

ЕВРАЗИЙСКИЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(EASC)
EURO-ASIAN COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(EASC)



МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

ГОСТ
10679—
201__
(Проект RU,
окончательная
редакция)

ГАЗЫ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ СЖИЖЕННЫЕ
Метод определения углеводородного состава

Настоящий проект стандарта не подлежит
применению до его принятия



Москва
Стандартинформ
201_

Предисловие

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

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены».

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Акционерным обществом «Волжский научно – исследовательский институт угле-водородного сырья» (АО «ВНИИУС»), МТК 52 «Природный и сжиженные газы»

2 ВНЕСЁН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт)

от 3 ПРИНЯТ Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 201_ г.)

За принятие стандарта проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Сокращённое наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	AZ	Азстандарт Минэ-
Армения	AM	кономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Грузия	GE	Грузстандарт
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Туркменистан	TM	Главгосслужба «Туркменстандартлары»
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 ВЗАМЕН ГОСТ 10679—76.

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок – в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомления и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (www.gost.ru).

©Стандартинформ, 201_

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведён, тиражирован и распространён в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии.

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Термины, определения и обозначения	2
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам и реактивам	3
5 Метод измерений	4
6 Требования к обеспечению безопасности выполняемых работ и охраны окружающей среды	4
7 Требования к квалификации исполнителей	5
8 Требования к условиям выполнения хроматографических измерений	5
9 Отбор и хранение проб	6
10 Подготовка к проведению измерений	6
11 Проведение измерений	7
12 Обработка результатов измерений	8
13 Оформление результатов измерений	12
14 Контроль точности измерения	12
Приложение А (обязательное) Требования к метрологическим характеристикам стандартных образцов – имитаторов состава сжиженных углеводородных газов	14
Приложение Б (рекомендуемое) Типовые хроматограммы сжиженных углеводородных газов	15
Приложение В (рекомендуемое) Подготовка насадочных колонок	22
Приложение Г (обязательное) Определение относительных поправочных коэффициентов	25
Приложение Д (справочное) Значения молярных масс углеводородов	26
Библиография	27
Библиографические данные	28

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

Газы углеводородные сжиженные

Метод определения углеводородного состава

Liquefied hydrocarbon gases.
Method for determination of the hydrocarbon compound

Дата введения _____

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт распространяется на сжиженные углеводородные газы (пропан, пропен, бутаны, бутены с примесями сопутствующих компонентов и/или их смеси), получаемые при переработке нефти, газового конденсата, попутного нефтяного и природного газов, и устанавливает метод измерения содержания входящих в их состав парафиновых и олефиновых углеводородов $C_1 - C_5$ и выше в единицах массовой или молярной доли в диапазонах измерений, указанных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений массовой и молярной доли углеводородных компонентов в сжиженных углеводородных газах

Наименование компонента	Диапазон значений массовой доли, %	Диапазон значений молярной доли, %
Метан	0,01 – 2,00	0,01 – 6,00
Этан, этен, этин, пропин	0,01 – 2,00	0,01 – 4,00
Пропан, пропен	0,01 – 98,80	0,01 – 98,80
изо-Бутан, н-бутан	0,01 – 60,00	0,01 – 54,00
Бутены, бутадиен-1,3	0,01 – 50,00	0,01 – 50,00
*Пентаны, пентены, пентадиены	0,01 – 6,00	0,01 – 6,00
*Гексаны	0,01 – 6,00	0,01 – 5,00
Циклопропан	0,01 – 1,00	0,01 – 1,50

*По настоящему стандарту можно измерять содержание углеводородов в более широком диапазоне значений массовой (молярной) доли.

1.2 Данные по компонентному составу сжиженных углеводородных газов можно использовать для упрощенного вычисления значений их физических свойств, таких как плотность, давление насыщенных паров, октановое число.

1.3 Настоящий метод измерений предназначен для применения в аналитических (испытательных) лабораториях нефтехимических, газо- и нефтеперерабатывающих предприятий при контроле физико-химических свойств качества сжиженных углеводородных газов.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

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

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

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

ГОСТ 12.1.009 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Требования и определения

ГОСТ 12.4.010 Система стандартов безопасности труда. Средства защиты. Рукавицы специальные. Технические условия

ГОСТ 12.4.011 Система стандартов безопасности труда. Средства защиты работающих

ГОСТ 10679–201_

(Проект RU, окончательная редакция)

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

ГОСТ 12.4.068 Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты дерматологические. Классификация и общие требования

ГОСТ 12.4.103 Система стандартов безопасности труда. Одежда специальная защитная, средства индивидуальной защиты ног и рук. Классификация

ГОСТ 12.4.253 (EN 166:2002) Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты глаз. Общие технические требования

ГОСТ 83 Реактивы. Натрий углекислый безводный. Технические условия

ГОСТ 7019 Кислота азотная концентрированная. Технические условия

ГОСТ 1770 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки.

Общие технические условия

ГОСТ 2768 Ацетон технический. Технические условия

ГОСТ 3164 Масло вазелиновое медицинское. Технические условия

ГОСТ 3022 Водород технический. Технические условия

ГОСТ 4461 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 6613 Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия

ГОСТ 6709 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 8728 Пластификаторы. Технические условия

ГОСТ 9147 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 14921 Газы углеводородные сжиженные. Методы отбора проб

ГОСТ 17433 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязнённости

ГОСТ 17567 Хроматография газовая. Термины и определения

ГОСТ 24104 Весы лабораторные. Общие технические требования

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

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

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

ГОСТ OIML.R 76 – 1 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

Примечание – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов на территории государства по соответствующему указателю стандартов, составленному по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт изменён, то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться изменённым стандартом, а при замене на другой стандарт – стандартом, действующим вместо заменённого стандарта. Если ссылочный стандарт отменён без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины, определения и обозначения

3.1 В настоящем стандарте применены термины, определения и обозначения в соответствии с ГОСТ 17567 и [1] – [6], а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1.1 **газы углеводородные сжиженные**; СУГ: Смесь углеводородов (пропана, пропена, бутанов, бутенов и бутadiensов с присутствием метана, этана, этена, пентанов и пентенов) в сжиженном состоянии.

3.1.2 **предел детектирования**: Минимальное количество анализируемого вещества, которое можно зарегистрировать при помощи данного детектора;

3.1.3 **предел обнаружения**: Наименьшее содержание компонента, которое может быть количественно определено с помощью используемой методики измерений с установленными значениями показателей точности.

3.2 В настоящем стандарте использованы следующие символы и сокращения:

w_i – массовая доля компонента i в СУГ, %;

x_i – молярная доля компонента i в СУГ, %;

C_{5+} – группа углеводородов с числом атомов углерода от пяти и выше, массовую (молярную) долю которых рассматривают как один компонент со свойствами n -пентана.

Примечание – Остальные символы указаны в тексте стандарта.

ДТП – детектор по теплопроводности;
ГСО – государственный стандартный образец;
ПВД – детектор пламенно-ионизационный;
РПС – регулируемое пневмосопротивление;
СКО – среднее квадратическое отклонение;
ПДМС – полидиметилсилоксан;
ВМ – масло вазелиновое (медицинское);
ДБФ – дибутилфталат;
ОДПН – бис – 2 (цианэтил)овый эфир;
ТЗК – трепел Зикеевского карьера. Твёрдый носитель для хроматографии на основе диатомита;
ТЭГДБ – триэтиленгликольдибутират.

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

4.1 Газовый хроматограф лабораторный, оснащённый:

а) детектором по теплопроводности или пламенно-ионизационным, обеспечивающим предел обнаружения массовой доли компонентов не более 0,001 %;

б) колонкой насадочной или капиллярной, обеспечивающей удовлетворительное разделение компонентов анализируемой пробы при условиях выполнения измерений;

в) термостатом колонок, обеспечивающим программируемое регулирование скорости подъёма температуры и/или поддержание заданной температуры с погрешностью не более 0,1 °С в диапазоне рабочих температур. Регулирование температуры при измерениях должно обеспечить повторяемость времени удерживания не более 3 с;

г) программным обеспечением, выполняющим функции управления хроматографом и обработки хроматографических данных, предусматривающей автоматизированную и ручную обработку хроматограмм, позволяющей получать графическое изображение хроматограммы, идентификацию пиков, определение площади хроматографического пика, расчёт результатов анализа методом внутренней нормализации, а также представление и хранение данных;

д) электронными средствами поддержания скорости и давления потоков газа – носителя, водорода и воздуха, обеспечивающими получение стабильных характеристик удерживания определяемых компонентов;

е) насадочным или капиллярным испарителем;

ж) системой ввода образца, обеспечивающей ввод постоянного объёма пробы СУГ от 0,05 до 1,00 мм³ в зависимости от выбранной комплектации прибора. Система дозирования образца СУГ, включающая кран – дозатор из коррозионностойкого материала и РПС, должна обеспечить повторяемость вводимого количества пробы не более 2 % при требуемой чувствительности для обнаружения минимального содержания определяемого компонента согласно п. 1.1, при этом содержание компонентов в измеряемом образце не должно превышать верхний предел линейности детектора;

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

к) краном – переключателем для обратной продувки (при необходимости).

4.2 Стандартные образцы утверждённого типа – газо-жидкостные смеси, имитирующие состав исследуемого образца СУГ, например, ГСО-СУГ-ПА, ГСО-СУГ-БТ, ГСО-СУГ-ПТ, ГСО-СУГ-ПБТ (СПБТ), ГСО-СУГ-ПБА, СУГ-Ю-1. В паспорте на ГСО – СУГ должно быть указано содержание компонентов как в массовых, так и молярных долях. Требования к метрологическим характеристикам стандартных образцов приведены в приложении А.

4.3 Баллонный редуктор по ГОСТ 13861.

4.4 Вакуумный насос типа АД.

4.5 Весы лабораторные второго класса точности и ценой деления 0,001 г по ГОСТ 24104 или ГОСТ OIML.R 76 – 1.

4.6 Термометр лабораторный с ценой деления 1,0 °С по ГОСТ 28498.

4.7 Колба круглодонная типа КГУ–2–2–100 или КГУ–3–2–100 по ГОСТ 25336.

4.8 Ступка по ГОСТ 9147.

4.9 Стакан 3 по ГОСТ 9147 или типа Н–1–150 по ГОСТ 25336.

4.10 Барометр–анероид с диапазоном измерений от 80 до 106 кПа (630 – 800 мм. рт. ст.) и ценой деления 0,1 кПа типа БАММ-1.

4.11 Гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 20 % до 90 % и абсолютной погрешностью 5 %.

4.12 Пробоотборник металлический по ГОСТ 14921. Вместимость пробоотборника зависит от количества продукта, необходимого для измерения конкретного показателя (или показателей) качества.

ГОСТ 10679–201_

(Проект RU, окончательная редакция)

- 4.13 Колбонагреватель лабораторный типа ПЭ–4100.
- 4.14 Сита лабораторные с сетками по ГОСТ 6613.
- 4.15 Печь муфельная электрическая, обеспечивающая нагрев до 1100 °С типа СНОЛ 3/11.
- 4.16 Микрошприц или шприц любого типа вместимостью 1 см³.
- 4.17 Шкаф сушильный любого типа, обеспечивающий нагревание до 150 °С.
- 4.18 Чашка фарфоровая по ГОСТ 9147.
- 4.19 Эксикатор 2 – 230 по ГОСТ 25336.
- 4.20 Гелий сжатый марки А.

4.21 Водород марки А по ГОСТ 3022. Допускается использовать генератор водорода, обеспечивающий получение водорода по ГОСТ 3022.

4.22 Воздух сжатый класса 1 по ГОСТ 17433. Допускается использовать компрессор любого типа, обеспечивающий необходимое давление и чистоту воздуха.

- 4.23 Носители твёрдые для хроматографии:
- оксид алюминия активный, фракция размером частиц от 0,250 до 0,315 мм или от 0,250 до 0,500 мм;
 - ТЗК, фракция размером частиц от 0,250 до 0,315 мм или от 0,250 до 0,500 мм;
 - кирпич диатомитовый измельчённый, фракция с размером частиц от 0,14 до 0,25 мм или от 0,250 до 0,315 мм или другой твёрдый носитель, обеспечивающий аналогичное разделение.

4.24 Фазы жидкие для хроматографии квалификации ч.д.а.:

- ТЭГДБ],
- ДБФ по ГОСТ 8728,
- ВМ по ГОСТ 3164,
- ОДПН для хроматографии, квалификации ч.д.а. или ч.

4.25 Ацетон по ГОСТ 2306.

4.26 Эфир диэтиловый.

4.27 Кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 7019.

4.28 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

4.29 Индикатор метиловый оранжевый, водный раствор массовой долей 0,2 %.

4.30 Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83.

4.31 Пропан с массовой долей не менее 90 %.

Средства измерений поверяют в установленном порядке.

Примечание – Допускается применять другие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы с характеристиками, не уступающими указанным, и обеспечивающие получение результатов измерений с нормативами точности не ниже предусмотренных настоящим стандартом.

5 Метод измерений

Метод измерения массовой доли СУГ основан на разделении углеводородных компонентов анализируемой пробы с помощью газовой хроматографии, последующей их регистрации детектором по теплопроводности или пламенно-ионизационным и количественном расчёте результатов анализа методом внутренней нормализации.

6 Требования к обеспечению безопасности выполняемых работ и охраны окружающей среды

6.1 К выполнению измерений допускают сотрудников, изучивших требования к обеспечению мер безопасности при работе на хроматографе, изложенные в соответствующем разделе руководства по эксплуатации прибора.

6.2 Помещение лаборатории, в котором проводят работу с СУГ, в соответствии с положениями ГОСТ 12.4.021 должно быть оснащено вентиляцией, обеспечивающей нормы санитарной гигиены по ГОСТ 12.1.005, удовлетворять требованиям пожаро – и взрывобезопасности согласно ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения, регламентированные ГОСТ 12.4.009.

6.3 Компоненты фракций СУГ по токсикологической характеристике относят согласно ГОСТ 12.1.005 к веществам класса опасности «IV». При работе с этими веществами необходимо соблюдать в соответствии с ГОСТ 12.1.007 общие требования безопасности, установленные для

вредных веществ, санитарного ограничения их содержания в воздухе рабочей зоны и его периодического контроля.

6.4 Все сотрудники, работающие с СУГ, для предотвращения или уменьшения воздействия опасных и вредных производственных факторов должны быть обеспечены в соответствии с требованиями ГОСТ 12.4.011 средствами как коллективной, так и индивидуальной защиты.

6.5 Лица, отбирающие пробы СУГ, должны иметь средства индивидуальной защиты: защитные очки по ГОСТ 12.4.253, спецодежду, обувь, рукавицы или перчатки по ГОСТ 12.4.103 и ГОСТ 12.4.010, а также мази и пасты в соответствии с ГОСТ 12.4.068 согласно установленным нормативам.

Примечание – Настоящий стандарт не содержит указаний по всем проблемам безопасности, возникающим при отборе, хранении и анализе проб СУГ. Пользователь должен предусмотреть меры по обеспечению безопасности и здоровья работников и определить соответствующие ограничения.

7 Требования к квалификации исполнителей

К выполнению измерений углеводородного состава СУГ допускают сотрудников, имеющих среднее специальное или высшее образование, владеющих техникой анализа методом газовой хроматографии, знающих алгоритм обработки результатов измерений, строго соблюдающих инструкцию по эксплуатации газового хроматографа, прошедших обязательный инструктаж и проверку знаний по технике безопасности и охране труда, имеющих допуск к работе согласно утверждённым в установленном порядке инструкциям лаборатории.

8 Требования к условиям выполнения измерений

8.1 Общие условия выполнения хроматографических измерений

8.1.1 При выполнении измерений соблюдают условия, регламентированные ГОСТ 26703 и/или установленные в эксплуатационной документации на измерительное оборудование.

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

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

8.2 Условия выполнения хроматографического анализа

8.2.1 При выполнении измерений допускается использовать различные аналитические системы, обеспечивающие соблюдение требований п. 4.1.

8.2.2 Применяемая аналитическая система должна обеспечить необходимую степень разделения основных компонентов СУГ, которая должна быть не менее 0,5. Степень разделения вычисляют по ГОСТ 17567 (п. п. 41 или 42).

8.2.3 В качестве примера в таблицах 2 и 3 приведены часто применяемые аналитические системы и условия проведения измерений компонентного состава СУГ.

Т а б л и ц а 2 – Условия выполнения измерений и требования к насадочным колонкам*

Наименование параметра	Значение параметра				
	ТЗК / (ВМ + ДБФ)	Al ₂ O ₃ / ВМ	ТЗК / ВМ	ТЗК / ОДПН	Кирпич / ТЭГДБ
Колонка					
Длина колонки, м:	6				
секция 1 – ТЗК + ВМ	4	–	–	–	–
секция 2 – ТЗК + ДБФ	2				
Внутренний диаметр колонки, мм	3				
Температура термостата колонок, °С	50			25 – 35	
Температура термостата детектора (ДТП или ПИД), °С	120 ± 10				
Температура термостата испарителя, °С	55 ± 5,0				
Газ-носитель:	Гелий				
ДТП	Гелий, азот				
ПИД					

Окончание таблицы 2

Наименование параметра	Значение параметра
Расход газа-носителя, см ³ /мин	40 – 50
Объём пробы, мм ³ (мкл) ДТП ПВД	0,50 – 1,00 0,10 – 0,30
Продолжительность измерений, мин	25 – 35
*Ток детектора для ДТП, расходы вспомогательных газов для ПВД (воздух, водород, поддув газа-носителя) задают в соответствии с рекомендациями руководства по эксплуатации хроматографа.	

Хроматограммы некоторых фракций СУГ, полученные при условиях выполнения измерений, указанных в таблице 2, приведены на рисунках Б.1 – Б.13 (приложение Б).

8.2.4 В таблице 3 приведены условия выполнения измерений и требования к капиллярным колонкам.

Таблица 3 – Условия выполнения измерений и требования к капиллярным колонкам

Параметр	Значение параметра	
	Колонка WCOT	Колонка PLOT
Материал колонки	Плавленый кварц	
Длина колонки, м	100	30/или 50
Внутренний диаметр, мм	0,25	0,53
Неподвижная фаза, толщина плёнки, мкм	ГДМС, 0,5	–
Сорбент, мкм	–	Al ₂ O ₃ /Na ₂ SO ₄ , 15
Начальная температура термостата колонок, °С:	0	100
Время выдерживания, мин	15	7
Скорость первого этапа нагревания термостата колонки, °С/мин	1	5
Конечная температура первого этапа нагревания термостата колонки, °С	25	180
Время выдерживания, мин	15	–
Скорость второго этапа нагревания термостата колонки, °С/мин	1	–
Конечная температура нагревания термостата колонки, °С	35	–
Температура испарителя, °С	50 – 60	
Температура ПВД, °С	250	250
Газ-носитель	Гелий (азот)	
Расход газа-носителя, см ³ /мин	3,07	6,5
Расход водорода, см ³ /мин	20	50
Расход воздуха, см ³ /мин	200	500
Деление потока	1:50	1:40
Объём пробы, мм ³	0,10 – 0,25	
Время анализа, мин	25 – 35	
Примечание – В зависимости от используемой модели хроматографа и аналитической колонки допускается изменение условий измерений с целью их оптимизации для обеспечения разделения компонентов не хуже, чем на типовых хроматограммах, приведённых в приложении А.		

Хроматограммы СУГ, полученные при условиях, указанных в таблице 3, представлены на рисунках Б.14 – Б.15 (приложение Б).

9 Отбор и хранение проб

9.1 Пробы СУГ отбирают и хранят в соответствии с требованиями ГОСТ 14921.

10 Подготовка к проведению измерений

10.1 Перед выполнением анализа проводят:

а) подготовку хроматографической колонки;

б) подготовку измерительной аппаратуры.

10.2 Подготовка хроматографической колонки

10.2.1 Подготовка насадочных колонок

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

10.2.2 Подготовка капиллярных хроматографических колонок

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

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

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

10.3 Подготовка хроматографа

10.3.1 Подключение хроматографа к сети, проверку на герметичность и вывод на режим выполняют согласно руководству по эксплуатации хроматографа.

10.3.2 В зависимости от цели измерений и возможностей хроматографического оборудования анализ сжиженных газов, содержащих углеводороды C_5 и выше, допускается проводить, применяя обратную продувку колонки потоком газа-носителя с регистрацией суммарного пика углеводородов.

11 Проведение измерений

11.1 Включают хроматограф согласно прилагаемой к нему инструкции и устанавливают заданный режим выполнения измерений в соответствии с п. 8.2. После стабилизации нулевой линии на максимальной чувствительной шкале прибора приступают к выполнению измерений.

Примечание — Перед выполнением (или после) измерений рекомендуется проводить контрольное («холодное») измерение, т. е. без ввода пробы, но при соблюдении условий измерений по п. 8.2. Данная процедура позволяет получить информацию о работе оборудования и проконтролировать возможное наличие (накопление) в аналитической системе остаточных нелетучих компонентов от предыдущих проб или из газа-носителя.

11.2 Пробу СУГ вводят в хроматограф краном-дозатором сжиженных газов с низа вертикально расположенного пробоотборника, установив на выходной линии дозатора РПС. При закрытом положении РПС осторожно открывают нижний вентиль пробоотборника, заполняя анализируемой пробой СУГ линию, ведущую к дозатору и РПС. После достижения жидкофазного потока пробы осторожно приоткрывают РПС и, плавно регулируя, продувают дозирующую систему от 15 до 20 с, визуально контролируя равномерность струи СУГ и её однофазность, т. е. отсутствие пузырьков во фторопластовом трубопроводе на входе и выходе из дозатора. При появлении сплошного потока пробы СУГ закрывают РПС и вводят образец в хроматограф. Продувка дозирующей системы СУГ способствует её охлаждению, обеспечивая более высокую повторяемость введения пробы в жидкофазном состоянии.

Примечания

1 Наличие пузырьков свидетельствует о разгазировании пробы при её вводе в хроматограф, что может быть вызвано недостаточным давлением насыщенных паров образца и, следовательно, ведёт к несопоставимым результатам.

При появлении пузырьков пробоотборник отсоединяют и повторно отбирают пробу СУГ или создают в пробоотборнике избыточное давление при помощи инертного газа (гелия).

2 При выполнении измерений с использованием пробоотборников поршневого типа (постоянного давления/переменного объёма) необходимо обратить внимание на соответствие технических характеристик крана – дозатора условиям его эксплуатации.

3 На линии, соединяющей пробоотборник с краном-дозатором, для предохранения его поверхности от повреждения устанавливают фильтр для улавливания механических примесей, которые могут образоваться при подсоединении/отсоединении к дозирующей системе баллонов с ГСО или измеряемым газом.

4 Допускается вводить пробы СУГ шприцем с клапаном для удерживания образца («запирающий шприц»).

11.3 Анализ проб СУГ, содержащих бутадиен-1,3, следует проводить на капиллярных колонках или насадочных, заполненных сорбентами на основе оксида алюминия и ВМ, или ТЗК и ОДПН, или диатомитового кирпича и ТЭГДБ.

12 Обработка результатов

12.1 Идентификацию компонентов анализируемого образца СУГ проводят сравнением с хроматограммой ГСО (или чистых компонентов), или типовыми хроматограммами фракций СУГ, полученными при идентичных условиях измерений, приведёнными на рисунках Б.1 – Б.15 (приложение Б), или по ориентировочным относительным характеристикам удерживания, представленным в таблицах 4 и 5 для аналитических систем, указанных в п.8.

.Т а б л и ц а 4 – Ориентировочные значения относительных характеристик удерживания углеводородов на насадочных колонках*

Углеводороды	Относительные времена удерживания				
	Al ₂ O ₃ /ВМ	ТЗК/ВМ	Кирпич / ТЭГДБ	ТЗК / ОДПН	ТЗК / (ВМ + ДБФ)
Метан	0,05	0,00	0,00	0,00	–
Этан	0,14	0,10	0,12	0,10	0,10
Этен	0,14	0,10	0,12	0,10	0,10
Пропан	0,36	0,33	0,30	0,30	0,32
Пропен	0,46	0,44	0,45	0,41	0,40
Циклопропан	0,72	-	0,86	0,58	–
Пропадиен	-	0,62	1,14	0,76	–
и-Бутан	0,82	0,72	0,67	0,82	0,71
н-Бутан	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
2,2-Диметилпропан	1,43	1,21	1,00	1,45	–
Бутен-1	1,25	1,21	1,35	1,26	1,21
Изобутен	1,34	1,41	1,35	1,35	1,36
транс-Бутен-2	1,43	1,56	1,72	1,45	1,54
Метилацетилен	–	1,56	1,99	1,60	–
цис-Бутен-2	1,68	1,81	1,99	1,60	1,80
Бутадиен-1,3	1,89	1,72	2,35	1,94	1,68
и-Пентан	2,27	2,35	2,19	2,38	2,29
3-Метилбутен-1	2,52	2,61	2,59	-	–
н-Пентан	2,75	2,89	2,87	2,76	2,91
Пентен-1	3,36	3,46	3,16	-	–
2-Метилбутен-1	3,64	4,21	3,49	-	–
транс-Пентен-2	3,64	4,21	3,81	-	–
цис-Пентен-2	4,21	4,65	3,94	-	–
2-Метилбутен-2	4,21	5,14	4,48	-	–
Изопрен	-	-	5,78	-	–
н-Гексан	-	-	6,35	-	–
транс-Пентадиен-1,3	-	-	7,33	-	–
цис-Пентадиен – 1,3	-	-	8,08	-	–
Циклопентадиен	-	-	9,77	-	–

*Приведённые характеристики удерживания рекомендуется корректировать, используя соответствующие ГСО.

12.2 Значение относительного времени удерживания $t_{\text{отн}}$ вычисляют по формуле

$$t_{\text{отн.}} = \frac{t_i - t_0}{t_B - t_0}, \quad (1)$$

где t_i — время удерживания компонента i , мин;
 t_0 — время удерживания несорбирующегося компонента (воздух), мин;
 t_B — время удерживания компонента сравнения (*n*-бутан), мин;

Т а б л и ц а 5 Значения относительных характеристик удерживания углеводородов на капиллярных колонках*

Углеводороды	Относительные времена удерживания	
	Колонка WCOT с ПДМС	Колонка PLOT с Al ₂ O ₃ /Na ₂ SO ₄
Метан	0,00	0,00
Этен	0,04	0,10
Этан	0,06	0,05
Пропен	0,23	0,56
Пропан	0,25	0,25
Метилацетилен	0,37	—
Пропадиен	0,39	1,08
Этин (ацетилен)	—	1,25
Циклопропан	0,50	0,51
<i>n</i> -Бутан	0,64	0,88
Бутен-1	0,76	2,67
Изобутен	0,90	2,76
Бутадиен-1,3	0,93	5,79
<i>n</i> -Бутан	1,00	1,00
<i>транс</i> -Бутен-2	1,13	2,40
2,2-Диметилпропан	1,17	—
<i>цис</i> -Бутен-2	1,35	3,20
3-Метилбутен-1	2,01	—
<i>n</i> -Пентан	2,49	3,40
Пентен-1	2,99	—
2-Метилбутен-1	3,25	—
<i>n</i> -Пентан	3,42	3,94
2-Метилбутадиен-1,3	3,59	—
<i>транс</i> -Пентен-2	3,76	—
<i>цис</i> -Пентен-2	4,08	—
2-Метилбутен-2	4,29	—
<i>n</i> -Гексан	8,19	—
<i>транс</i> -Пентадиен -1,3	4,42	—
<i>цис</i> -Пентадиен -1,3	4,82	—
Циклопентадиен	—	—
<i>n</i> -Гексан + высшие	—	10,69 – 23,13
Метанол	0,88	—

*Приведённые характеристики удерживания рекомендуется корректировать, используя соответствующие ГСО

12.3 Количественный состав анализируемого продукта вычисляют методом внутренней нормализации, основанной на определении соотношения концентраций компонентов. В качестве опре-

деляющего параметра используют приведённую площадь пика компонента, принимая сумму приведённых площадей пиков всех измеряемых компонентов за 100 %. Приведённую площадь пика компонента i находят, вводя соответствующий поправочный коэффициент, на который умножают определённое по хроматограмме значение площади пика i -го компонента. Значение массовой доли i -го компонента w_i или молярной x_i , проценты, вычисляют по формулам

$$w_i = \frac{k_{wi} S_i}{\sum(k_{wi} S_i)} \cdot 100, \quad (2)$$

$$x_i = \frac{\kappa_{xi} S_i}{\sum(\kappa_{xi} S_i)} \cdot 100, \quad (3)$$

где k_{wi} – значение относительного массового поправочного коэффициента к площади пика компонента i ;

S_i – значение площади пика компонента i в пробе СУГ, единицы площади;

$\sum(k_{wi} S_i)$ – сумма приведённых площадей пиков компонентов СУГ с использованием относительных массовых поправочных коэффициентов, единицы площади,

κ_{xi} – значение молярного относительного поправочного коэффициента к площади пика компонента i ;

$\sum(\kappa_{xi} S_i)$ – сумма приведённых площадей пиков компонентов СУГ с использованием относительных молярных поправочных коэффициентов, единицы площади.

Алгоритм определения значений поправочных коэффициентов с использованием ГСО – СУГ приведён в приложении Г.

Значения поправочных коэффициентов для компонентов СУГ, установленные теоретически и/или экспериментально относительно *n*-бутана, приведены в таблице 6.

Т а б л и ц а 6– Значения массовых и молярных поправочных коэффициентов *

Компоненты	ПИД	ДТП	
		массовые	молярные
Метан	1,10	0,65	2,36
Этан	1,03	0,86	1,66
Этен	0,97	0,84	1,74
Пропан	1,01	0,97	1,28
Пропен	0,97	0,93	1,28
Циклопропан	0,97	1,00 **	1,38
Пропадиен	0,92	1,12 **	1,62
и-Бутан	1,00	1,02	1,02
н-Бутан	1,00	1,00	1,00
2,2–диметилпропан	0,99	1,06	0,85
Бутен-1	0,97	0,99	1,03
Изобутен	0,97	1,00	1,04
<i>транс</i> -Бутен-2	0,97	0,96	0,99
Метилацетилен	0,97	1,01 **	1,46
<i>цис</i> -Бутен-2	0,97	0,94	0,97
Бутадиен-1,3	0,93	0,99	1,06
и-Пентан	0,99	1,05	0,85
3-Метилбутен-1	0,97	1,06	1,06
н-Пентан	0,99	1,01	0,81
Пентен-1	0,97	1,06	0,88
2-метилбутен-1	0,97	1,06	0,88

Окончание таблицы 6

Компоненты	ПИД	ДТП	
		массовые	молярные
<i>транс</i> -Пентен-2	0,97	1,06	0,88
<i>цис</i> -Пентен-2	0,97	1,06	0,88
2-Метилбутен-2	0,97	1,06	0,88
Метанол	2,21		

* Э. Лейбниц, Х.Г. Штруппе. Руководство по газовой хроматографии – М., МИР, 1988 – 510
 ** Значения коэффициентов вычислены по данным: Г. Мак-Нейр, Э. Бонелли. Введение в газовую хроматографию. – М.: Мир, 1970 – 277 с., М.С. Вигдергауз, Р.И. Измайлов. Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ. – М.: Наука, 1970 – 83 с.
 Указанные значения коэффициентов рекомендуется уточнять, используя ГСО

12.4 Состав пробы СУГ в единицах молярной доли x_i можно вычислить, исходя из значений измеренной массовой доли компонентов и их молярных масс M_i , в соответствии с формулой

$$x_i = \frac{w_i}{M_i} / \sum \frac{w_i}{M_i} \quad (4)$$

где M_i – молярная масса компонента i , г/моль. Значения молярных масс компонентов приведены в таблице Д.1 (приложение Д).

12.5 За результат измерений принимают среднее арифметическое значение двух последовательных единичных определений, расхождение между которыми не превышает значения предела повторяемости r , приведённого в таблице 7.

Если это условие не выполняется, то результаты признают сомнительными и проводят ещё одно измерение. Результаты измерений признают приемлемыми, если

$$w_i^{\max} - w_i^{\min} \leq 3,31 \cdot \sigma_r, \quad (5)$$

где w_i^{\max} и w_i^{\min} – максимальное и минимальное значения из трёх последовательных результатов измерений i - компонента в пробе СУГ;

3,31 – значение коэффициента критического диапазона для трёх измерений и $P = 0,95$ [4,7];

σ_r – показатель повторяемости в виде СКО для данного диапазона измерений вычисляют по формуле

$$\sigma_i = \frac{r}{2,77} \quad (6)$$

где r – показатель предела повторяемости для данного диапазона измерений, приведённый в таблице 7;
 2,77 – коэффициент критического диапазона для двух измерений.

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

При превышении критического диапазона для трёх результатов измерений получают четвёртый результат измерений. Если для четырёх результатов измерений выполняется условие

$$w_i^{\max} - w_i^{\min} \leq 3,63 \cdot \sigma_r, \quad (7)$$

где 3,63 – значение коэффициента критического диапазона для четырёх измерений и $P = 0,95$, то результаты признают приемлемыми и в качестве окончательного результата фиксируют среднее арифметическое значение четырёх последовательных единичных измерений.

Если по результатам измерений получают значение, превышающее критический диапазон, то следует прекратить измерения, выяснить и устранить причины получения отрицательных результатов проверки приемлемости.

13 Оформление результатов измерений

13.1 Результат измерений массовой (молярной) доли углеводородных компонентов в СУГ записывают в виде

$$[w_i \pm U_{(w_i)}], \%, \quad (8)$$

$$[x_i \pm U_{(x_i)}], \%, \quad (9)$$

где $U_{(w_i)}$ и $U_{(x_i)}$ — абсолютная расширенная неопределённость результата измерения массовой и молярной доли углеводородного компонента i в СУГ соответственно, выраженная в процентах, при коэффициенте охвата $k = 2$ (соответствует границе абсолютной погрешности при $P = 0,95$).

$U_{(w_i)}$ и $U_{(x_i)}$ вычисляют по формулам, приведённым в таблице 7.

Таблица 7

Диапазон массовой w или молярной x доли, %	Предел повторяемости (сходимости) r , %	Абсолютная расширенная неопределённость* (при коэффициенте охвата $k = 2$)
От 0,005 до 0,100 включ.	$0,150 w + 0,0002$ $0,150 x + 0,0002$	$0,209 w + 0,00025$ $0,209 x + 0,00025$
Св. 0,100 до 0,300 включ.	$0,054 w + 0,0096$ $0,054 x + 0,0096$	$0,075 w + 0,0135$ $0,075 x + 0,0135$
Св. 0,300 до 1,000 включ.	$0,064 w - 0,0036$ $0,064 x - 0,0036$	$0,090 w - 0,0050$ $0,090 x - 0,0050$
Св. 1,000 до 3,000 включ.	$0,057 w + 0,0079$ $0,057 x + 0,0079$	$0,080 w + 0,0110$ $0,080 x + 0,0110$
Св. 3,000 до 10,000 включ.	$0,040 w + 0,0310$ $0,040 x + 0,0310$	$0,056 w + 0,0440$ $0,056 x + 0,0440$
Св. 10,000 до 30,000 включ.	$0,027 w + 0,1640$ $0,027 x + 0,1640$	$0,037 w + 0,2300$ $0,037 x + 0,2300$
Св. 30,000 до 99,800 включ.	$1,175 - 0,006 w$ $1,175 - 0,006 x$	$1,644 - 0,0090 w$ $1,644 - 0,0090 x$

*Соответствует доверительным границам абсолютной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$.
 w (x) — среднее арифметическое значение двух последовательных измерений массовой (молярной) доли углеводородного компонента в СУГ, %.

13.2 Результат измерения массовой (молярной) доли углеводородных компонентов в СУГ округляют до второго десятичного знака.

Округление проводят следующим образом.

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

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

Затем проводят округление результата. Результат округляют до того же десятичного знака, которым заканчивается округлённое значение абсолютной неопределённости $U_{(w_i)}$.

13.3 Если полученное значение массовой (молярной) доли компонента в пробе СУГ менее нижней границы диапазона измерений, указанного в таблице 1, то результат измерения записывают в виде «менее» и указывают нижнюю границу диапазона измерений.

13.4 Результат измерения оформляют по форме, принятой в лаборатории.

Примечание — Можно указывать индивидуальное содержание определяемых олефинов и диолефинов $C_4 - C_5$ или в виде суммы.

14 Контроль точности результатов измерений

14.1 Проводят идентификацию компонентов в анализируемой пробе СУГ по п. 12.1. Отклонение от установленных для конкретной аналитической системы при внедрении методики характеристик удерживания должно быть не более 5 %. Превышение этого показателя указывает на нарушение процедуры выполнения измерения.

14.2 Оперативный контроль приемлемости результатов измерений, полученных по данной методике, выполняют по оценке повторяемости для каждого результата.

14.3 Периодический контроль точности результатов измерений проводят в соответствии с планом внутрिलाбораторного контроля (согласно Руководству по качеству лаборатории) не реже одного раза в год, используя в качестве контрольного образца ГСО, с последующей оценкой расширенной неопределённости (абсолютной погрешности) измерений и её составляющих по [7]. Алгоритм проведения внутреннего контроля точности приведён в [5].

Результаты контроля считают удовлетворительными для всех измеряемых компонентов, если отклонение среднего арифметического значения двух последовательных измерений массовой или молярной доли компонентов в контрольном образце от значения массовой или молярной доли, указанного в паспорте на контрольный образец, не превышает значения расширенной неопределённости, вычисленного по формулам таблицы 7.

Приложение А
(обязательное)

Требования к метрологическим характеристикам стандартных образцов – имитаторов состава сжиженных углеводородных газов

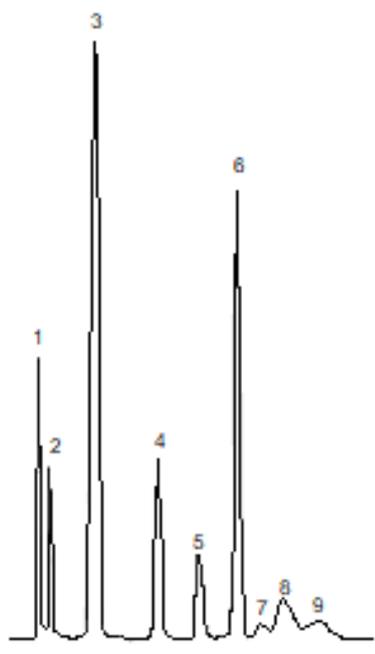
Т а б л и ц а А.1– Метрологические характеристики ГСО – имитаторов состава сжиженных углеводородных газов

Наименование компонентов*	Диапазон массовой w или молярной доли x , %	Абсолютная погрешность при $P = 0,95$
Парафины $C_1 - C_5$ Олефины $C_2 - C_5$ Диолефины $C_4 - C_5$	От 0,005 до 0,100 включ.	$0,1045 w + 0,000125$ $0,1045 x + 0,000125$
	Св. 0,100 до 0,300 включ.	$0,0375 w + 0,00675$ $0,0375 x + 0,00675$
	Св. 0,300 до 1,000 включ.	$0,0450 w + 0,0025$ $0,0450 x + 0,0025$
	Св. 1,000 до 3,000 включ.	$0,0400 w + 0,0055$ $0,0400 x + 0,0055$
	Св. 3,000 до 10,000 включ.	$0,0280 w + 0,022$ $0,0280 x + 0,022$
	Св. 10,000 до 30,000 включ.	$0,0185 w + 0,115$ $0,0185 x + 0,115$
	Св. 30,000 до 99,800 включ.	$0,8220 - 0,0045 w$ $0,8220 - 0,0045 x$
	*Перечень компонентов и их содержание в ГСО – СУГ устанавливаются в зависимости от требований заказчика.	

Приложение Б
(рекомендуемое)

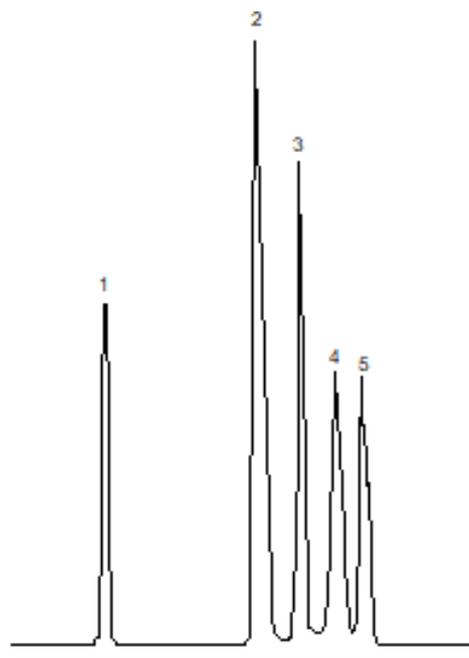
Типовые хроматограммы сжиженных углеводородных газов

Хроматограммы товарных фракций сжиженных углеводородных газов и искусственных смесей, имитирующих СУГ, на рисунках Б.1 – Б.15, получены при условиях измерений, указанных в 8.2.



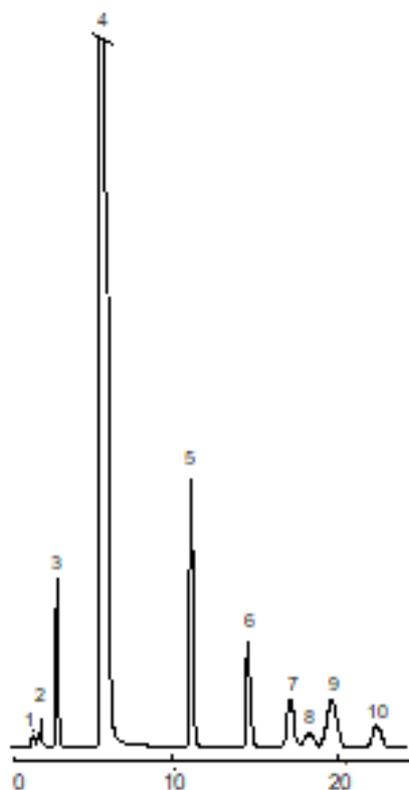
1 – воздух+метан; 2 – этан + этен; 3 – пропан; 4 – изобутан;
5 – н-бутан; 6 – бутен-1+2,2-диметилпропан; 7 – изобутен;
8 – *транс*-бутен-2; 9 – *цис*-бутен-2

Рисунок Б.1– Типовая хроматограмма пропановой фракции на колонке с ТЗК / ВМ



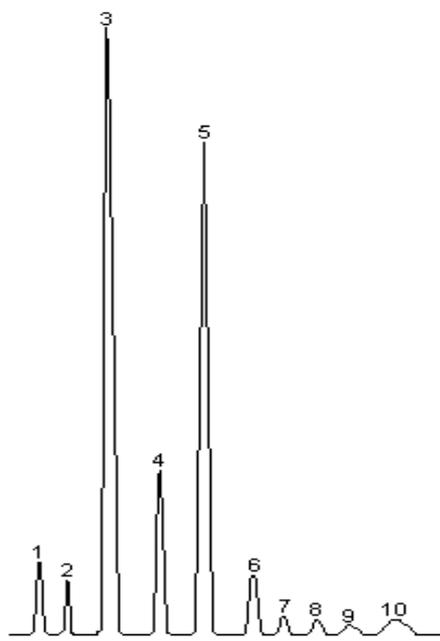
1 – воздух; 2 – изобутан; 3 – н-бутан; 4 – бутен-1;
5– изобутен

Рисунок Б.2 – Типовая хроматограмма изобутановой фракции на колонке с ТЗК / ВМ



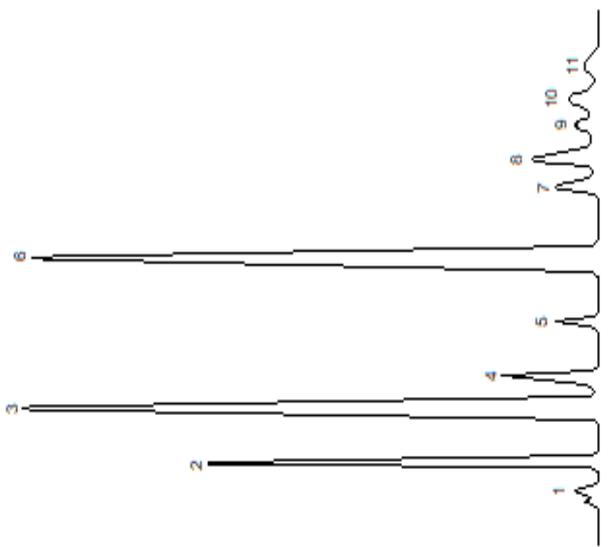
1 – воздух; 2 – метан; 3 – этан + этилен; 4 – пропан;
5 – изобутан; 6 – н-бутан; 7 – бутен-1; 8 – изобутен;
9 – *транс*-бутен-2; 10 – *цис*-бутен-2

Рисунок Б.3 – Типовая хроматограмма
пропановой фракции на колонке с Al_2O_3/VM



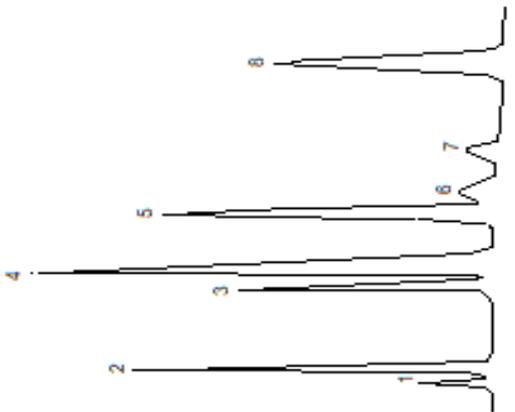
1 – воздух; 2 – этан; 3 – пропан; 4 – изобутан; 5 – н-бутан;
6 – бутен – 1 + 2,2-диметилпропан; 7 – изобутен; 8 – *транс*-бутен-2;
9 – *цис*-бутен-2; 10 – изопентан

Рисунок Б.4 – Типовая хроматограмма
пропан – бутановой фракции на колонке с ТЗК / VM



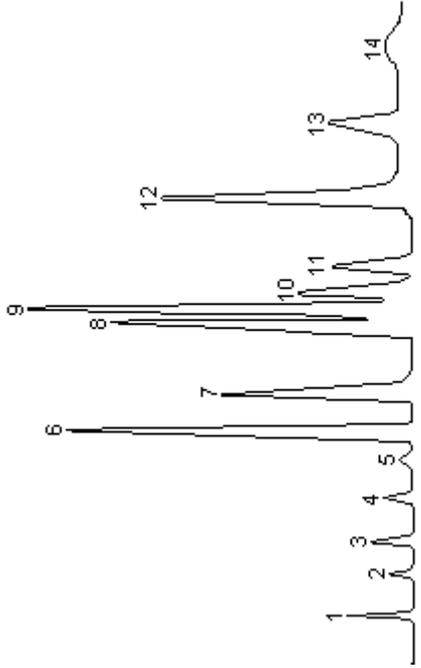
1 – воздух + метан; 2 – этан + этен; 3 – пропан; 4 – пропен; 5 – изобутан; 6 – н-бутан; 7 – бутен-1; 8 – изобутен; 9 – *транс*-бутен-2; 10 – 2,2-диметилпропан; 11 – *цис*-бутен-2

Рисунок Б.5– Типовая хроматограмма фракции н–бутана на колонке с ТЭК / ВМ



1 – воздух + метан; 2 – этан + этен; 3 – пропан; 4 – пропен; 5 – пропaдиен; 6 – изобутан; 7 – н-бутан; 8 – метилацетилен

Рисунок Б.6– Типовая хроматограмма пропан – пропиленовой фракции установки пиролиза на колонке с ТЭК / ВМ



1 – воздух; 2 – пропан; 3 – пропен; 4 – циклопропан; 5– пропaдиен; 6 – изобутан; 7 – н-бутан; 8 – бутен-1; 9 – *изо*-бутен; 0 – *транс*-бутен-2; 11 – *цис*-бутен-2; 12 – бутaдиен-1,3; 13 – изопентан; 14 – н-пентан

Рисунок Б.7– Типовая хроматограмма бутилен – изобутиленовой фракции на колонке с ТЭК / ОДПН

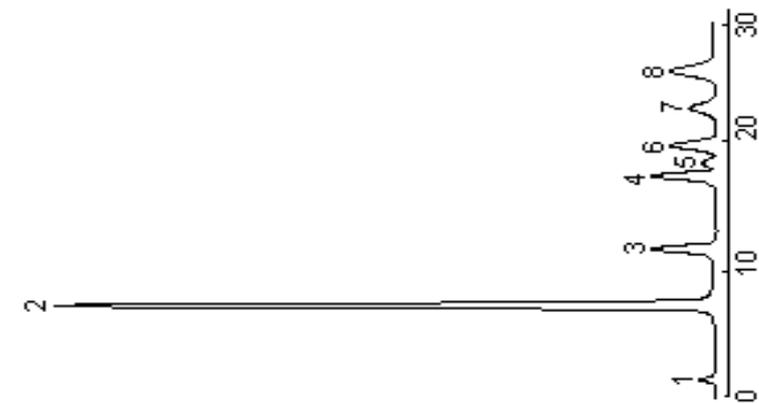


Рисунок Б.8 – Типовая хроматограмма изобутановой фракции на колонке с Al_2O_3 / VM

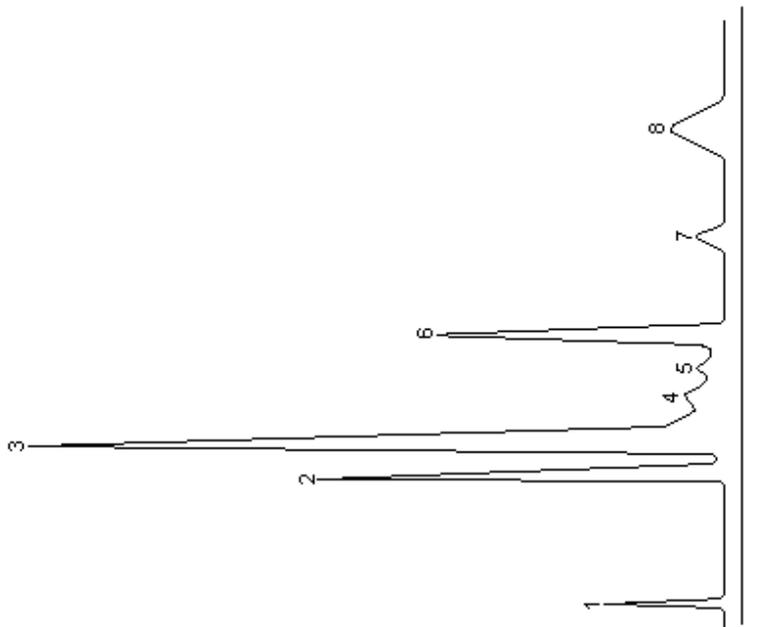


Рисунок Б.9 – Типовая хроматограмма фракции n-бутана на колонке с Al_2O_3 / VM

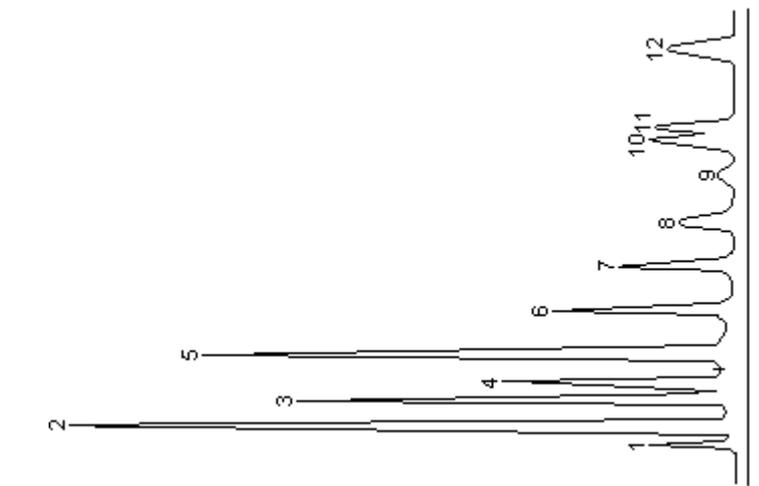
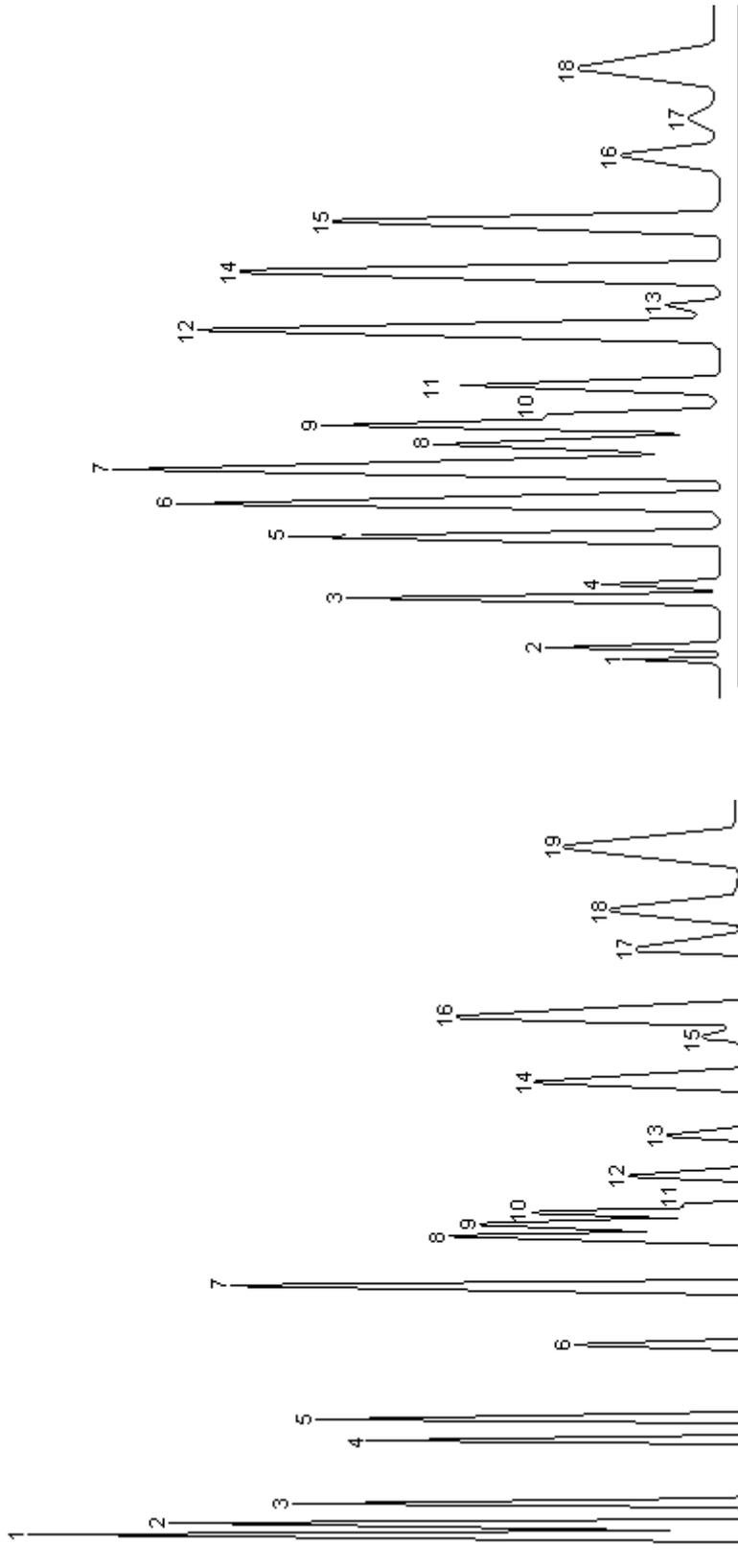


Рисунок Б.10 – Типовая хроматограмма бутан – бутиленовой фракции на колонке с кирличом / ТЭГДБ

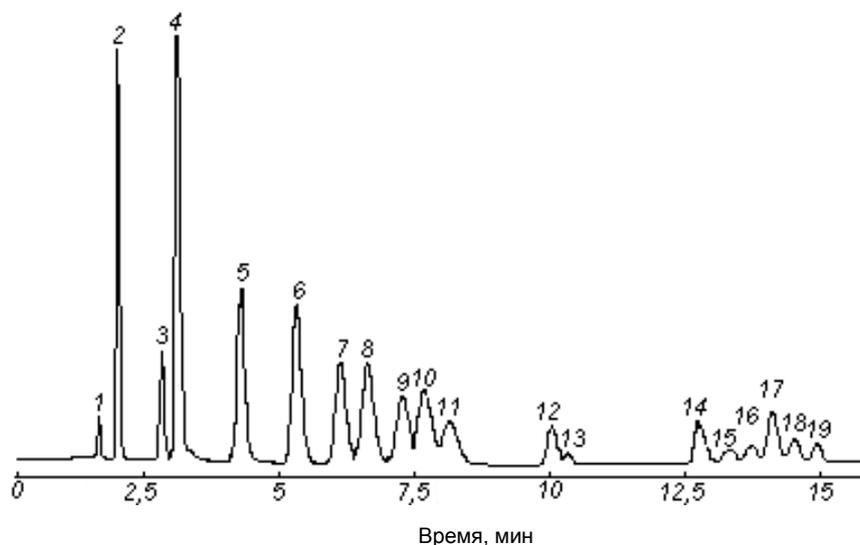


1 – воздух; 2 – метан; 3 – этан + этилен; 4 – пропан; 5 – пропен; 6 – изобутан; 7 – н-бутан; 8 – бутен-1; 9 – изобутен; 10 – *транс*-бутен-2; 11 – 2,2-диметилпропан; 12 – *цис*-бутен-2; 13 – бутадиев-1,3; 14 – изопентан; 15 – 3-метилбутен-1; 16 – н-пентан; 17 – пентен-1; 18 – 2-метилбутен-1 + *транс*-пентен-2; 19 – *цис*-пентен-2 + 2-метилбутен-2

Рисунок Б.11 – Типовая хроматограмма углеводородов C₁–C₅ на колонке с Al₂O₃/ВМ

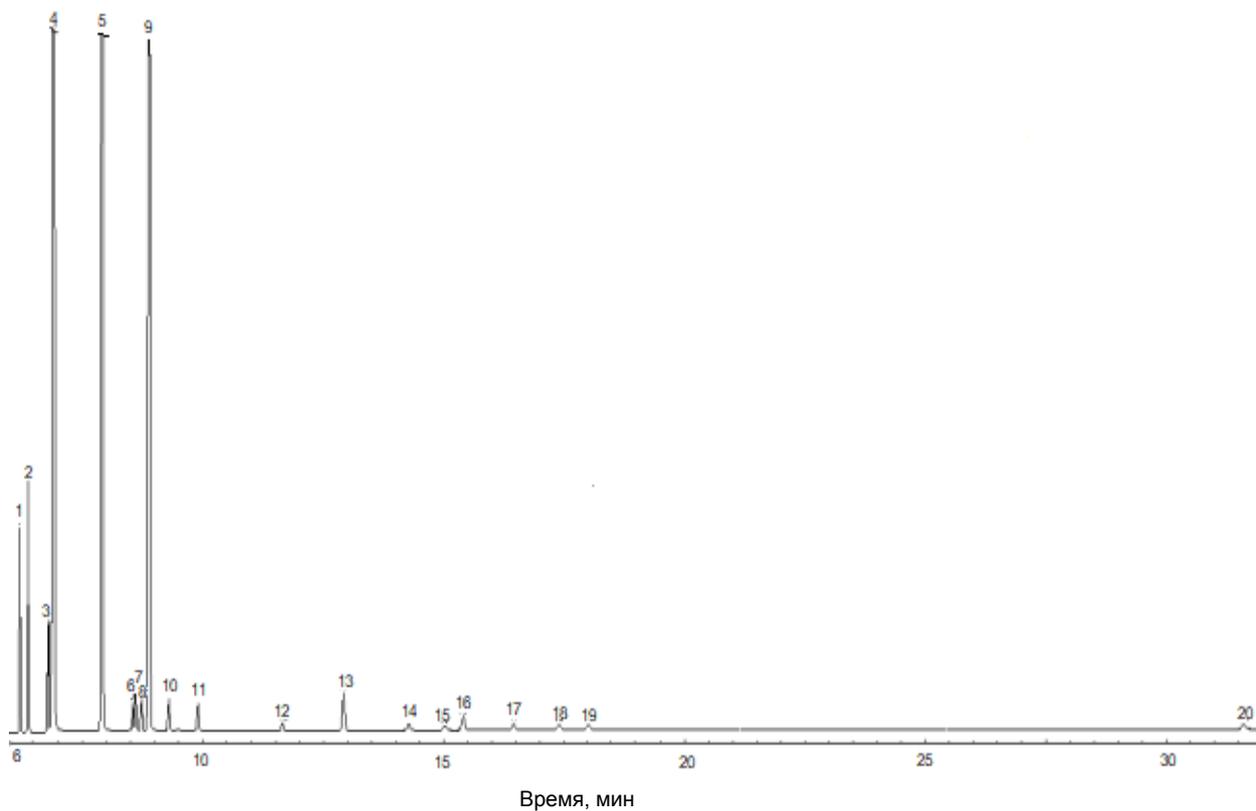
1 – воздух + метан; 2 – этан + этилен; 3 – пропан; 4 – пропен; 5 – изобутан; 6 – н-бутан; 7 – бутен-1 + 2,2-метилпропан; 8 – изобутен; 9 – *транс*-бутен-2; 10 – бутадиев-1,3; 11 – *цис*-бутен-2; 12 – *изо*-пентан; 13 – 3-метилбутен-1; 14 – н-пентан; 15 – пентен-1; 16 – 2-метилбутен-1; 17 – *транс*-пентен-2; 18 – *цис*-пентен-2 + 2-метилбутен-2

Рисунок Б.12 – Типовая хроматограмма углеводородов C₁ – C₅ на колонке с ТЭК / ВМ



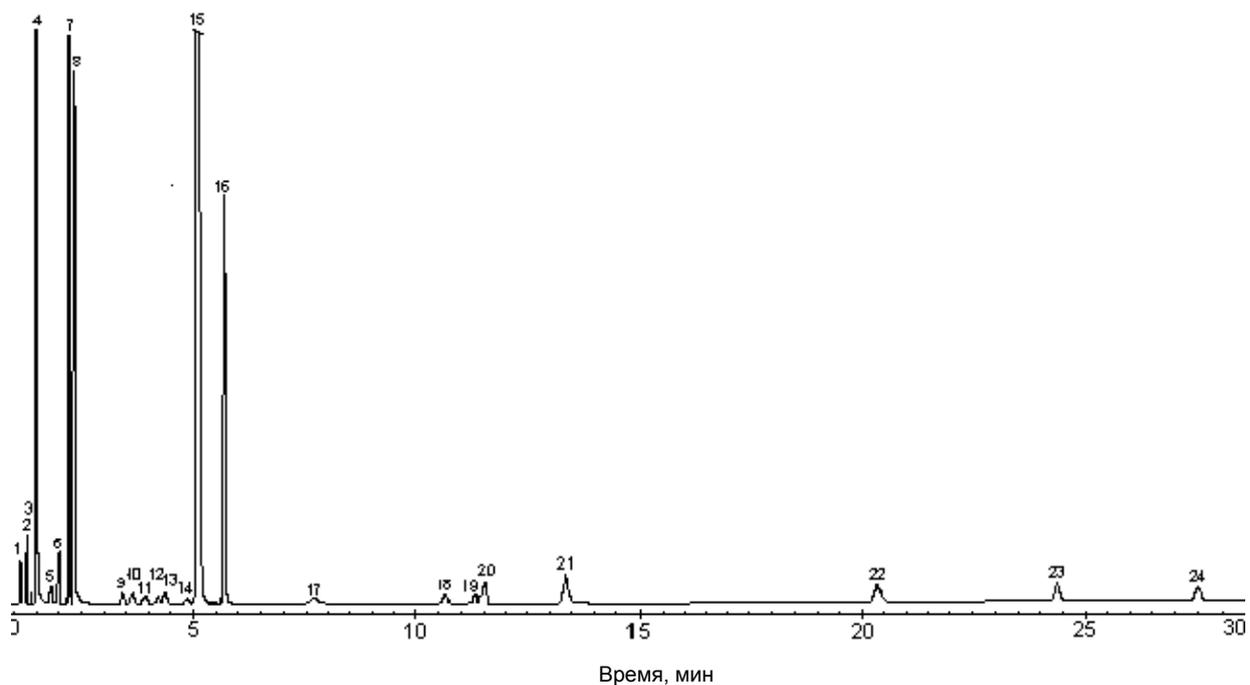
1 – воздух+метан; 2 –этан+этилен; 3 –пропан; 4 – пропилен; 5 – изобутан; 6 – н-бутан;
 7 – бутен-1; 8 – изобутен; 9 – *транс*-бутен-2; 10 – бутадиев-1,3; 11 – *цис*-бутен-2; 12 – изопентан;
 13 – 3-метилбутен-1; 14 – *н*-пентан; 15 – пентен-1; 16 – 2-метилбутен-1; 17 – *транс*-пентен-2;
 18– *цис*-пентен-2; 19 – 2-метилбутен-2

Рисунок Б.13 – Хроматограмма искусственной смеси, имитирующей СУГ,
 на колонке с ТЗК / (ВМ + ДБФ)



1 – метан; 2 – этан; 3 – пропен; 4 – пропан; 5 – изобутан; 6 – изобутен; 7 – бутен-1; 8 – бутадиев-1,3;
 9 – н-бутан; 10 – *транс*-бутен-2; 11 – *цис*-бутен-2; 12 – 3-метилбутен-1; 13 – изопентан; 14 – пентен-1; 15 – 2-метилбутен-1;
 16 – н-пентан; 17 – *транс*-пентен-2; 18 – *цис*-пентен-2; 19 – 2 метилбутен-2; 20 – н-гексан

Рисунок Б.14 – Хроматограмма искусственной смеси, имитирующей СУГ,
 на капиллярной WCOT – колонке типа с ПДМС



1 – метан; 2 – этан; 3 – этен; 4 – пропан; 5 – циклопропан; 6 – пропен; 7 – изобутан; 8 – н-бутан; 9 – пропадиен; 10 – этин;
11 – бутен-2-*транс*; 12 – бутен-1; 13 – изобутен; 14 – бутен-2-*цис*; 15 – изопентан; 16 – н-пентан; 17 – бутадиен-1,3;
18–24 – углеводороды C₆₊

Рисунок Б.15– Хроматограмма искусственной смеси, имитирующей СУГ,
на капиллярной PLOT – колонке с Al₂O₃/Na₂SO₄

Приложение В (рекомендуемое)

Подготовка насадочных колонок

В.1. Приготовление сорбентов для насадочных колонок

В.1.1 Приготовление модифицированного оксида алюминия

В.1.1.1 Оксид алюминия измельчают в ступке и отсеивают от 35 до 40 г сорбента зернением от 0,250 до 0,315 мм. Выделенную фракцию оксида алюминия переносят в фарфоровую чашку и выдерживают от 7 до 14 ч в муфельной печи при температуре от 700 °С до 750 °С, затем помещают в эксикатор, дают остыть и отсеивают от пыли.

В.1.1.2 Для каждой новой партии оксида алюминия определяют удельный удерживаемый объём пропана и вычисляют массовую долю вазелинового масла, необходимую для модифицирования поверхности. Для этого часть подготовленного оксида алюминия загружают в хроматографическую колонку длиной 1 м, диаметром 3 мм. Массу загруженного оксида алюминия определяют по разности массы склянки с оксидом алюминия до и после загрузки в колонку. Заполненную колонку устанавливают в термостате хроматографа и, не подсоединяя к детектору, активируют оксид алюминия при (250 ± 5) °С в течение 2 ч в потоке газа-носителя. Затем колонку охлаждают до температуры окружающей среды, подсоединяют к детектору и устанавливают заданный режим:

Температура термостата, °С	50
Температура испарителя, °С	50
Расход газа-носителя (гелия), см ³ /мин	30
Объём вводимой пробы, см ³	0,3 – 1,0

В шприц вместимостью 1 см³ отбирают пропан и воздух в соотношении 1:1, смесь вводят в колонку и определяют времена удерживания компонентов.

В.1.1.3 Удельный удерживаемый объём пропана V_g^T , см³/г, вычисляют согласно ГОСТ 17567 по формуле

$$V_g^T = \frac{V_R'}{m_1}, \quad (\text{В.1})$$

где V_R' – приведённый удерживаемый объём пропана, см³;
 m_1 – масса оксида алюминия, г;
 V_R' вычисляют по формуле

$$V_R' = (t_R - t_0) v_a \quad (\text{В.2})$$

где t_R – время удерживания пропана, с;
 t_0 – время удерживания воздуха, с;
 v_a – объёмный расход газа-носителя, см³/с.

В.1.1.4 Массовую долю ВМ x , проценты, необходимую для модифицирования оксида алюминия, вычисляют по формуле

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

Массу вазелинового масла m_2 , г, вычисляют по формуле

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

где m – общая масса подготовленного сорбента, г.

В.1.1.5 ВМ наносят методом испарения. Для этого вычисленную массу ВМ взвешивают в стакане, растворяют в диэтиловом эфире, переносят раствор в круглодонную колбу, засыпают в неё подготовленный оксид алюминия и перемешивают. Адсорбент должен быть полностью покрыт раствором (на массу оксида алюминия от 35 до 40 г следует взять от 70 до 80 см³ растворителя). Колбу с полученной смесью выдерживают 0,5 ч при температуре окружающей среды, затем растворитель испаряют на колбонагревателе при температуре от 60 °С до 70 °С до исчезновения запаха эфира, постоянно перемешивая сорбент лёгким встряхиванием или поворачиванием колбы. Приготовленный сухой сорбент осторожно просеивают для удаления пыли.

В.1.2 Приготовление ТЗК, модифицированного ДБФ и/или ВМ

В.1.2.1 35 г ТЗК с размером частиц от 0,250 до 0,315 мм помещают в фарфоровую чашку и обрабатывают 2 % - ным раствором углекислого натрия в течение 30 мин. Обработанный ТЗК высушивают до сыпучего состояния в сушильном шкафу при температуре от 130 °С до 150 °С, периодически перемешивая стеклянной палочкой, и прокаливают

в муфельной печи при температуре от 800 °С до 850 °С три часа, охлаждают в эксикаторе и отсеивают на ситах от комков и пыли.

В.1.2.2 Для каждой партии ТЗК определяют относительную адсорбционную активность A и вычисляют массовую долю ВМ и/или ДБФ, необходимую для его модифицирования. Для этого обработанный углекислым натрием ТЗК загружают в хроматографическую колонку длиной 2 м, устанавливают в термостат и снимают хроматограмму смеси воздуха с пропаном в соотношении 1:0,5 при следующих условиях:

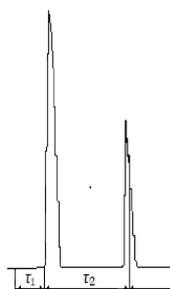
Температура термостата, °С	40
Температура испарителя, °С	90
Расход газа–носителя (гелия), см ³ /мин	30
Объем вводимой пробы, см ³	0,3–0,5

В.1.2.3 Адсорбционную активность A вычисляют как отношение времён удерживания τ_2 и τ_1 в соответствии с рисунком В.1 по формуле

$$A = \frac{\tau_2}{\tau_1} \quad (\text{В.5})$$

где τ_2 – время от начала выхода пика воздуха до максимума пика пропана, мин;
 τ_1 – время от начала опыта до начала выхода пика воздуха, мин

После определения адсорбционной активности адсорбент высыпают из колонки в склянку с оставшимся ТЗК



τ_1 – время от начала опыта до начала выхода пика воздуха, с;
 τ_2 – время от начала выхода пика воздуха до максимума пика пропана, с.

Рисунок В.1 – Хроматограмма смеси воздуха с пропаном

4 Массовую долю ВМ и/или ДБФ x , проценты, необходимую для модифицирования ТЗК, вычисляют по формуле .1.2.

$$x = 3,2A + 2,8 \quad (\text{В.6})$$

Массу ДБФ и/или ВМ m_2 , г, вычисляют по формуле (4).

Модифицирование поверхности ТЗК жидкой фазой проводят по В.1.5.

В.1.3 Приготовление ТЭГДБ на диатомитовом кирпиче

Диатомитовый кирпич измельчают, отсеивают фракцию зернением от 0,250 до 0,315 мм и отмывают водой от пыли (в стакане). Отмытый диатомит помещают в фарфоровую чашку и обрабатывают концентрированной азотной кислотой в течение часа. Затем промывают водой до нейтральной реакции (контроль по метиловому оранжевому), высушивают в сушильном шкафу при температуре от 130 °С до 150 °С и прокаливают в муфельной печи при температуре от 950 °С до 1000 °С в течение 3 ч. На охлаждённый и отсеянный от пыли носитель наносят методом испарения ТЭГДБ из раствора в диэтиловом эфире в количестве 15 % к массе носителя по В.1.5.

Для загрузки колонки длиной 6 м требуется около 30 г сорбента.

В.1.4 Приготовление ТЗК, модифицированного ОДПН

35 г ТЗК зернением от 0,250 до 0,315 мм прокаливают 3 ч в муфельной печи при температуре от 800 °С до 850 °С. На охлаждённый и отсеянный от пыли ТЗК наносят ОДПН в соотношении 8:100 к массе носителя из раствора в ацетоне по В.1.5.

В.2 Подготовка насадочных колонок

В.2.1 Подготовку насадочных хроматографических колонок выполняют согласно руководству по эксплуатации хроматографа. Хроматографическую колонку длиной 6 м получают соединением двух или трёх стандартных колонок, входящих в комплект хроматографа.

Чистую сухую колонку заполняют подготовленным сорбентом с помощью вакуум-насоса. Для этого один конец колонки закрывают тампоном из стекловолкна (стекловаты) и присоединяют к вакуум-насосу. К другому концу колонки подсоединяют воронку, через которую мелкими порциями при постукивании деревянной палочкой подают сорбент. Плотность набивки около $8 \text{ см}^3/\text{м}$. После заполнения открытый конец колонки закрывают тампоном из стекловаты.

В.2.2 Колонки с сорбентами на основе оксида алюминия, обработанного ВМ, и ТЗК, модифицированного ДБФ и/или ВМ, или ОДПН, устанавливают в термостат хроматографа, подают газ-носитель и, не подсоединяя к детектору, кондиционируют 4 ч при 60°C и 2 ч при 70°C .

Колонку с ТЭГДБ, нанесённым на диатомитовый кирпич, кондиционируют от 4 до 5 ч при температуре от 60°C до 65°C . Затем колонку охлаждают, подсоединяют выходной конец к детектору и проверяют герметичность газовой линии. Концы колонки должны входить соответственно в испаритель и детектор до упора

Приложение Г (рекомендуемое)

Определение относительных поправочных коэффициентов

Определение массовых (молярных) относительных поправочных коэффициентов, обусловленных специфичностью показаний детектора для определяемого компонента проводят с использованием ГСО состава СУГ, в котором массовая (молярная) доля компонентов приближена ориентировочно к составу измеряемых проб СУГ, при этом содержание компонента должно быть не менее 5 % и не более 40 %. Требования к метрологическим характеристикам ГСО-СУГ приведены в приложении А. Измерения проводят в соответствии с п. 8.2.

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

Значение массового (молярного) поправочного коэффициента k_{wi} (κ_{xi}) относительно н-бутана, принятого за компонент сравнения, вычисляют по формулам

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

$$\kappa_{xi} = \frac{x_i S_B}{x_B S_i}, \quad (\text{Г.2})$$

где w_i – значение массовой доли компонента i , указанное в паспорте на ГСО, %;
 S_B – значение площади пика н-бутана, принятого за компонент сравнения, единицы площади;
 w_B – значение массовой доли н-бутана, указанное в паспорте на ГСО, %;
 S_i – значение площади пика компонента i , единицы площади;
 x_i – значение молярной доли компонента i , указанное в паспорте на ГСО, %;
 x_B – значение молярной доли н-бутана, указанное в паспорте на ГСО, %.

За результат определения k_{wi} или κ_{xi} (далее – κ_i) принимают среднее арифметическое значение трёх последовательных измерений коэффициента, если выполняется следующее условие приемлемости

$$\kappa_i^{\max} - \kappa_i^{\min} \leq 3,31 \cdot \sigma, \quad (\text{Г.3})$$

где κ_i^{\max} и κ_i^{\min} – максимальное и минимальное значение из трёх последовательных результатов определений κ_i ;
 3,31 – значение коэффициента критического диапазона для трёх определений и $P = 0,95$;
 σ – стандартное отклонение, вычисляемое по формуле

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (\kappa_i - \bar{\kappa}_i)^2}{3}}, \quad (\text{Г.4})$$

где $\bar{\kappa}_i$ – среднее значение относительного коэффициента чувствительности компонента i вычисляют по формуле

$$\bar{\kappa}_i = \frac{\sum \kappa_i}{3}, \quad (\text{Г.5}).$$

Приложение Д
(справочное)

Значения молярных масс углеводородов

Т а б л и ц а Д . 1 –Значения молярных масс углеводородов

Наименование компонентов	Молярная масса, г/моль
Метан	16,043
Этан	30,070
Этен	28,054
Этин	26,038
Пропан	44,097
Пропин	42,081
Аллен	40,065
<i>изо</i> -Бутан	58,123
<i>н</i> -Бутан	58,123
Бутены	56,108
Бутадиен-1,3	54,092
<i>изо</i> -Пентан	72,150
<i>н</i> -Пентан	72,150
Пентены	70,134
<i>н</i> -Гексан	86,177

Библиография

- [1] Технический регламент Евразийского экономического союза «Требования к сжиженным углеводородным газам для использования их в качестве топлива» (ТРЕАЭС 036/2016)
- [2] ГОСТ Р 8.563 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений
- [3] ГОСТ Р 53521 Переработка природного газа. Термины и определения
- [4] ГОСТ Р ИСО 5725.1 – 6 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений
- [5] РМГ 76 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа
- [6] РМГ 91 государственная система обеспечения единства измерений. Совместное использование понятий «погрешность измерения» и «неопределённость измерения». Общие принципы
- [7] РМГ 61 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

