода, метанола и углеводородов  $C_1$ - $C_{6+}$ высшие, реализуемых на потоковом хроматографе, приведен в таблице 4.

Т а б л и ц а 4 – Пример условий хроматографического разделения компонентов газа сепарации на потоковом хроматографе

Параметр	Значение	
	Определяемые компоненты	$O_2 + N_2, CO_2,$ $C_1, C_2$
Тип хроматографической колонки	микро-насадочная	микро-насадочная
Длина колонки, м	2,8	4,2
Внутренний диаметр колонки, мм	1,0	1,0
Адсорбент, НЖФ	Porapak N	Е-301 на Chromosorb P NAW
Температурный режим термостата колонок	изотермический	изотермический
Рабочая температура термостата колонок, °С	90	90
Тип детектора	ДТП	ДТП
Газ-носитель	гелий	гелий
Расход газа-носителя, см <sup>3</sup> /мин	5	15
Объем пробы, см <sup>3</sup>	0,08	0,1

12.3.4 Типовые хроматограммы газа сепарации, полученные на потоковом хроматографе при указанных условиях, представлены на рисунках В.4 – В.5 приложения В.

## 12.4 Градуировка хроматографа

12.4.1 Градуировку хроматографа проводят методом абсолютной градуировки в одной точке.

Градуировку лабораторного хроматографа проводят вручную



непосредственно перед проведением измерений, потокового хроматографа – автоматически с использованием программного обеспечения.

12.4.2 Для градуировки используют стандартные образцы состава газовых смесей по 12.2.2 (далее по тексту – градуировочная смесь).

Допускаемое отличие значений молярной доли компонентов в градуировочной и анализируемой смесях должны соответствовать требованиям, приведенным в таблице 5.

Т а б л и ц а 5 – Допускаемые относительные отклонения значений молярной доли компонентов в анализируемой пробе газа сепарации от значений молярной доли в градуировочной смеси

Диапазон молярной доли компонента в анализируемой пробе, %	Допускаемое относительное отклонение ( $\Delta_0$ ) значения молярной доли компонента в градуировочной смеси от его значения в анализируемой пробе газа сепарации, не более, %
св. 0,001 до 0,100 включ.	$\pm 100$
св. 0,1 до 1,0 включ.	$\pm 80$
св. 1 до 10 включ.	$\pm 50$
св. 10 до 30 включ.	$\pm 20$
св. 40 до 100 включ.	$\pm 10$
<p>П р и м е ч а н и е – Относительное отклонение (<math>\Delta_0</math>) вычисляют по формуле</p> $\Delta_0 = \frac{ x_i^{\text{ГСО}} - x_i }{x_i^{\text{ГСО}}} \cdot 100,$ <p>где <math>x_i^{\text{ГСО}}</math> – молярная доля <math>i</math>-го компонента в градуировочной смеси, указанная в паспорте на ГСО, %;</p> <p><math>x_i</math> – молярная доля <math>i</math>-го компонента в анализируемой пробе, %.</p>	

12.4.3 При проведении градуировки устанавливают выбранные условия хроматографических измерений.

12.4.4 Для ввода пробы баллон с градуировочной смесью через вентиль тонкой регулировки присоединяют к крану-дозатору хроматографа. Расстояние от вентиля тонкой регулировки до крана-дозатора должно быть минимально возможным.

12.4.5 Продувают петли крана-дозатора и подводящие линии градуировочной смесью, при этом объем продуваемого газа должен быть не менее 20-кратного общего объема дозирующих петель крана-дозатора и подводящих трубок.

Продувку потокового хроматографа проводят при установке или замене баллона с градуировочной смесью в ручном режиме в течение не менее пяти минут с расходом градуировочной смеси около 100 см<sup>3</sup>/мин.

Примечание – Недостаточная продувка приводит к эффектам памяти от предыдущих проб и разбавлению пробы воздухом.

12.4.6 После завершения продувки перекрывают поток градуировочной смеси, выжидают 1–2 с для выравнивания давления пробы с давлением окружающей среды и переключают дозирующее устройство для ввода пробы в хроматограф.

Ввод градуировочной смеси в хроматограф проводят вручную или с использованием автоматического дозирующего устройства.

12.4.7 Для вычисления значений градуировочных коэффициентов ( $K_i$ ) используют формулу

$$K_i = \frac{x_i^{\text{ГСО}}}{S_i^{\text{ГСО}}}, \quad (12.1)$$

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

$S_i^{\text{ГСО}}$  – значение площади пика  $i$ -го компонента в градуировочной смеси, полученная при первом, втором и третьем ее вводе, единицы счета.

12.4.8 Проверку приемлемости значений градуировочных коэффициентов проводят по значению относительного размаха ( $R_{K_i}$ ), вычисляемого по формуле

$$R_{K_i} = \frac{K_i^{\text{max}} - K_i^{\text{min}}}{K_i^{\text{cp}}} \cdot 100, \quad (12.2)$$

где  $K_i^{max}$ ,  $K_i^{min}$ ,  $K_i^{cp}$  – максимальное, минимальное и среднеарифметическое значения градуировочных коэффициентов для  $i$ -го компонента.

Результат градуировки хроматографа считают приемлемыми, если значения относительные размаха ( $R_{K_i}$ ) полученных значений градуировочных коэффициентов ( $K_i$ ) не превышают пределов допускаемых значений ( $R'_{K_i}$ ), вычисляемых для каждого  $i$ -го компонента по формуле

$$R'_{K_i} = 0,75 \cdot U_{oi} \quad (12.3)$$

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

Значение относительной расширенной неопределенности  $U_o(x_i)$  вычисляют по формуле

$$U_o(x_i) = \frac{U(x_i)}{x_i} \cdot 100, \quad (12.4)$$

где  $U(x_i)$  – абсолютная расширенная неопределенность результата измерений молярной доли  $i$ -го компонента градуировочной смеси, рассчитанная по формуле таблицы 2, %.

$x_i$  – молярная доля  $i$ -го компонента в анализируемой градуировочной смеси, %.

12.4.9 За результат определения градуировочного коэффициента ( $K_i$ ) принимают среднеарифметическое значение из трех последовательно полученных значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости (12.2) и (12.3).

Значения градуировочных коэффициентов для изомеров углеводородных компонентов газа сепарации, отсутствующих в градуировочной смеси, принимают равными значениям градуировочных коэффициентов, установленным для углеводородов нормального строения с аналогичным числом атомов углерода.

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

Если в серии из пяти измерений не получено удовлетворяющее нормативам значение градуировочного коэффициента, следует приостановить измерения, устранить причины получения отрицательных результатов, вновь провести градуировку хроматографа.

## **12.5 Выполнение измерений**

12.5.1 К выполнению измерений молярной доли компонентов в анализируемой пробе газа сепарации приступают после получения положительных результатов градуировки хроматографа.

12.5.2 Анализ проводят в условиях, аналогичных условиям проведения градуировки.

12.5.3 Присоединение баллона–пробоотборника к лабораторному хроматографу производят аналогично 12.4.4.

Продувают петли крана-дозатора и подводные линии (12.4.5).

После продувки перекрывают поток анализируемого газа сепарации на 1–2 с и переключают дозирующее устройство для ввода пробы в хроматограф.

12.5.4 Ввод пробы газа сепарации в потоковый хроматограф осуществляется автоматически с использованием программного обеспечения.

12.5.5 Определение значений молярной доли компонентов газа сепарации на лабораторном хроматографе проводят дважды, на потоковом – согласно заданному алгоритму работы хроматографа.

12.5.6 Идентифицируют компоненты газа сепарации путем сравнения с хроматограммой, полученной при анализе градуировочной смеси.

12.5.7 После завершения регистрации двух хроматограмм на лабораторном хроматографе и их идентификации, вычисляют измеренные значения молярной доли компонентов газа сепарации ( $x_i$ ) автоматически с использованием программного обеспечения в соответствии с формулой

$$x_i = K_i \cdot S_i, \quad (12.5)$$

где  $x_i$  – молярная доля  $i$ -го компонента в анализируемой пробе газа сепарации, %.

$K_i$  – значение градуировочного коэффициента для  $i$ -го компонента газа сепарации;

$S_i$  – значение площади пика для  $i$ -го компонента пробы газа сепарации, единицы счета.

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

$$r_i = (x_i^{max} - x_i^{min}), \quad (12.6)$$

где  $x_i^{max}, x_i^{min}$  – максимальное и минимальное значения молярной доли анализируемого  $i$ -го компонента, полученные при двух измерениях, %.

Результаты считают приемлемыми, если значение абсолютного расхождения ( $r_i$ ) не превышает пределов допусаемых значений ( $r_i'$ ),

вычисляемых по формуле

$$r_i' = 1,4 \cdot U(x_i), \quad (12.7)$$

где  $U(x_i)$  – абсолютная расширенная неопределенность результата измерений молярной доли  $i$ -го компонента газа сепарации, рассчитанная по формуле таблицы 2, %.

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

Если при проведении пяти измерений не получены удовлетворительные результаты, то измерения прекращают. Пробу признают нестабильной и бракуют.

12.5.9 За результат измерений молярной доли  $i$ -го компонента в анализируемой пробе газа сепарации на лабораторных хроматографах принимают среднеарифметическое значение из двух последовательно полученных значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости по формулам (12.6) и (12.7), и рассматривают его как ненормализованное ( $x_i^*$ ).

В том случае, если совокупность последовательно полученных значений молярной доли  $i$ -го компонента не имеет вид монотонно убывающего или возрастающего ряда значений, допускается за результат измерений принимать среднеарифметическое из пяти текущих значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости по формулам (12.6) и (12.7), и рассматривать его как ненормализованное ( $x_i^*$ ).

За результат измерений молярной доли компонента в анализируемой пробе газа сепарации на потоковом хроматографе принимают единичное значение.

## **13 Определение серосодержащих соединений в газе сепарации**

### **13.1 Общие положения**

Хроматографическое определение молярной доли сероводорода (с молярной долей менее 0,10 %) и индивидуальных серосодержащих соединений (карбонилсульфид, дисульфид углерода, метилмеркаптан, этилмеркаптан, диметилсульфид, *изо*-пропилмеркаптан, *n*-пропилмеркаптан, метилэтилсульфид, 2-метил-2-пропилмеркаптан, 2-метил-1-пропилмеркаптан, 1-метил-1-пропилмеркаптан, *n*-бутилмеркаптан, диэтилсульфид, диметилдисульфид, тетрагидротиофен, 2-этилтиофен, 2,5-диметилтиофен, метилэтилдисульфид, диэтилдисульфид) в газе сепарации проводят на капиллярной колонке с сероселективным детектором. В качестве газаносителя применяют гелий.

### **13.2 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам**

#### **13.2.1 Основные средства измерений и материалы**

Хроматографы газовые лабораторные или потоковые, оснащенные в соответствии с а), б), г), д) 12.2.1, а также детекторами, обеспечивающими необходимую чувствительность к серосодержащим компонентам, например, ПФД, ППФД, ХЛД, ЭХД с пределом обнаружения по сере не более 0,0001 %.

#### **13.2.2 Средства градуировки**

Средствами градуировки являются стандартные образцы состава серосодержащих соединений с метрологическими характеристиками,

приведенными в таблице Б.3 приложения Б (далее – градуировочная смесь), например, ГСО 10537-2014 (СС-ММ-1).

Примечание – Номенклатура серосодержащих соединений в градуировочной смеси должна соответствовать номенклатуре серосодержащих соединений, подлежащих контролю в анализируемой пробе газа сепарации.

### 13.2.3 Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы

13.2.3.1 Для лабораторных хроматографов применяются следующие вспомогательные средства измерений, устройства, материалы:

а) баллоны-пробоотборники переносные или стационарные пробоотборные системы в соответствии с ГОСТ 31370;

б) вентиль тонкой регулировки расхода газа, например, натекатель Н-12 по ТУ 3742-004-53373468-2006<sup>1)</sup>;

в) редуктор баллонный, например, типа БКО-25-2 или БКО-50-2 по ГОСТ 13861;

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

д) барометр-анероид с диапазоном измерений от 79,5 до 106,5 кПа и ценой деления 0,1 кПа, например, барометр-анероид БАММ-1 по ТУ 25-11.1513-79<sup>2)</sup>;

е) фильтр тонкой очистки от механических примесей, например, по ТУ 5.884.070<sup>3)</sup>;

ж) манометр с верхним пределом диапазона измерений 100 кгс/см<sup>2</sup>, кл. 1,5 по ГОСТ 2405;

з) гигрометр (психрометр) с диапазоном измерений относительной влажности от 30 % до 90 %, пределом допускаемой абсолютной погрешности

---

<sup>1)</sup> ТУ 3742-004-53373468-2006 «Натекатель Н-12. Технические условия».

<sup>2)</sup> ТУ 25-11.1513-79 «Барометр-анероид метеорологический БАММ-1».

<sup>3)</sup> ТУ 5.884.070 «Фильтры»



не более  $\pm 5$  °С;

и) гелий газообразный с массовой долей основного компонента не менее 99,995 %, например, гелий марки А по ТУ 0271-135-31323949-05<sup>1)</sup>;

к) водород газообразный первого или высшего сорта по ГОСТ Р 51673;

л) азот газообразный о.с.ч. по ГОСТ 9293.

13.2.3.2 Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы для потоковых хроматографов в соответствии с а–д, и–л) 13.2.3.1, а также следующие:

а) система непрерывного отбора проб;

б) система подготовки проб, обеспечивающая очистку пробы газа от механических частиц и капельной жидкости;

в) регулятор давления;

г) обогреваемая линия подачи проб;

д) байпасная линия подачи пробы.

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

**П р и м е ч а н и е** – Все газовые линии, а также все части основного и вспомогательного оборудования, контактирующие с газом сепарации, должны быть изготовлены из материала, инертного по отношению к серосодержащим соединениям и не приводящего к изменению состава проб газа сепарации.

### 13.3 Условия хроматографического разделения компонентов

---

<sup>1)</sup> ТУ 0271-135-31323949-05 «Гелий газообразный (сжатый)».

13.3.1 Пример задания условий хроматографического разделения серосодержащих соединений и сероводорода в газе сепарации, реализуемый на лабораторном хроматографе:

- тип колонки ..... капиллярная PLOT,  
GS-Gas-Pro
- материал колонки ..... кварцевое стекло
- внутренний диаметр, мм ..... 0,32
- длина колонки, м ..... 30
- температурный режим ..... программируемый
- начальная температура термостата колонки  
(время выдержки, мин), °С ..... 60 (2)
- скорость нагрева термостата колонки, °С/мин 15–20
- конечная температура термостата колонки  
(время выдержки, мин), °С ..... 240 (10)
- рабочая температура детектора, °С ..... 250
- температура испарительной камеры, °С..... 120
- газ-носитель ..... гелий
- тип детектора ..... ПФД
- объемный расход газа-носителя, см<sup>3</sup>/мин ..... 2–5
- расход водорода, см<sup>3</sup>/мин ..... 120
- расход воздуха, см<sup>3</sup>/мин ..... 50
- деление потока ..... 1:2
- объем пробы, см<sup>3</sup> ..... 0,025–0,7

13.3.2 Типовая хроматограмма газа сепарации, полученная на лабораторном хроматографе при указанных условиях, представлена на рисунке В.6 приложения В.

13.3.3 Пример задания условий хроматографического разделения серосодержащих соединений и сероводорода, реализуемый на потоковом хроматографе:

- тип колонки ..... капиллярная, МХТ-1
- адсорбент ..... полидиметилсилоксан
- фракция, меш ..... 7
- внутренний диаметр, мм ..... 0,53
- длина колонки, м ..... 60
- температурный режим термостата колонок изотермический
- рабочая температура термостата колонок, °С 45
- газ-носитель ..... воздух
- объемный расход газа-носителя, см<sup>3</sup>/мин ... 18
- тип детектора ..... ЭХД
- объем пробы, см<sup>3</sup> ..... 0,7

13.3.4 Типовая хроматограмма газа сепарации, полученные на потоковом хроматографе при указанных условиях, представлены на рисунке В.7 приложения В.

## 13.4 Градуировка хроматографа

13.4.1 При использовании ПФД, имеющего нелинейную градуировочную характеристику, градуировку хроматографа проводят по не менее чем по двум точкам, соответствующим 20 % ( $x_{i_1}$ ) и 80 % ( $x_{i_2}$ ) от верхнего предела диапазона измерений молярной доли.

П р и м е ч а н и е – Экстраполяция полученной градуировочной зависимости в области меньшего или большего содержания компонентов не должна превышать 20 %. При широком диапазоне значений молярной доли компонентов градуировочную зависимость строят для нескольких участков рабочего диапазона измерений.

Градуировку лабораторного хроматографа проводят вручную непосредственно перед проведением измерений, потокового хроматографа – автоматически с использованием программного обеспечения.

13.4.1.1 Для градуировки используют стандартные образцы состава серосодержащих соединений по 13.2.2 (далее по тексту – градуировочная смесь).

13.4.1.2 При проведении градуировки устанавливают выбранные условия хроматографических измерений.

13.4.1.3 Подсоединение баллона с градуировочной смесью, продувка и ввод пробы – аналогично 12.4.4–12.4.6.

Каждую градуировочную смесь хроматографируют не менее трех раз.

13.4.1.4 Площадь пика и молярная доля каждого  $i$ -го серосодержащего компонента связаны уравнением

$$S = k \cdot x^m, \quad (13.1)$$

где  $k$  и  $m$  – коэффициенты, определяемые по формулам:

$$k = \frac{S_{i_2}}{x_{i_2}^m}, \quad (13.2)$$

$$m = \frac{\lg \frac{S_{i_1}}{S_{i_2}}}{\lg \frac{x_{i_1}}{x_{i_2}}}, \quad (13.3)$$

где  $S_{i_1}$  и  $S_{i_2}$  – значения площади пика  $i$ -го компонента в градуировочной смеси ( $x_{i_1}$ ) и градуировочной смеси ( $x_{i_2}$ ) соответственно, единицы счета.

Для линеаризации степенной зависимости применяют логарифмирование уравнения (13.1)

$$\lg S = \lg k + m \cdot \lg x \quad (13.4)$$

13.4.1.5 Проверку приемлемости значений площадей пиков проводят

по значению относительного размаха ( $R_{S_i}$ ), вычисляемого по формуле

$$R_{S_i} = \frac{(S_i^{max} - S_i^{min})}{S_i^{cp}} \cdot 100, \quad (13.5)$$

где  $S_i^{max}$ ,  $S_i^{min}$ ,  $S_i^{cp}$  – максимальное, минимальное и среднеарифметическое значения площади пика для  $i$ -го серосодержащего компонента градуировочной смеси, единицы счета.

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

20 % от верхнего предела диапазона измерений

$$R'_{S_i} = 0,8 \cdot U_o(x_i), \quad (13.6)$$

80 % от верхнего предела диапазона измерений

$$R'_{S_i} = 0,6 \cdot U_o(x_i), \quad (13.7)$$

где  $U_o(x_i)$  – относительная расширенная неопределенность результата измерений по данной методике для значения молярной доли  $i$ -го серосодержащего компонента, равного значению его молярной доли в градуировочной смеси, %.

Значение относительной приписанной расширенной неопределенности  $U_o(x_i)$  вычисляют по формуле (12.4).

13.4.1.6 За результат определения площади пиков ( $S_{i_1}$ ) и ( $S_{i_2}$ ) принимают среднеарифметическое значение из трех последовательно полученных значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости, рассчитываемым по формулам (13.5), (13.6) или (13.7).

По значениям  $(S_{i_1})$ ,  $(S_{i_2})$  и по значениям молярной доли соответствующего  $i$ -го компонента градуировочной смеси, указанной в паспорте на ГСО, вычисляют значения коэффициентов  $m_i$  по формуле (13.3) и  $k_i$  по формуле (13.2) для каждого  $i$ -го серосодержащего компонента.

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

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

13.4.2 При использовании детекторов, характеризующихся линейностью сигнала, строят градуировочную характеристику вида  $y = k(x)$ . Для построения градуировочной характеристики используют градуировочную смесь с содержанием определяемых компонентов, соответствующим 70 – 90 % от верхнего предела рабочего диапазона измерений. Значения градуировочных коэффициентов вычисляют по формуле

$$K_i = \frac{x_i^{\text{ГСО}}}{S_i^{\text{ГСО}}}, \quad (13.8)$$

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

$S_i^{\text{ГСО}}$  – значение площади пика  $i$ -го компонента градуировочной смеси, полученная при первом, втором и третьем ее вводе, единицы счета.

### 13.5 Выполнение измерений

13.5.1 К выполнению измерений молярной доли серосодержащих соединений в анализируемой пробе газа сепарации приступают после получения положительных результатов градуировки хроматографа.

13.5.2 Анализ проводят в условиях, аналогичных условиям проведения градуировки.

13.5.3 Присоединение баллона-пробоотборника к лабораторному хроматографу производят аналогично 12.4.4.

Продувают петли крана-дозатора и подводящие линии (12.4.5).

После продувки перекрывают поток анализируемого газа сепарации на 1–2 с и переключают дозирующее устройство для ввода пробы в хроматограф.

13.5.4 Ввод пробы газа сепарации в потоковый хроматограф осуществляется автоматически с использованием программного обеспечения.

13.5.5 Определение значений молярной доли серосодержащих соединений газа сепарации на лабораторном хроматографе проводят трижды, на потоковом – согласно заданному алгоритму работы хроматографа.

13.5.6 Идентифицируют серосодержащие компоненты газа сепарации путем сравнения с хроматограммой, полученной при анализе градуировочной смеси.

13.5.7 После завершения регистрации трех хроматограмм на лабораторном хроматографе и их идентификации вычисляют значения молярной доли серосодержащих соединений газа сепарации ( $x_i$ ) автоматически с использованием программного обеспечения.

13.5.8 При линейной градуировочной зависимости детектора молярную долю каждого серосодержащего соединения вычисляют по формуле

$$x_i = K_i \cdot S_i, \quad (13.9)$$

где  $x_i$  – молярная доля  $i$ -го серосодержащего компонента в анализируемой пробе газа сепарации, %.

$K_i$  – значение градуировочного коэффициента для  $i$ -го серосодержащего компонента газа сепарации;

$S_i$  – значение площади пика от  $i$ -го серосодержащего компонента пробы газа сепарации, единицы счета.

13.5.9 При нелинейной градуировочной зависимости детектора молярную долю  $i$ -го серосодержащего компонента газа сепарации вычисляют по формулам

$$\lg x_i = \frac{\lg S_i - \lg k_i}{m_i}, \quad (13.10)$$

$$x_i = 10^{\lg x_i} \quad (13.11)$$

где  $k_i, m_i$  – коэффициенты, определяемые по формулам (13.2) и (13.3) для каждого  $i$ -го серосодержащего компонента газа сепарации ;

$S_i$  – значение площади пика от  $i$ -го серосодержащего компонента в анализируемой пробе газа сепарации, единицы счета.

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

$$r_i = (x_i^{max} - x_i^{min}), \quad (13.12)$$

где  $x_i^{max}, x_i^{min}$  – максимальное и минимальное значения молярной доли анализируемого  $i$ -го компонента, полученные при трех измерениях, %.

Результаты считают приемлемыми, если значение абсолютного расхождения ( $r_i$ ) не превышает пределов допустимых значений ( $r_i'$ ),



вычисляемых по формуле

$$r_i' = 0,7 \cdot U(x_i), \quad (13.13)$$

где  $U(x_i)$  – абсолютная расширенная неопределенность результата измерений молярной доли  $i$ -го компонента газа сепарации, рассчитанная по формуле таблицы 2, %.

При несоответствии полученных результатов измерений молярной доли требованиям приемлемости выполняют дополнительное измерение. Проверку приемлемости полученных результатов измерений проводят по результатам трех последовательно проведенных измерений.

Если при проведении пяти измерений не получены удовлетворительные результаты, измерения прекращают. Пробу признают нестабильной и бракуют.

13.5.11 За результат измерений молярной доли  $i$ -го компонента в анализируемой пробе газа сепарации на лабораторных хроматографах принимают среднеарифметическое значение из трех последовательно полученных значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости по формулам (13.12) и (13.13), и рассматривают его как ненормализованное ( $x_i^*$ ).

В том случае, если совокупность последовательно полученных значений молярной доли  $i$ -го серосодержащего компонента не имеет вид монотонно убывающего или возрастающего ряда значений, допускается за результат измерений принимать среднеарифметическое из пяти текущих значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости по формулам (13.12) и (13.13), и рассматривать его как ненормализованное ( $x_i^*$ ).

За результат измерений молярной доли серосодержащего компонента в анализируемой пробе газа сепарации на потоковом хроматографе принимают единичное значение.

## **14 Определение метанола в газе сепарации**

### **14.1 Общие положения**

14.1.1 Молярную долю метанола в газе сепарации определяют методом газовой хроматографии прямым измерением из баллона-пробоотборника или с его предварительным поглощением водой.

14.1.2 Измерение молярной доли метанола прямым методом проводится по методике, описанной в разделе 12.

14.1.3 Измерение молярной доли метанола с его предварительным поглощением водой заключается в пропускании пробы газа сепарации через поглотители, заполненные дистиллированной водой, с последующим хроматографированием полученного раствора с внутренним стандартом.

### **14.2 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам**

#### **14.2.1 Основные средства измерений и материалы**

Хроматографы газовые лабораторные, оснащенные:

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

б) хроматографической колонкой (насадочной или капиллярной) с неподвижной фазой, обеспечивающей удовлетворительное разделение метанола и воды и выход полярных соединений максимально возможным симметричным пиком;

в) ПИД или микро-ДТП с уровнем флуктуации шумов нулевого сигнала детектора не более  $2 \cdot 10^{-14}$  А и пределом детектирования (по

углероду) не более  $2 \cdot 10^{-12}$  г/с;

г) термостатом, обеспечивающим поддержание заданной температуры с погрешностью не более  $0,1$  °С;

д) системой ввода жидкой пробы, состоящей из инжектора и предколонки длиной 15-30 см.

#### 14.2.2 Средства градуировки

Стандартный образец состава водного раствора метанола с известным номинальным значением массовой концентрации метанола, границами относительной погрешности аттестованного значения не более  $1,0$  % (при  $P=0,95$ ), например, ГСО 8461-2003.

14.2.3 Вспомогательные средства измерений, устройства, материалы, реактивы в соответствии с а), б). г–л) 12.2.3.1, а также:

а) весы лабораторные по ГОСТ Р 53228, класс точности I и II с диапазоном измерений, соответствующим весу взвешиваемого вспомогательного оборудования;

б) микрошприц вместимостью от  $1,0$  мм<sup>3</sup> до  $10,0$  мм<sup>3</sup> с ценой деления  $0,1$  мм<sup>3</sup>;

в) счетчик газа объемный диафрагменный с температурной компенсацией, класс точности 1,5, цена деления не более  $0,02$  дм<sup>3</sup>, работающий при температуре окружающего воздуха и измеряемого газа от минус  $25$  °С до  $+55$  °С, например, счетчик газа ВК-G1,6Т, по ТУ ЭРГП.407269.000<sup>1)</sup>;

г) ротаметр поплавковый с диапазоном измерений объемного расхода газа от 0 до  $1$  дм<sup>3</sup>/мин по ГОСТ 13045;

д) поглотители стеклянные с пористой пластинкой пор 160 или 250

---

<sup>1</sup> Технические условия ООО «ЭЛЬСТЭР Газэлектроника» ТУ ЭРГП.407269.000 «Счетчики газа объемные диафрагменные»

номинальной вместимостью 25 см<sup>3</sup> по ГОСТ 25336;

- е) колбы мерные 2-25-1, 2-50-1, 2-100-1 по ГОСТ 1770;
- ж) колба типа КН исполнения 1 номинальной вместимостью 25 см<sup>3</sup> с пришлифованной пробкой, например, КН 1-25-14/23 по ГОСТ 25336;
- з) пипетки 1-2-1-0,5; 1-2-2-1; 1-2-2-2; 1-2-2-5 по ГОСТ 29227;
- и) виалы вместимостью 5 см<sup>3</sup> с завинчивающимися крышками или флаконы из трубки стеклянной вместимостью 5 см<sup>3</sup> по ТУ 9461-010-00480514-99<sup>1</sup>;
- к) метанол х.ч. по ГОСТ 6995 или карбинол для хроматографии с массовой долей метанола не менее 99,5 % х.ч. или ч.д.а.;
- л) азот газообразный по ГОСТ 9293;
- м) вода дистиллированная по ГОСТ 6709;
- н) спирт изопропиловый абсолютный по ГОСТ 9805.

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

Допускается использование генераторов водорода, обеспечивающих получение водорода по ГОСТ Р 51673.

### 14.3 Условия хроматографического разделения компонентов

14.3.1 Ниже приведен пример задания условий для хроматографического анализа на насадочной колонке:

- тип хроматографической колонки ..... насадочная

---

<sup>1</sup> Технические условия фирмы ВИПС-МЕД ТУ 9461-010-00480514-99 «Флаконы из трубки стеклянной марок АБ-1 и НС-3 ФО, ФИ "Клин"»

- длина колонки, м ..... 2,0
- внутренний диаметр колонки, мм ..... 2
- адсорбент ..... HayeSep S
- фракция, меш ..... 60/80
- температурный режим термостата колонок ..... изотермический
- рабочая температура термостата колонок, °С .... 90
- тип детектора ..... ПИД
- рабочая температура детектора, °С ..... 200
- температура крана-дозатора, °С ..... 150
- газ-носитель ..... гелий
- расход газа-носителя, см<sup>3</sup>/мин ..... 25
- расход воздуха, см<sup>3</sup>/мин ..... 300
- расход водорода, см<sup>3</sup>/мин ..... 30
- объем пробы, мм<sup>3</sup> ..... 1-3

Типовая хроматограмма, полученная при указанных условиях, приведена на рисунке В.8 приложения В.

#### **14.4 Построение градуировочной зависимости**

14.4.1 Градуировочную зависимость строят при внедрении методики в лаборатории, при замене хроматографической колонки, детектора, а также при любых других изменениях условий хроматографического разделения.

14.4.2 Построение градуировочной зависимости проводят с использованием градуировочных растворов метанола в воде с внутренним стандартом. В качестве внутреннего стандарта используют изопропиловый спирт.

14.4.3 При построении градуировочной зависимости проводят

следующие операции:

- приготовление первичных градуировочных растворов метанола и изопропилового спирта;
- приготовление градуировочных растворов метанола;
- приготовление раствора внутреннего стандарта;
- приготовление рабочих градуировочных растворов метанола с внутренним стандартом;
- построение градуировочной зависимости.

#### 14.4.4 Порядок приготовления первичных градуировочных растворов

Первичные градуировочные растворы метанола и изопропилового спирта готовят в мерной колбе вместимостью 25 см<sup>3</sup> с пришлифованной пробкой.

В мерную колбу пипеткой на 10 см<sup>3</sup> вносят 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Колбу закрывают пробкой и взвешивают на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой. Затем пипеткой на 0,5 см<sup>3</sup> в эту же колбу вносят 0,32 см<sup>3</sup> метанола или изопропилового спирта, не опуская конец пипетки в воду. Колбу закрывают пробкой и снова взвешивают. Определяют массу внесенного метанола или изопропилового спирта, доводят содержимое колбы до метки дистиллированной водой, колбу закрывают.

Вычисляют массовую концентрацию метанола ( $C_M^{\text{пгр}}$ ) или изопропилового спирта ( $C_I^{\text{пгр}}$ ) в первичном градуировочном растворе в мг/см<sup>3</sup> по формуле

$$C_{M,I}^{\text{пгр}} = \frac{m_{M,I}}{V^{\text{пгр}}}, \quad (14.1)$$

где  $m_{M,I}$  – масса метанола или изопропилового спирта, мг;

$V^{\text{пгр}}$  – объем приготовленного первичного градуировочного раствора,

равный 25 см<sup>3</sup>.

Массовая концентрация метанола или изопропилового спирта в соответствующем первичном градуировочном растворе составляет примерно 10 мг/см<sup>3</sup>.

На колбу с первичным градуировочным раствором наклеивают этикетку со следующей информацией:

- массовая концентрация метанола или изопропилового спирта в растворе;
- растворитель;
- дата приготовления;
- срок хранения раствора;
- подпись изготовителя.

Первичные градуировочные растворы хранят в закрытой колбе в холодильнике не более трех месяцев.

#### 14.4.5 Порядок приготовления градуировочных растворов метанола

Градуировочные растворы с номинальными значениями массовой концентрации метанола, равными 0,5 мг/см<sup>3</sup>, 0,10 мг/см<sup>3</sup>, 0,05 мг/см<sup>3</sup>, 0,01 мг/см<sup>3</sup>, 0,005 мг/см<sup>3</sup>, готовят методом последовательного разбавления первичного градуировочного раствора метанола дистиллированной водой.

Градуировочные растворы метанола готовят в мерных колбах вместимостью 50 см<sup>3</sup> с шлифованными пробками. В колбу пипеткой соответствующего объема вносят объем первичного градуировочного раствора, или градуировочного раствора № 1, или градуировочного раствора № 2 в соответствии с таблицей 6. Доводят содержимое колбы до метки дистиллированной водой, колбу закрывают.

Т а б л и ц а 6 – Характеристика градуировочных растворов

№ градуировочного раствора метанола	Объем первичного градуировочного раствора метанола, $V^{пгр}$ , $см^3$	Объем градуировочного раствора № 1, $V^1$ , $см^3$	Объем градуировочного раствора № 2, $V^2$ , $см^3$	Примерная массовая концентрация метанола в градуировочном растворе, $мг/см^3$
1	2,5	-	-	0,50
2	0,5	-	-	0,10
3	-	5	-	0,05
4	-	-	5	0,01
5	-	-	2,5	0,005

Массовую концентрацию метанола в градуировочном растворе ( $C_{M_j}^{гр}$ ) уточняют по соответствующей формулам

$$C_{M_{1,2}}^{гр} = \frac{V_M^{пгр} \cdot C_M^{пгр}}{V_M^{гр}} \quad \text{или} \quad C_{M_{3,4,5}}^{гр} = \frac{V_M^{1,2} \cdot C_M^{гр}}{V_M^{гр}} \quad (14.2)$$

где  $V_M^{пгр}, V_M^{1,2}$  – объем первичного градуировочного раствора метанола, градуировочного раствора № 1 или градуировочного раствора № 2, взятый для приготовления градуировочного раствора метанола в соответствии с таблицей 6,  $см^3$ ;

$C_M^{пгр}, C_M^{гр}$  – массовая концентрация метанола соответственно в первичном градуировочном растворе, вычисленная по формуле (14.1), в градуировочном растворе № 1 или градуировочном растворе № 2, вычисленная по формуле (13.2),  $мг/см^3$ ;

$V_M^{гр}$  – объем приготовленного градуировочного раствора, равный  $50 см^3$ .

Приготовленные градуировочные растворы метанола маркируют и хранят в закрытых колбах в холодильнике не более трех месяцев.



Допускается при приготовлении градуировочных растворов использовать стандартный образец водного раствора метанола по 14.2.2, применяя последовательное разбавление в соответствии с инструкцией к ГСО.

#### 14.4.6 Порядок приготовления раствора внутреннего стандарта

В качестве внутреннего стандарта используют раствор изопропилового спирта в дистиллированной воде с массовой концентрацией примерно  $0,05 \text{ мг/см}^3$ , приготовленный методом последовательного разбавления первичного градуировочного раствора изопропилового спирта дистиллированной водой.

Раствор внутреннего стандарта готовят в мерной колбе вместимостью  $100 \text{ см}^3$  с пришлифованной пробкой. В колбу пипеткой на  $0,5 \text{ см}^3$  вносят  $0,5 \text{ см}^3$  первичного градуировочного раствора изопропилового спирта. Доводят содержимое колбы до метки дистиллированной водой.

Массовую концентрацию изопропилового спирта в растворе внутреннего стандарта ( $C_{\text{и}}^{st}$ ) уточняют по формуле

$$C_{\text{и}}^{st} = \frac{V_{\text{и}}^{\text{пгр}} \cdot C_{\text{и}}^{\text{пгр}}}{V_{\text{и}}^{\text{гр}}}, \quad (14.3)$$

где  $V_{\text{и}}^{\text{пгр}}$  – объем первичного градуировочного раствора изопропилового спирта, взятый для приготовления раствора внутреннего стандарта, равный  $0,5 \text{ см}^3$ ;

$C_{\text{и}}^{\text{пгр}}$  – массовая концентрация изопропилового спирта в первичном градуировочном растворе, вычисленная по формуле (14.1),  $\text{мг/см}^3$ ;

$V_{\text{и}}^{\text{гр}}$  – объем приготовленного раствора внутреннего стандарта, равный  $100 \text{ см}^3$ .

Раствор внутреннего стандарта хранят в закрытой колбе в холодильнике не более трех месяцев.

#### 14.4.7 Порядок приготовления рабочих градуировочных растворов метанола с внутренним стандартом

Для приготовления рабочих градуировочных растворов метанола с внутренним стандартом используют 5 виал вместимостью 5 см<sup>3</sup>. Пипетками вместимостью 1 см<sup>3</sup> вносят по 1 см<sup>3</sup> каждого градуировочного раствора метанола и по 1 см<sup>3</sup> раствора внутреннего стандарта.

Примерные концентрации метанола и изопропилового спирта (внутреннего стандарта) в рабочих градуировочных растворах указаны в таблице 7.

Т а б л и ц а 7 – Характеристики рабочих градуировочных растворов метанола с внутренним стандартом

№ рабочего градуировочного раствора	Примерная массовая концентрация метанола в градуировочном растворе, мг/см <sup>3</sup>	Примерная массовая концентрация изопропилового спирта в растворе внутреннего стандарта, мг/см <sup>3</sup>	Примерная массовая концентрация в рабочем градуировочном растворе, мг/см <sup>3</sup>	
			метанола	изопропилового спирта
1	0,50	0,05	0,25	0,025
2	0,10	0,05	0,05	0,025
3	0,05	0,05	0,025	0,025
4	0,01	0,05	0,005	0,025
5	0,005	0,05	0,0025	0,025

Массовую концентрацию метанола ( $C_{M_j}^{грp}$ ) и изопропилового спирта ( $C_{И_j}^{грp}$ ) в  $j$ -ом рабочем градуировочном растворе уточняют по формуле

$$C_{M_j, И_j}^{грp} = \frac{V^{грp, st} \cdot C_{M_j, И_j}^{грp, st}}{V^{грp}}, \quad (14.4)$$

где  $C_{M_j, И_j}^{\text{град, в с}}$  – массовая концентрация метанола в градуировочном растворе или изопропилового спирта в растворе внутреннего стандарта, вычисленная соответственно по формуле (14.2) или (14.3), мг/см<sup>3</sup>;

$V^{\text{гр, ст}}$  – объем градуировочного раствора метанола или раствора внутреннего стандарта (изопропилового спирта), взятый для приготовления рабочего градуировочного раствора, равный 1 см<sup>3</sup>;

$V^{\text{грр}}$  – объем приготовленного рабочего градуировочного раствора, равный 2 см<sup>3</sup>.

#### 14.4.8 Порядок построения градуировочной зависимости

14.4.8.1 Для построения градуировочной зависимости проводят анализ рабочих градуировочных растворов при условиях хроматографического разделения применяемой методики измерений.

Каждый рабочий градуировочный раствор хроматографируют не менее трех раз.

Регистрируют площади хроматографических пиков метанола ( $S_{M_j}$ ) и изопропилового спирта ( $S_{И_j}$ ) в единицах счета.

14.4.8.2 Проверку приемлемости значений площадей пиков проводят по значению относительного размаха ( $R_{S_j}$ ) по формуле

$$R_{S_j} = \frac{\left(\frac{S_{M_j}}{S_{И_j}}\right)^{\max} - \left(\frac{S_{M_j}}{S_{И_j}}\right)^{\min}}{\left(\frac{S_{M_j}}{S_{И_j}}\right)^{\text{ср}}} \cdot 100 \leq R'_{S_j}, \quad (14.5)$$

где  $\left(\frac{S_{M_j}}{S_{И_j}}\right)^{\max}$ ,  $\left(\frac{S_{M_j}}{S_{И_j}}\right)^{\min}$ ,  $\left(\frac{S_{M_j}}{S_{И_j}}\right)^{\text{ср}}$  – максимальное, минимальное и среднеарифметическое значения отношений площадей пиков метанола и изопропилового спирта для  $j$ -го рабочего градуировочного раствора.

Результат градуировки хроматографа считают приемлемыми, если значение относительного размаха ( $R_{S_j}$ ) полученных значений площадей пиков не превышает предела допустимых значений ( $R'_{S_j}$ ), равного 7.

Если по результатам трех измерений не получен результат, удовлетворяющий требованиям норматива на расхождение, проводят дополнительно не более двух измерений и рассчитывают расхождение по результатам трех последовательно полученных значений.

В случае, если в серии из пяти измерений не получены удовлетворяющие нормативу приемлемости значения, измерения прекращают, устраняют причину нестабильности показаний хроматографа, вновь строят градуировочную зависимость.

14.4.8.3 За результат определения значений отношения площадей пиков метанола и изопропилового спирта для  $j$ -го рабочего градуировочного раствора принимают среднеарифметическое значение из трех последовательно полученных значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости (14.5).

14.4.8.4 По вычисленным среднеарифметическим значениям отношения площадей пиков метанола и изопропилового спирта для всех  $j$ -ых рабочих градуировочных растворов строят линейную градуировочную зависимость вида

$$C_j = K_j \cdot \left( \frac{S_{M_j}}{S_{И_j}} \right)^{cp}, \quad (14.6)$$

где  $K_j$  – градуировочный коэффициент.

Градуировочный коэффициент для каждого  $j$ -ого рабочего градуировочного раствора при каждом из трех измерений вычисляют по формуле

$$K_j = \left( \frac{S_{И_j}}{S_{М_j}} \right) \cdot \left( \frac{C_{М_j}^{pгрп}}{C_{И_j}^{pгрп}} \right), \quad (14.7)$$

14.4.8.5 Приемлемость градуировочной зависимости оценивают по значению коэффициента корреляции ( $R^2$ ), которое должно быть не менее 0,999, или по размаху ( $R$ ) средних значений градуировочных коэффициентов для каждого  $j$ -го рабочего градуировочного раствора, вычисляемому по формуле

$$R = \frac{(K_j^{max})_{cp} - (K_j^{min})_{cp}}{K_j^{cp}} \cdot 100 \leq 3, \quad (14.8)$$

где  $(K_j^{max})_{cp}$ ,  $(K_j^{min})_{cp}$  – среднеарифметическое значение максимальных и минимальных значений градуировочных коэффициентов для всех  $j$ -ых рабочих градуировочных растворов;

$K_j^{cp}$  – среднеарифметическое значение всех значений градуировочных коэффициентов для всех  $j$ -ых рабочих градуировочных растворов.

В случае, если при построении градуировочной зависимости не получены результаты, удовлетворяющие требованиям приемлемости, готовят новые рабочие градуировочные растворы и заново проводят всю процедуру построения градуировочной зависимости.

Если по новым рабочим градуировочным растворам не достигнут положительный результат, строят градуировочную зависимость другого вида. В качестве рабочей градуировочной зависимости принимают зависимость вида, для которой значение коэффициента корреляции ( $R^2$ ) не менее 0,999.

14.4.8.6 Контроль градуировочной характеристики выполняют в день проведения измерений с использованием контрольного раствора. В качестве контрольного раствора применяют один из рабочих градуировочных растворов № 2–4, приведенных в таблице 7.

Результат контроля признают удовлетворительным, если выполняется условие:

$$\frac{|C_j - C_j^{\text{грп}}|}{C_j^{\text{грп}}} \cdot 100 \leq 3, \quad (14.9)$$

где  $C_j$  – измеренная массовая концентрация метанола в контрольном  $j$ -ом растворе, мг/см<sup>3</sup>;

$C_j^{\text{грп}}$  – массовая концентрация метанола в рабочем градуировочном растворе, вычисленная по формуле (14.4).

## 14.5 Выполнение измерений

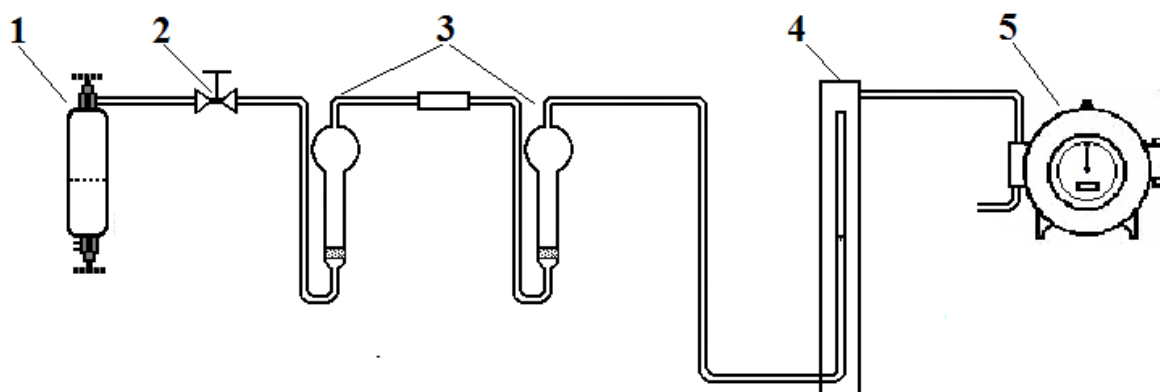
14.5.1 При выполнении измерений молярной доли метанола в газе сепарации выполняют следующие операции:

- подготовку пробы газа сепарации для хроматографического анализа;
- хроматографический анализ подготовленных проб.

14.5.2 Подготовка пробы газа сепарации для хроматографического анализа

14.5.2.1 Подготовка пробы газа сепарации к выполнению измерений молярной доли метанола заключается в абсорбционном концентрировании метанола дистиллированной водой при отборе пробы газа сепарации из баллона-пробоотборника.

14.5.2.2 Принципиальная схема установки для концентрирования метанола приведена на рисунке 8.



1 – баллон-пробоотборник; 2 – вентиль тонкой регулировки расхода газа; 3 – поглотители с пористой пластинкой, заполненные дистиллированной водой; 4 – ротаметр поплавковый; 5 – счетчик газа

Рисунок 8 – Принципиальная схема установки для концентрирования метанола в поглотителях, заполненных дистиллированной водой

Установку для концентрирования метанола собирают в лабораторном вытяжном шкафу.

В оба поглотителя (3) пипеткой на  $5 \text{ см}^3$  вносят по  $5 \text{ см}^3$  дистиллированной воды.

Присоединенный к вентилю тонкой регулировки (2) соединительный шланг продувают пробой газа сепарации в течение двух-трех минут с расходом около  $1,0 \text{ дм}^3/\text{мин}$ . Расход ГС контролируют по ротаметру (4).

Затем закрывают вентиль тонкой регулировки, к выходному концу соединительного шланга последовательно подсоединяют поглотители (3), ротаметр (4) и счетчиком газа (5). Соединительные линии от баллона-пробоотборника до второго поглотителя должны быть по возможности короткими, соединения должны осуществляться «встык».

Осторожно открывают вентиль тонкой регулировки (2) и устанавливают расход газа сепарации, проходящего через поглотители, не более  $5 \text{ дм}^3/\text{час}$ .

Расход контролируют по ротаметру (4). Пропускают газ сепарации через поглотители (3); объем газа контролируют по газовому счетчику (5). Рекомендуемые объемы пропускаемого газа приведены в таблице 8.

По окончании пропускания газа закрывают вентиль тонкой регулировки (2), поглотители отсоединяют.

Содержимое поглотителей переносят в колбу объемом 25 см<sup>3</sup> с пришлифованной пробкой и перемешивают.

Измеряют температуру окружающего воздуха и атмосферное давление.

14.5.2.3 При необходимости (при использовании счетчика газа без температурного компенсатора) измеренный объем газа, пропущенный через поглотители, приводят к стандартным условиям (температура 293,15 К и давление 101,325 кПа) по формуле

$$V_r = \frac{V_{\text{изм}} \cdot 293,15 \cdot P_6}{(273,15 + t) \cdot 101,325} \quad (14.10)$$

где  $V_{\text{изм}}$  – объем газа, пропущенный через поглотители, дм<sup>3</sup>;

$t$  – температура газа сепарации, °С;

$P_6$  – атмосферное барометрическое давление, кПа.

Т а б л и ц а 8 – Рекомендуемый объем газа сепарации, пропускаемого через поглотители, в зависимости от содержания метанола

Диапазон молярной доли метанола, %	Рекомендуемый объем пропускаемого газа сепарации, не менее, дм <sup>3</sup>
Св. 0,001 до 0,010	10
Св. 0,010 до 0,05	5

### 14.5.3 Хроматографический анализ

14.5.3.1 Из колбы с раствором метанола пипеткой на 2 см<sup>3</sup> отбирают



аликвоту объемом 2 см<sup>3</sup> и переносят ее в стеклянную виалу с завинчивающейся крышкой с прокладкой из силиконовой резины вместимостью 5 см<sup>3</sup>.

14.5.3.2 Затем в виалу пипеткой на 2 см<sup>3</sup> вносят 2 см<sup>3</sup> раствора внутреннего стандарта с примерной массовой концентрацией изопропилового спирта ( $C_{И}$ ) – 0,05 мг/см<sup>3</sup>. Виалу закрывают завинчивающейся крышкой и тщательно перемешивают встряхиванием.

14.5.3.3 Хроматографический анализ проб проводят при тех же условиях, что и при определении градуировочной зависимости.

Хроматографический анализ пробы проводят дважды.

14.5.3.4 Проверяют приемлемость отношений площадей пиков метанола и изопропилового спирта по формуле (14.5).

Результат считают приемлемыми, если значение относительного размаха ( $R_{S_j}$ ) полученных значений площадей пиков не превышает предела допускаемых значений ( $R'_{S_j}$ ), равного 8.

Если указанное условие не выполняется, проводят два дополнительных измерения и проверяют приемлемость вновь полученных результатов.

Если результаты дополнительных измерений не удовлетворяют требованиям приемлемости, то за результат измерений принимают среднеарифметическое из четырех полученных значений при условии, что ряд последовательно полученных значений не имеет вид монотонно возрастающего или монотонно убывающего.

14.5.3.5 Массовую концентрацию метанола ( $C_M$ ) в мг/см<sup>3</sup> растворе при линейной градуировочной зависимости вычисляют по формуле

$$C_M = K \cdot \frac{C_{И}^{BC} \cdot V^{st}}{V_M} \cdot \left( \frac{S_M}{S_{И}} \right), \quad (14.11)$$

где  $K$  – градуировочный коэффициент;

$C_{И}^{BC}$  – фактическая массовую концентрацию изопропилового спирта в

растворе внутреннего стандарта, вычисленная по формуле (13.3), мг/см<sup>3</sup>;

$V_M$  – объем аликвоты, равный 2 см<sup>3</sup>;

$V^{st}$  – объем раствора внутреннего стандарта, равный 2 см<sup>3</sup>;

$S_M$  – площадь пика метанола, единицы измерений;

$S_{и}$  – площадь пика изопропилового спирта, единицы измерений.

14.5.3.6 При градуировочной характеристике иного вида вычисление значений массовой концентрации проводят в соответствии с уравнением фактической градуировочной характеристики.

14.5.3.7 Молярную долю метанола в пробе газа сепарации ( $x_M$ ), в %, вычисляют по формуле

$$x_M = \frac{C_M \cdot 24,04 \cdot V_{H_2O}}{V_{ГС} \cdot 10 \cdot M_M}, \quad (14.12)$$

где  $V_{H_2O}$  – суммарный объем дистиллированной воды в обоих поглотителях, равный 10 см<sup>3</sup>;

$V_{ГС}$  – объем газа сепарации, пропущенный через поглотители, приведенный к стандартным условиям по формуле (14.10), дм<sup>3</sup>;

24,04 – объем 1 моля газа при давлении 101,325 кПа и температуре 20 °С, дм<sup>3</sup>;

$M_M$  – молярная масса метанола, равная 32,04 г/моль.

## 15 Обработка результатов измерений

15.1 Компонентный состав газа сепарации вычисляют методом нормализации измеренных (ненормализованных) значений молярной доли неуглеводородных компонентов (водород, кислород, гелий, азот, диоксид углерода), углеводородов, сероводорода, серосодержащих соединений, метанола и водяных паров.

15.2 Молярную долю метана ( $x_{CH_4}$ ) по разности вычисляют по формуле

$$x_{CH_4} = 100 - \sum x_i^* - x_{H_2O}, \quad (15.1)$$

где  $\sum x_i^*$  – ненормализованное значение молярной доли  $i$ -го компонента газа сепарации, измеренных по методикам разделов 12 – 14, %

$x_{H_2O}$  – значение молярной доли паров воды, измеренное и вычисленное в соответствии с п. 6.4, %.

Значение абсолютной расширенной неопределенности измерений метана вычисляют по формуле

$$U(x_{CH_4}) = \sqrt{\sum_i [U(x_i)]^2 + [\Delta(x_{H_2O})]^2}, \quad (15.2)$$

где  $\Delta(x_{H_2O})$  – пределы допускаемой абсолютной погрешности гигрометра, %

15.3 Нормализацию ненормализованных значений молярной доли компонентов газа сепарации проводят при определении метана по анализу по формуле

$$x_i = \frac{x_i^*}{\sum x_i^*} \cdot 100, \quad (15.3)$$

где  $x_i^*$  – ненормализованное значение молярной доли  $i$ -го компонента газа сепарации, %.

15.4 Состав газа сепарации в зависимости от его дальнейшего использования может быть представлен в компонентном или в компонентно-фракционном виде.

При представлении состава в компонентном виде все определенные компоненты газа сепарации представляются индивидуально.

Представление состава газа сепарации в компонентно-фракционном виде предполагает выделение водорода, кислорода, гелия, азота, диоксида углерода, сероводорода, серосодержащих соединений, метанола, углеводородов до *n*-пентана в виде индивидуальных компонентов. Углеводороды от C<sub>6</sub> до C<sub>10</sub> представляются в виде фракций по числу атомов углерода в молекуле углеводорода (КФС<sub>C</sub>) или в виде фракций, ранжированных по температурам кипения (КФС<sub>T</sub>).

Процедура обработки хроматограмм для представления состава газа сепарации в компонентно-фракционном виде проводится в соответствии с ГОСТ Р \_\_\_\_\_.2.

15.5 Состав газа сепарации в единицах массовой доли ( $w_i$ ) устанавливают вычислением по 6.7 и формуле (6.2).

15.6 Полученные результаты измерений молярной доли меркаптанов могут быть использованы для вычисления суммарного содержания меркаптановой серы, результаты измерений молярной доли сероводорода и индивидуальных серосодержащих соединений – для вычисления суммарного содержания общей серы. Для расчетов используют только измеренные значения молярной доли компонентов, находящиеся в рабочем диапазоне методики измерений (компоненты с молярной долей менее нижней границы не учитываются).

15.6.1 Молярную долю меркаптановой серы для каждого *i*-го меркаптана ( $x_{S_{RSH}_i}$ ) вычисляют по формуле

$$x_{S_{RSH}_i} = \frac{x_{(RSH)_i} \cdot 32,07}{M_{(RSH)_i}}, \quad (15.4)$$

где  $x_{(RSH)_i}$  – молярная доля *i*-го меркаптана в газе сепарации, %;

32,07 – молярная масса серы, г/моль;

$M_{(RSH)_i}$  – молярная масса *i*-го меркаптана, установленная в соответствии с ГОСТ Р \_\_\_\_\_.2, г/моль.

Суммарную молярную долю меркаптановой серы ( $x_{\Sigma S_{RSH}}$ ) вычисляют по формуле

$$x_{\Sigma S_{RSH}} = \sum x_{S_{RSH}i}, \quad (15.5)$$

где  $x_{S_{RSH}i}$  – молярная доля серы для каждого  $i$ -го меркаптана, вычисленная по формуле (15.4), %

Значение абсолютной расширенной неопределенности молярной доли меркаптановой серы  $U(x_{S_{RSH}})$  рассчитывают методом квадратического суммирования по формуле

$$U(x_{S_{RSH}}) = 0,01 \sqrt{\sum (x_{S_{RSH}i} \cdot U_o(x_{(RSH)i}))^2}, \quad (15.6)$$

где  $x_{S_{RSH}i}$  – молярная доля серы для  $i$ -го меркаптана, вычисленная по формуле (15.4);

$U_o(x_{(RSH)i})$  – относительная расширенная неопределенность измерения молярной доли  $i$ -го меркаптана, вычисленная по общей формуле

$$U_o(x_i) = \frac{U(x_i)}{x_i} \cdot 100, \quad (15.7)$$

где  $U(x_i)$  – абсолютная расширенная неопределенность результата измерений молярной доли  $i$ -го меркаптана, рассчитанная по формуле таблицы 2, %.

$x_i$  – молярная доля  $i$ -го меркаптана в анализируемой пробе газа сепарации, %.

15.6.2 Молярную долю общей серы для сероводорода и серосодержащих соединений вычисляют по формуле

$$x_{S_i} = \frac{x_i \cdot 32,07}{M_i}, \quad (15.8)$$

где  $x_i$  – молярная доля сероводорода или  $i$ -го серосодержащего соединения в газе сепарации, %;

32,07 – молярная масса серы, г/моль;

$M_i$  – молярная масса сероводорода или  $i$ -го серосодержащего соединения, установленная в соответствии с ГОСТ Р \_\_\_\_\_.2, г/моль.

Суммарную молярную долю общей серы ( $x_{\Sigma S}$ ) рассчитывают по формуле

$$x_{\Sigma S} = x_{\Sigma S_{RSH}} + \sum x_{S_i}, \quad (15.9)$$

где  $x_{\Sigma S_{RSH}}$  – суммарная молярная доля меркаптановой серы, вычисленная по формуле (15.5), %;

$x_{S_i}$  – молярная доля серы для сероводорода и  $i$ -го серосодержащего соединения, вычисленная по формуле (15.8), %

Значение абсолютной расширенной неопределенности молярной доли общей серы  $U(x_S)$  рассчитывают методом квадратического суммирования по формуле

$$U(x_S) = 0,01 \sqrt{\sum (x_{S_i} \cdot U_o(x_{S_i}))^2}, \quad (15.10)$$

где  $x_{S_i}$  – молярная доля серы для каждого  $i$ -го серосодержащего соединения, вычисленная по формуле (15.4) или (15.8), %;

$U_o(x_{S_i})$  – относительная расширенная неопределенность измерения молярной доли  $i$ -го серосодержащего соединения, вычисленная по формуле (15.7), для которой

$U(x_i)$  – абсолютная расширенная неопределенность результата измерений молярной доли  $i$ -го серосодержащего соединения газа сепарации, рассчитанная по формуле таблицы 2, %.

$x_i$  – молярная доля  $i$ -го серосодержащего соединения в анализируемой пробе газа сепарации, %.

## 16 Оформление результатов измерений

16.1 Результат измерения молярной доли компонентов газа сепарации в анализируемой пробе газа записывают в виде

$$[x \pm U(x)] \%, \quad (16.1)$$

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

16.2 Результат определения молярной доли компонентов газа сепарации округляют в соответствии с числовым разрядом значащей цифры расширенной неопределенности.

Округление проводят следующим образом.

Сначала проводят округление вычисленного значения абсолютной расширенной неопределенности  $U(x_j)$ , при этом сохраняют:

- две цифры, если первая значащая цифра равна 1 или 2;
- одну цифру, если первая значащая цифра равна 3 и более.

Затем проводят округление результата. Результат определения должен оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение его абсолютной неопределенности  $U(x_j)$ .

16.3 При использовании полученных значений молярной доли компонентов газа сепарации в расчетах состава газоконденсатной смеси по ГОСТ Р \_\_\_\_\_.4, результаты округляют в соответствии с требованиями используемых алгоритмов расчета.

16.4 Полученные результаты оформляют в виде протокола, форма

которого принята на предприятии.

## **17 Контроль точности результатов измерений**

17.1 Контроль точности включает ежедневный контроль, периодический контроль и контроль правильности.

17.2 Ежедневный контроль точности

17.2.1 Ежедневный контроль точности по данной методике включает в себя:

- проверку приемлемости результатов градуировки по 12.4.8, 13.4.1.5, 14.4.8.2 и 14.4.8.5;
- проверку приемлемости результата измерений молярной доли компонентов в пробе газа сепарации по 12.5.8, 13.5.10 и 14.5.3.4.

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

17.3 Периодический контроль точности проводят в соответствии с планом ВЛК результатов измерений молярной доли компонентов газа сепарации

В качестве контрольной пробы используют градуировочные смеси:

- имитатор состава газа сепарации, содержащий водород, кислород, гелий, азот, диоксид углерода, углеводороды C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, сероводород (с молярной долей более 0,10 %) и метанол;
- имитатор состава газа сепарации, содержащий сероводород (с молярной долей менее 0,10 %) и серосодержащие соединения;
- метанол в метане.

Требования к метрологическим характеристикам градуировочных смесей приведены в приложении Б.



Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия:

$$|x - x^{ГСО}| \leq U(x), \quad (17.1)$$

где  $x$  – результат измерений молярной доли компонента в ГСО при использовании соответствующей методики, %;

$x^{ГСО}$  – значение молярной доли компонента в градуировочной смеси, указанное в паспорте на ГСО, %;

$U(x)$  – значение расширенной неопределенности результата измерений молярной доли компонента для использованной методики измерений, %.

## Приложение А

(справочное)

Комплектации хроматографических систем для проведения анализа состава газа сепарации

Т а б л и ц а А.1 – Рекомендуемые комплектации хроматографических систем

Анализируемый компонент	Диапазон молярной доли, %	Тип детектора	Газ-носитель	Тип хроматографической колонки	Адорбент, НЖФ	Примечания
Углеводороды	0,005 – 0,1	ПИД	гелий	Насадочная, микронасадочная, капиллярная	OV-101, E-301, SE-30, SE-54  HayeSep R (S) Porapak N (Q, S, R)	Возможно объединение с анализом углеводородов
	0,1 – 1	ПИД, ДТП				
	1 – 99,97	ДТП				
Диоксид углерода	0,005 – 15,0	ДТП	гелий	Насадочная, капиллярная		
Водород	0,001 – 1,0	ДТП	аргон	Насадочная	5A (CaA) 13X (NaX)	
Гелий	0,001 – 2,0					
Кислород	0,005 – 2,0	ДТП	гелий	Насадочная, капиллярная	5A (CaA) 13X (NaX)	Возможно объединение с анализом гелия и водорода
	0,03 – 0,05	ДТП	аргон			
Азот	0,005 – 30	ДТП	гелий, аргон	Насадочная, капиллярная	5A (CaA), 13X (NaX), Porapak N	Возможно объединение с анализом кислорода

Окончание таблицы 3

Анализируемый компонент	Диапазон молярной доли, %	Тип детектора	Тип газа-носителя	Тип хроматографической колонки	Неподвижная фаза	Примечания
Сероводород	0,001 – 0,1	ПФД, ППФД, ЭХД, ХЛД	гелий	Капиллярная	Porapak R (Q, S)	
	0,1 – 35	ДТП	гелий	Насадочная, капиллярная	HayeSep R Porapak N	Возможно объединение с анализом углеводов
Серосодержащие соединения	0,001 – 0,01	ПФД, ППФД, ЭХД, ХЛД	гелий	Капиллярная	HayeSep Q, GS-Gas-Pro	
Метанол	0,001 – 0,05	ПИД	гелий	Насадочная, капиллярная	Hayesep S	С предварительным поглощением водой
	0,002 – 0,05	ПИД	гелий	Насадочная, капиллярная	HP PLOT Q	Прямым вводом газовой пробы. Возможно объединение с анализом углеводов

## Приложение Б

(обязательное)

## Метрологические характеристики стандартных образцов

Т а б л и ц а Б.1 – Метрологические характеристики стандартных образцов – имитаторов состава газа сепарации, содержащих неуглеводородные компоненты, углеводороды C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, сероводород (с молярной долей более 0,10 %) и метанол

Наименование компонентов	Диапазон молярной доли, x, %	Абсолютная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата k=2, %
Углеводороды C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> , азот, кислород, гелий, водород, диоксид углерода, метанол (прямым методом)	0,001 – 0,005	0,15·x
	0,005 – 0,010	0,05·x + 0,0005
	0,01 – 0,10	0,07·x + 0,0003
	0,1 – 1,0	0,045·x + 0,003
	1 – 10	0,017·x + 0,03
	10 – 30	0,0075·x + 0,125
	40 – 95	0,0005·x + 0,19*
* Формула применяется при определении молярной доли метана напрямую		

Т а б л и ц а Б.2 – Метрологические характеристики стандартного образца метанола в метане

Наименование компонента	Диапазон молярной доли, x, %	Абсолютная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата k=2, %
Метанол	0,001 – 0,050	0,04·x + 0,00006

Т а б л и ц а Б.3 – Метрологические характеристики стандартных образцов – имитаторов состава газа сепарации с серосодержащими соединениями

Наименование компонентов	Диапазон молярной доли, x, %	Абсолютная расширенная неопределенность при коэффициенте охвата k=2, %
Серосодержащие соединения, сероводород	0,001 – 0,010	0,05·x + 0,00001
	0,01 – 1,00	0,04·x + 0,00035
	1 – 10	0,023·x + 0,017
	10 – 35	0,01·x + 0,15

## Приложение В

(справочное)

### Примеры типовых хроматограмм

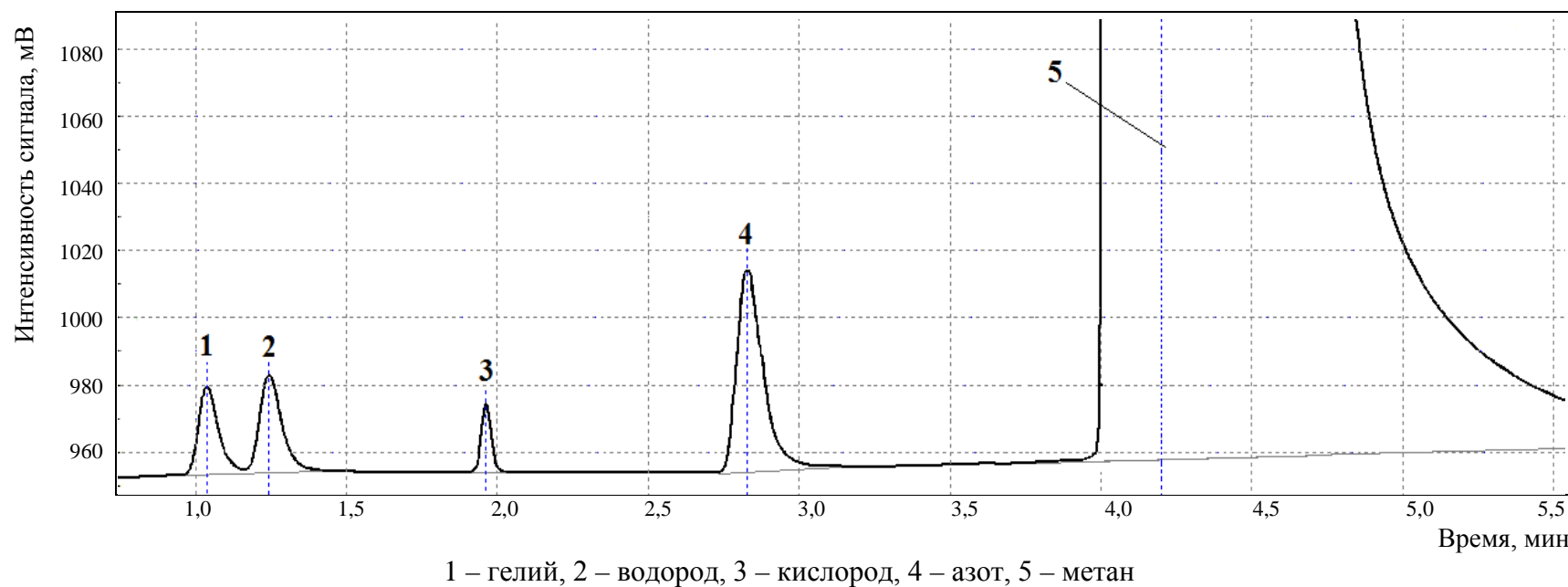
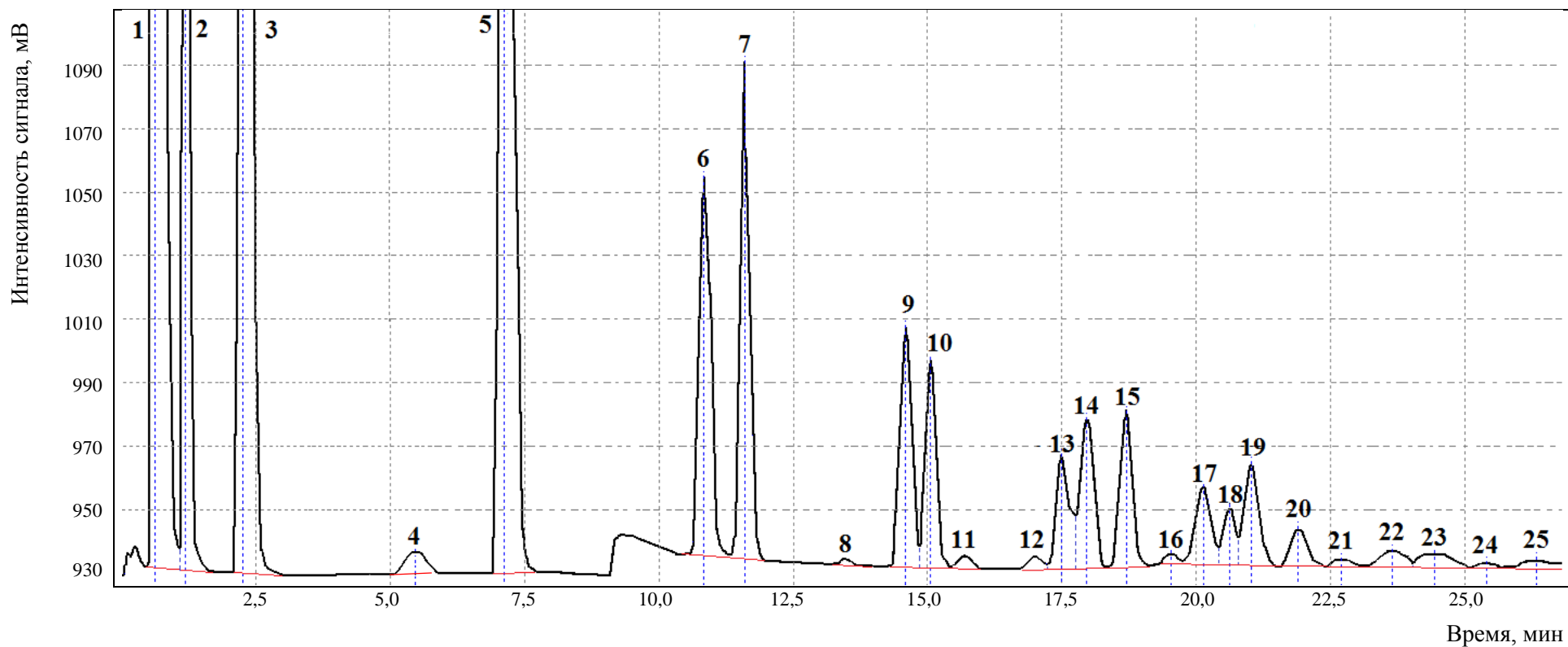


Рисунок В.1 – Типовая хроматограмма газа сепарации, полученная на лабораторном хроматографе в изотермическом режиме на насадочной колонке (NaX) с детектированием на ДТП



1 – метан, 2 – диоксид углерода, 3 – этан, 4 – сероводород, 5 – пропан, 6 – *i*-бутан, 7 – *n*-бутан, 8 – неопентан;  
9 – *i*-пентан, 10 – *n*-пентан, 11 – 2,2-диметилбутан, 12 – 2-метилпентан, 13 – 3-метилпентан, 14 – *n*-гексан, 15 – бензол,  
16 – циклогексан, 17 – 2-метилгексан, 18 – *n*-гептан, 19 – метилциклогексан, 20 – толуол,  
21 – 2-метилгептан; 22 – 3-метилгептан, 23 – *n*-октан, 24 – *n*-нонан, 25 – *n*-декан

Рисунок В.2 – Типовая хроматограмма газа сепарации, полученная на лабораторном хроматографе в изотермическом режиме на насадочной колонке (HayeSep R) с детектированием на ДТГ и ПИД

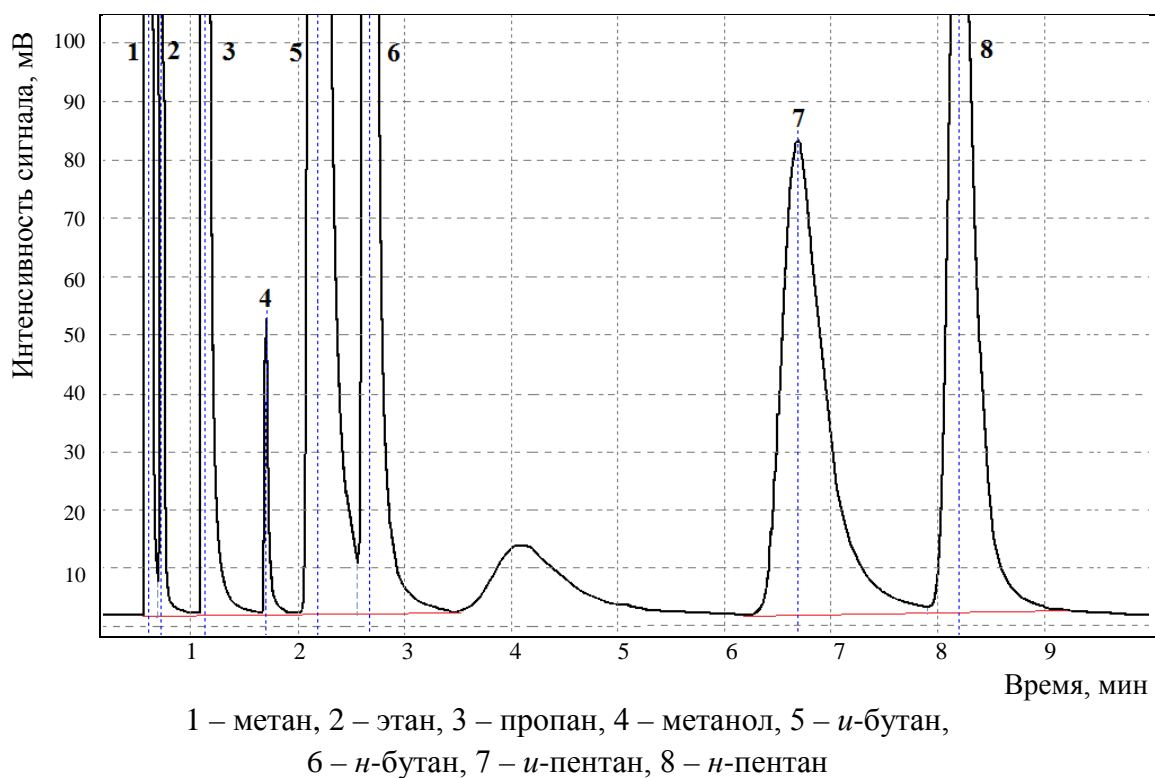


Рисунок В.3 – Типовая хроматограмма газа сепарации, полученная на лабораторном хроматографе в изотермическом режиме на капиллярной колонке (HP PLOT Q) с детектированием на ПИД

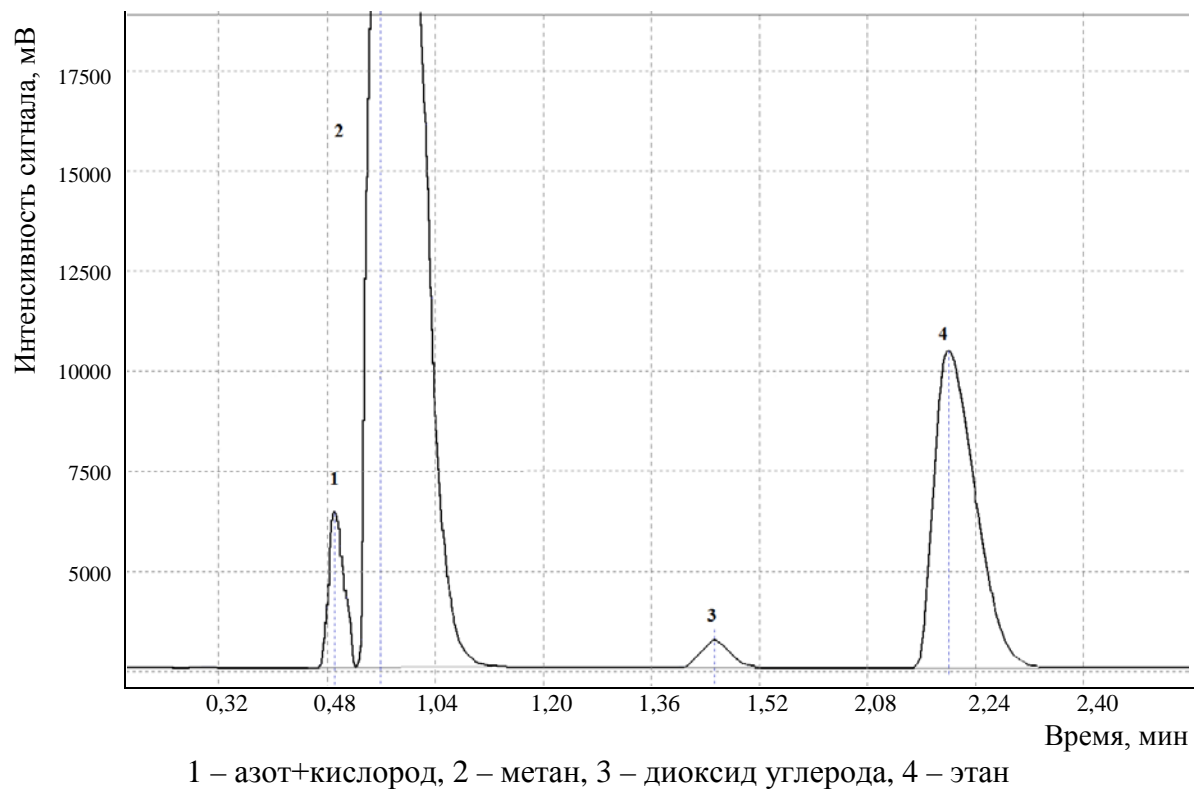
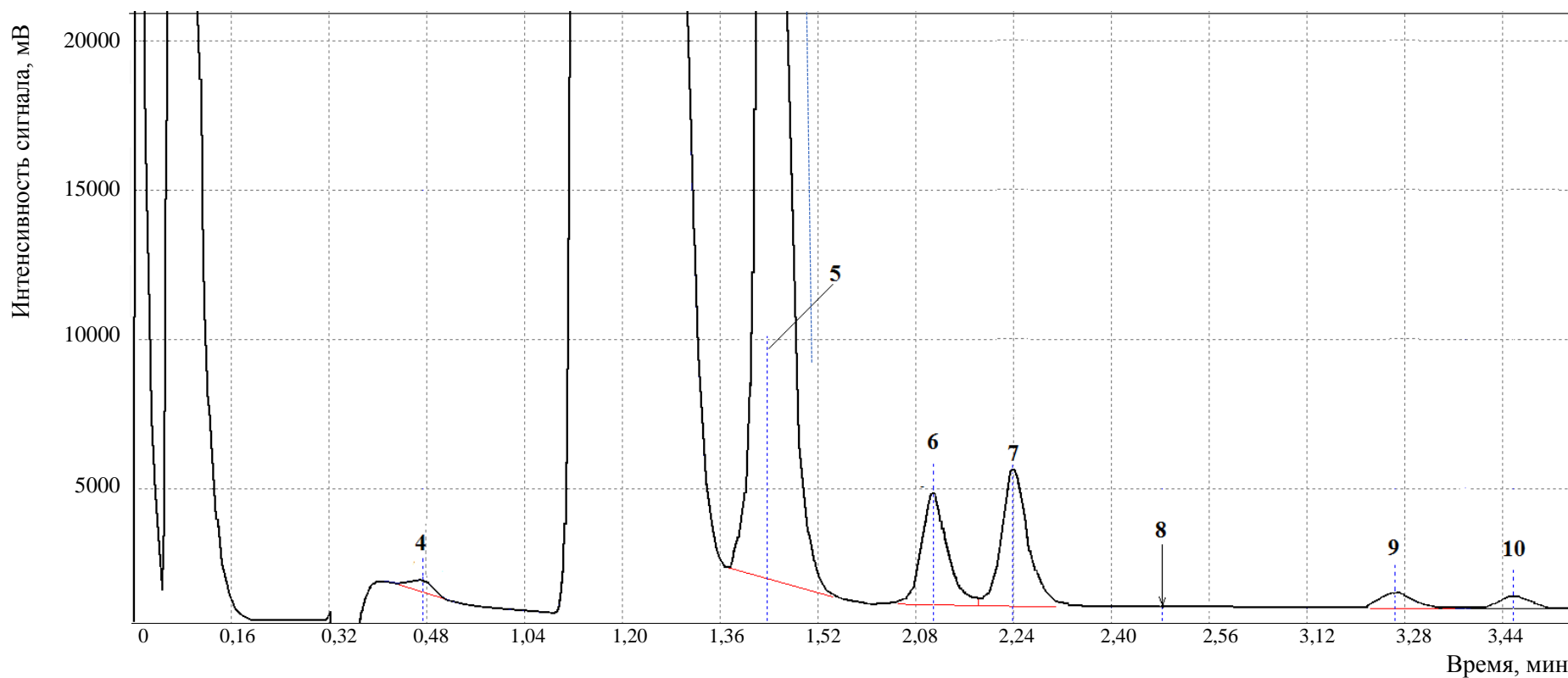


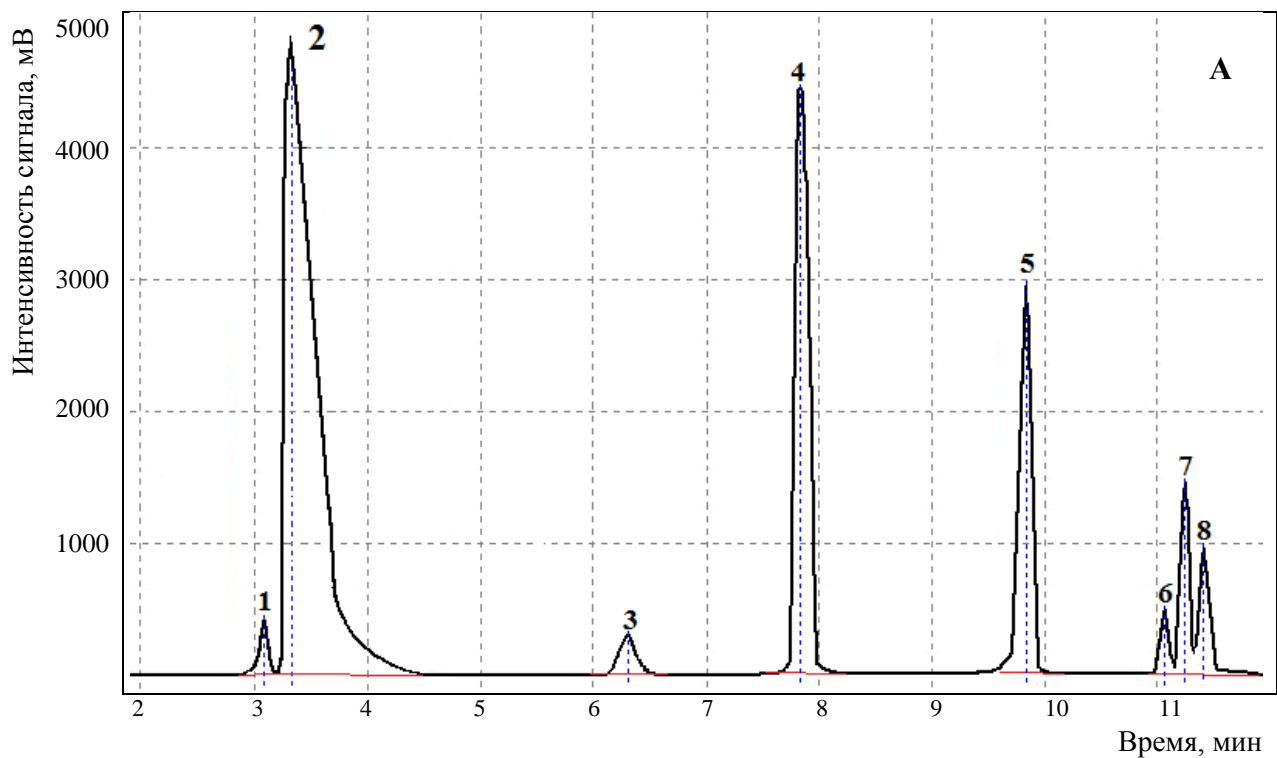
Рисунок В.4 – Типовая хроматограмма газа сепарации, полученная на потоковом хроматографе в изотермическом режиме на микронасадочной колонке (Porapak N) с детектированием на ДТП



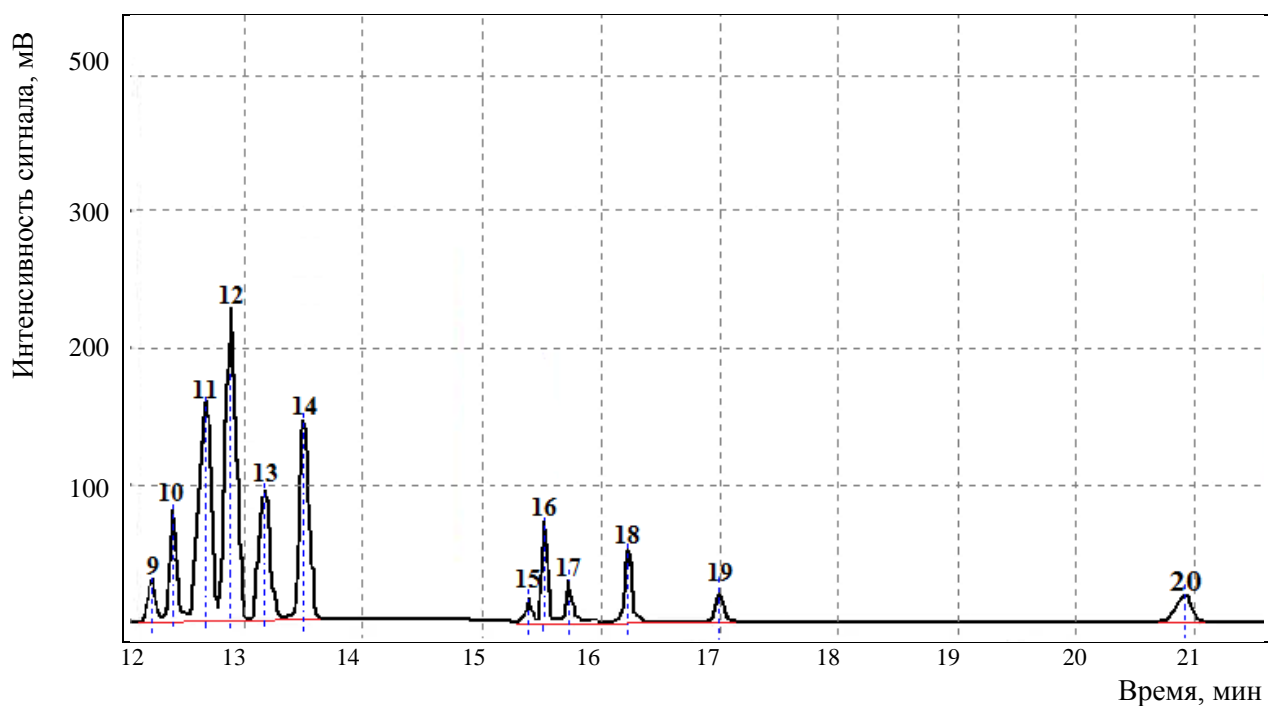


4 – C<sub>6+</sub>высшие, 5 – пропан, 6 – *изо*-бутан, 7 – *н*-бутан, 8 – неопентан, 9 – *изо*-пентан, 10 – *н*-пентан

Рисунок В.5 – Типовая хроматограмма газа сепарации, полученная на потоковом хроматографе в изотермическом режиме на микронасадочной колонке (E301 на Chromosorb P NAW) с детектированием на ДТП

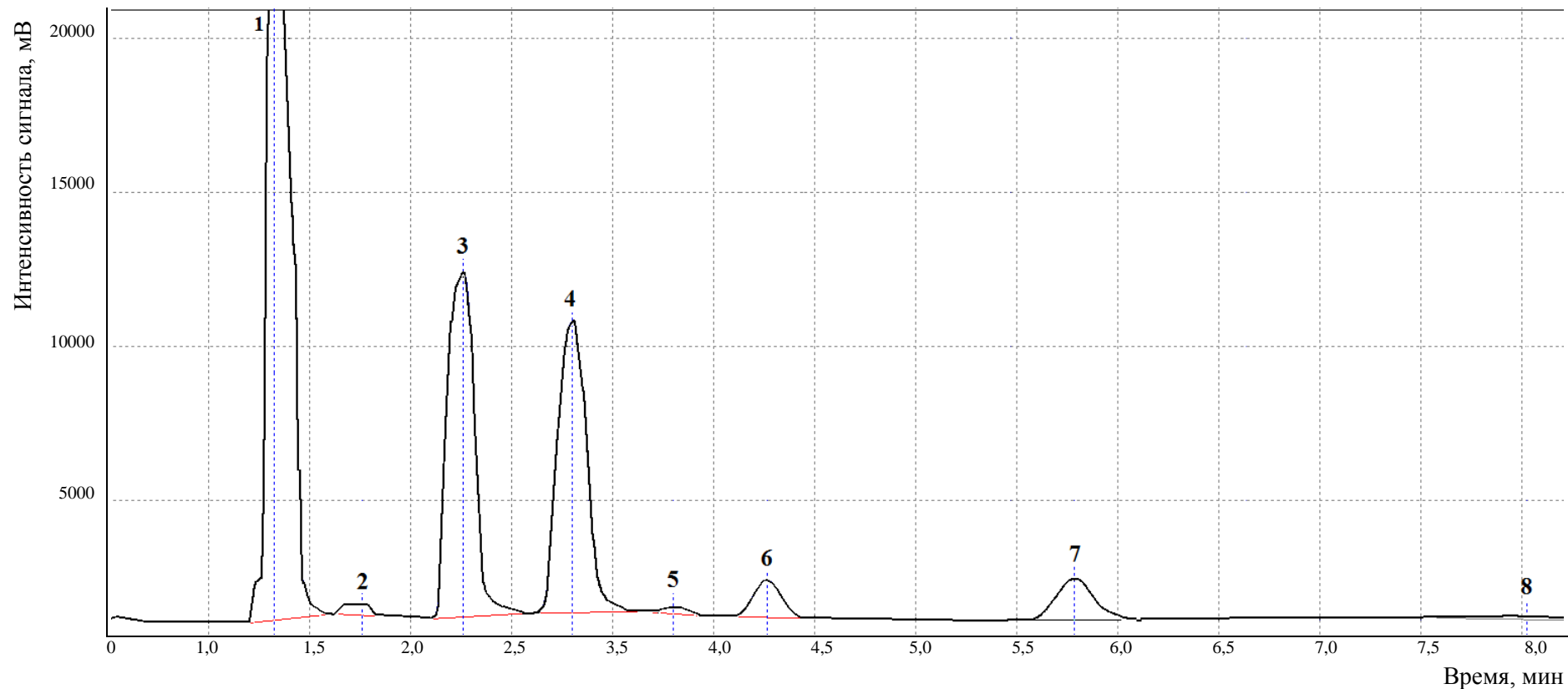


1 – карбонилсульфид, 2 – сероводород, 3 – дисульфид углерода, 4 – метилмеркаптан, 5 – этилмеркаптан, 6 – диметилсульфид, 7 – *изо*-пропилмеркаптан, 8 – *н*-пропилмеркаптан,



9 – 2-метил-2-пропилмеркаптан, 10 – 2-метил-1-пропилмеркаптан, 11 – 1-метил-1-пропилмеркаптан, 12 – метилэтилсульфид, 13 – *n*-бутилмеркаптан, 14 – диметилдисульфид, 15 – диэтилсульфид, 16 – 2-этилтиофен, 17 – 2,5-диметилтиофен, 18 – метилэтилдисульфид, 19 – тетрагидротиофен, 20 – диэтилдисульфид

Рисунок В.6 – Типовая хроматограмма серосодержащих соединений газа сепарации, полученная на лабораторном хроматографе в режиме программирования температуры на капиллярной колонке (GS-GasPro) с детектированием на ПФД (разделена на две части (А) и (Б) в разных масштабах)



1 – сероводород, 2 – метилмеркаптан, 3 – этилмеркаптан, 4 – *изо*-пропилмеркаптан, 5 – 2-метил-2-пропилмеркаптан, 6 – *n*-пропилмеркаптан. 7 – 1-метил-1-пропилмеркаптан, 8 – *n*-бутилмеркаптан.

Рисунок В.7 – Типовая хроматограмма, полученная на потоковом хроматографе в изотермическом режиме на капиллярной колонке (полидиметилсилоксан, МХТ-1) с детектированием на ЭХД

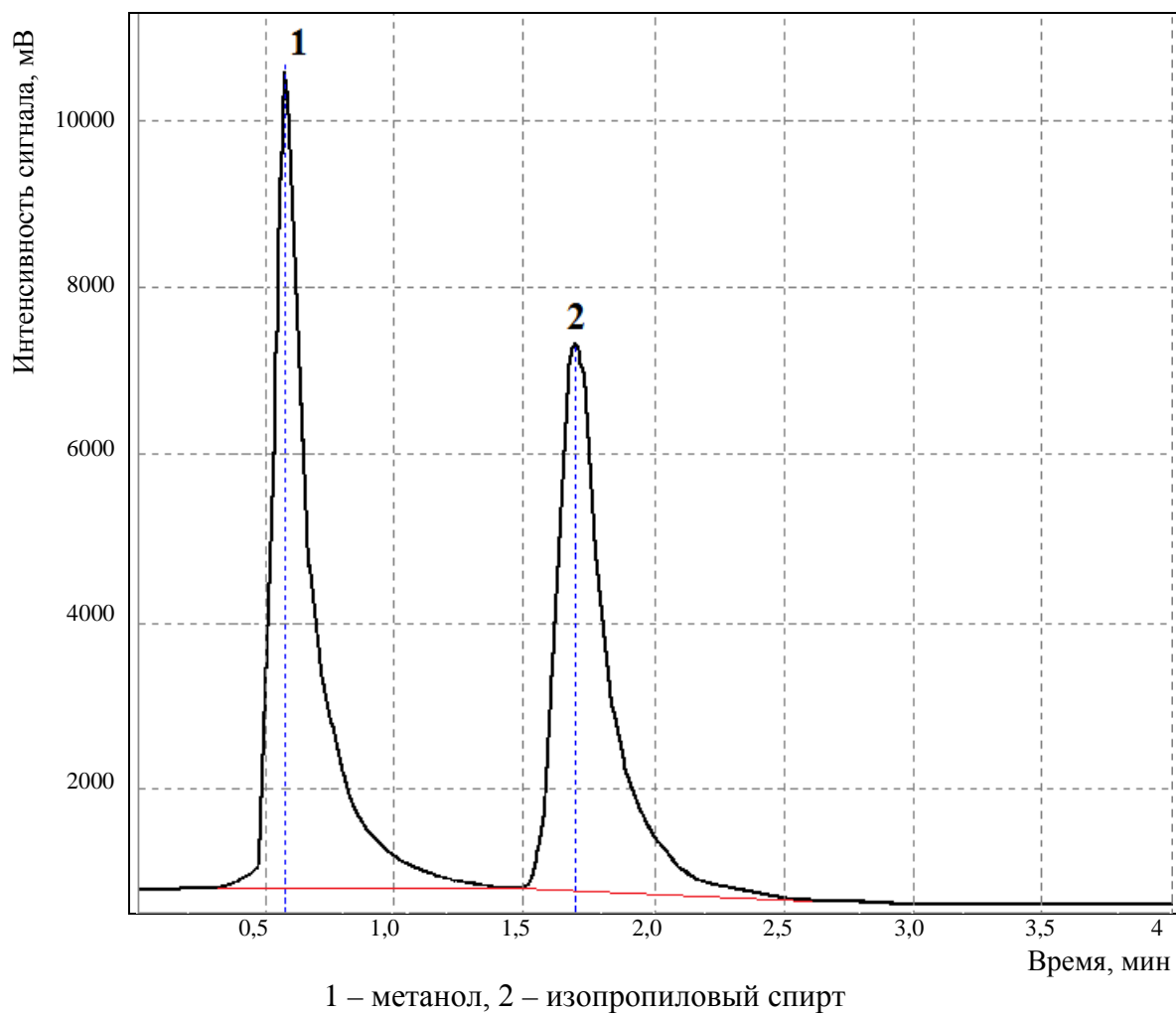


Рисунок В.8 – Типовая хроматограмма водного раствора метанола с внутренним стандартом (изопропиловый спирт), полученная на лабораторном хроматографе в изотермическом режиме на насадочной колонке (HayeSep S) с детектированием на ПИД

## Библиография

- [1] Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности "Правила безопасности в нефтяной и газовой промышленности", утвержденные приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 12 марта 2013 г. № 101.
- [2] Гигиенические нормативы Российской Федерации ГН 2.2.5.1313-03      Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны
- [3] Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности "Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением», утвержденные приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 25 марта 2014 г. № 116
- [4] Технический регламент Таможенного союза «О безопасности оборудования, работающего под избыточным давлением»  
ТР ТС 032/2013
- [5] Санитарные правила СП 2.3.3.2892-11      Санитарно-гигиенические требования к организации и проведению работ с метанолом
- [6] Федеральный закон от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений»

---

ОКС 75.060

Ключевые слова: газ сепарации, компонентный состав, молярная доля,  
газохроматографический метод

---

**ГОСТ Р**

*(проект, первая редакция)*