
ЕВРАЗИЙСКИЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(EASC)

EURO-ASIAN COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(EASC)



МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

ГОСТ 13379–202__

(проект, RU,
первая редакция)

НЕФТЬ

Определение углеводородов C_1 - C_6 методом газовой
хроматографии

Настоящий проект стандарта не подлежит применению до его принятия

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 общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены».

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (АО «ВНИИ НП») и Акционерным обществом «Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке» (АО «СвНИИНП»)

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

3 ПРИНЯТ Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от №)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации

4 ВЗАМЕН ГОСТ 13379-82

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется

в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты».

Содержание

1 Область применения	
2 Нормативные ссылки.....	
3 Термины и определения	
4 Сокращения.....	
5 Сущность метода.....	
6 Реактивы и материалы.....	
7 Аппаратура	
8 Условия выполнения измерений.....	
9 Отбор и подготовка проб.....	
10 Подготовка аппаратуры.....	
11 Подготовка к выполнению измерений.....	
12 Проведение измерений	
13 Обработка результатов измерений	
14 Оформление результатов измерений.....	
15 Контроль точности результатов измерений.....	
16 Прецизионность	
Приложение А (обязательное) Методика приготовления аттестованного раствора	
Приложение Б (рекомендуемое) Контейнер для отбора проб.....	
Библиография.....	

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

НЕФТЬ

Определение углеводородов C₁-C₆ методом газовой хроматографии

Petroleum. Determination of C₁-C₆ hydrocarbons by method of gas chromatography

Дата введения _____

Предупреждение – Настоящий стандарт предусматривает использование опасных материалов, процессов и оборудования. Настоящий стандарт не рассматривает все меры техники безопасности, связанные с его применением. Перед использованием настоящего стандарта пользователь должен принять соответствующие меры по обеспечению техники безопасности и охраны труда, а также определить применимость нормативных ограничений.

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод определения углеводородов C₁-C₆ в нефти, подготовленной по ГОСТ 9965, ГОСТ 31378 и [1], и поставляемой нефтеперерабатывающим предприятиям. Диапазоны определения массовых долей каждого углеводорода приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1 – Диапазоны определения массовых долей углеводородов

Наименование углеводорода	Диапазон определения, % масс.
Этан (C ₂)	От 0,01 до 6 включ.
Пропан (C ₃)	От 0,01 до 6 включ.
изо-бутан (C ₄)	От 0,01 до 6 включ.
н-бутан (C ₄)	От 0,01 до 6 включ.
изо-пентан (C ₅)	От 0,01 до 6 включ.
н-пентан (C ₅)	От 0,01 до 6 включ.
изо-гексан (C ₆), в т. ч.: 2,2-диметилбутан 2,3-диметилбутан 2-метилпентан 3-метилпентан	От 0,01 до 6 включ.
н-гексан (C ₆)	От 0,01 до 6 включ.

1.2 Метод настоящего стандарта может применяться для газохроматографического анализа КГС по [2].

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

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

ГОСТ 2517 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб

ГОСТ 3022 Водород технический. Технические условия

ГОСТ 6709 Вода дистиллированная. Технические условия¹⁾

ГОСТ 9293 (ИСО 2435-73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 9965 Нефть для нефтеперерабатывающих предприятий. Технические условия

ГОСТ 12026 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 14921 Газы углеводородные сжиженные. Методы отбора проб

ГОСТ 17567 Хроматография газовая. Термины и определения

ГОСТ 24676 Пентаны. Метод определения углеводородного состава

ГОСТ 25828 Гептан нормальный эталонный. Технические условия

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

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

ГОСТ 31378 Нефть. Общие технические условия

ГОСТ ISO 7886-1 Шприцы инъекционные однократного применения стерильные. Часть 1. Шприцы для ручного использования

ГОСТ OIML R 76-1 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания²⁾

Примечание – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов (и классификаторов) на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (www.easc.by) или по указателям национальных стандартов, издаваемым в государствах,

¹⁾ В Российской Федерации действует ГОСТ Р 58144-2018.

²⁾ В Российской Федерации также действует ГОСТ Р 53228-2008 «Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания».

указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1

газовая хроматография (ГХ): Хроматография, в которой подвижная фаза находится в состоянии газа или пара.
--

[ГОСТ 17567-81, статья 1]

3.2 внутренний стандарт: Чистый анализ, внесенный в пробу, экстракт или стандартный раствор в известном количестве с целью определения относительного содержания других анализов и суррогатов, которые являются компонентами анализируемой пробы или раствора. Внутренний стандарт не должен содержаться в исходной пробе и должен разделяться со всеми определяемыми анализатами.

3.3 пламенно-ионизационный детектор (ПИД): Детектор, используемый в газовой хроматографии, в основном для обнаружения в газовых смесях органических соединений. ПИД реагирует практически на все соединения. Исключение составляют H_2 , инертные газы, O_2 , N_2 , оксиды азота, серы, углерода, а также вода, так как эти вещества не ионизируются под действием пламени.

3.4 градуировочная газохроматографическая характеристика: Зависимость выходного сигнала от количества определяемого компонента, устанавливаемая опытным или расчетным путем и выраженная в виде формул, таблиц или графиков.

4 Сокращения

В настоящем стандарте применены следующие сокращения:

ИЛ – испытательная лаборатория

КГС – конденсат газовый стабильный

МСИ – межлабораторные сравнительные испытания

МТБЭ – метилтретбутиловый эфир

ПИД – пламенно-ионизационный детектор

ПО – программное обеспечение

5 Сущность метода

Измерение массовой доли углеводородов C_1 - C_6 , входящих в состав нефти, выполняют газохроматографическим методом на высокоэффективной капиллярной колонке с ПИД. Предварительное осаждение асфальтенов достигается путем 2-3 часового охлаждения пробы, разбавленной *n*-гептаном. Количественная интерпретация хроматограмм осуществляется методом внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта используется МТБЭ.

6 Реактивы и материалы

При работе с опасными и вредными веществами следует соблюдать правила и требования, установленные ГОСТ 12.0.004.

6.1 Азот технический по ГОСТ 9293.

6.2 Водород технический, марки А по ГОСТ 3022.

6.3 Гептан эталонный, чистотой не менее 99,0 % масс. по ГОСТ 25828.

6.4 Метилтретбутиловый эфир (МТБЭ) для хроматографии с массовой долей основного вещества не менее 99,8 %.

6.5 *n*-гексан квалификации х. ч. с массовой долей основного вещества не менее 99,9 %.

6.6 *n*-пентан квалификации х. ч. с массовой долей основного вещества не менее 99,4 %.

6.7 *n*-гептан квалификации х. ч. с массовой долей основного вещества не менее 99,4 %.

6.8 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

6.9 Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.

Примечание – Допускается применять материалы и реактивы с характеристиками, не уступающими указанным, и обеспечивающими получение результатов измерений с показателями прецизионности не ниже предусмотренных настоящим стандартом.

7 Аппаратура

7.1 Комплекс хроматографический газовый, обеспечивающий метрологические и технические характеристики не ниже указанных в таблице 2, и оснащенный:

- блоком управления хроматографом;
- селективным ПИД;
- термостатом, обеспечивающим программируемое регулирование скорости повышения температуры и поддержание заданной температуры с точностью до 0,1 °С в диапазоне рабочих температур;
- дозатором/инжектором, обеспечивающим ввод пробы;
- капиллярными хроматографическими колонками (5 % фенил/95 % метилполисилоксан) с параметрами 15 м х 0,25 мм х 1,0 мкм и 30 м х 0,32 мм х 0,5 мкм;
- блоком обработки и хранения хроматографической информации (встроенный или внешний).

7.2 Весы специального класса (I) точности по ГОСТ OIML R 76-1 с действительной ценой деления, не превышающей 0,0001 г, и наибольшим пределом взвешивания 220 г.

Примечание – Для подтверждения указанных характеристик весов и обеспечения процедуры взвешивания с точностью до 0,0001 г необходимо проведение калибровки весов в условиях эксплуатации.

7.3 Шприц медицинский для отбора пробы нефти номинальной вместимостью 2 см³ по ГОСТ ISO 7886-1.

7.4 Микрошприц для ввода жидкой пробы номинальной вместимостью 10 мм³ с ценой деления 0,2 мм³ и отклонением действительной вместимости от номинальной не более ±0,3 мм³.

7.5 Пипетки градуированные 1-2-1-1 и 1-2-1-10 по ГОСТ 29227.

7.6 Флаконы пенициллиновые вместимостью 15 см³ с мягкой резиновой пробкой или флаконы соответствующей емкости.

Примечание – Допускается использовать флаконы пенициллиновые с резиновыми/силиконовыми пробками и алюминиевыми обжимными крышками.

7.7 Контейнер (стакан) металлический с навинчивающейся крышкой, плотно прижимающей пробку к горловине флакона и имеющей в центре отверстие для отбора проб. Схема контейнера приведена на рисунке Б.1 (см. приложение Б).

7.8 Герметичный пробоотборный контейнер по ГОСТ 24676.

7.9 Пробоотборник металлический типа ПУ или ПГО по ГОСТ 14921.

7.10 Измеритель комбинированный для измерения относительной влажности и температуры с диапазоном измерения относительной влажности от 5 % до 95 % и пределом допускаемой относительной погрешности измерения относительной влажности $\pm 2,5$ %, с диапазоном измерения температуры от минус 10 °С до 60 °С и пределом допускаемой абсолютной погрешности измерения температуры $\pm 0,5$ °С.

7.11 Барометр-анероид с диапазоном измерения давления от 80 до 106 кПа, ценой деления 0,1 кПа и пределом допускаемой основной абсолютной погрешности $\pm 0,2$ кПа.

7.12 Вольтметр универсальный с диапазоном измерения напряжения переменного тока от 8 мВ до 1000 В, диапазоном измерения частоты переменного тока от 10 Гц до 1000 МГц.

7.13 Шкаф холодильный с диапазоном рабочих температур от 1 °С до 10 °С.

Примечание – Допускается применять средства измерений и оборудование с метрологическими и техническими характеристиками, не уступающими указанным, и обеспечивающими получение результатов измерений с показателями прецизионности не ниже предусмотренных настоящим стандартом.

8 Условия выполнения измерений

8.1 Измерения проводят при следующих условиях:

- температура окружающей среды – (20 ± 10) °С;
- относительная влажность окружающей среды – от 30 % до 80 %;
- атмосферное давление – от 84,0 до 106,6 кПа;
- напряжение переменного тока – от 180 до 242 В;
- частота переменного тока – (50 ± 1) Гц.

8.2 Условия выполнения хроматографических измерений – по ГОСТ 26703.

9 Отбор и подготовка проб

9.1 Отбор проб нефти производят по ГОСТ 2517 в герметичные контейнеры по ГОСТ 24676 или в металлические пробоотборники типа ПУ или ПГО по ГОСТ 14921. Отбор проб КГС производят по ГОСТ 14921 в металлические пробоотборники типа ПУ или ПГО.

9.2 Предварительную подготовку исследуемого образца для газохроматографического анализа проводят путем последовательного добавления компонентов в порядке уменьшения их температур кипения.

9.2.1 С использованием пипетки вместимостью 10 см³ вводят в пенициллиновый флакон 8 см³ *n*-гептана, закрывают флакон пробкой и взвешивают с точностью до 0,0001 г.

9.2.2 С использованием пипетки вместимостью 1 см³ добавляют 0,2 см³ внутреннего стандарта МТБЭ и снова взвешивают с точностью до 0,0001 г. Определяют и записывают массу стандарта $m_{\text{ст}}$.

9.2.3 С использованием медицинского шприца отбирают из пробоотборника пробу нефти (КГС) в количестве 2 см³, прокалывая уплотнительное кольцо пробоотборника ПУ или резиновую мембрану штуцера пробоотборника ПГО.

9.2.4 Вводят нефть (КГС) в пенициллиновый флакон с внутренним стандартом МТБЭ в *n*-гептане, опуская иглу в слой жидкости, закрывают пробку и взвешивают с точностью до 0,0001 г. Определяют и записывают массу пробы нефти (КГС) $m_{\text{пр}}$.

9.2.5 Пенициллиновый флакон с приготовленной для анализа пробой помещают в металлический контейнер (стакан), тщательно перемешивают содержимое (встряхивают 15-20 раз). Контейнер помещают в холодильник и выдерживают 2-3 ч при температуре не выше 5 °С для осаждения асфальтенов.

9.2.6 Записанные массы навески нефти (КГС) и внутреннего стандарта МТБЭ заносят в паспорт хроматограммы.

10 Подготовка аппаратуры

10.1 Установка и подготовка капиллярной колонки

Монтаж и последующее кондиционирование капиллярной колонки проводят в соответствии с руководством по эксплуатации прибора. Для данного метода используют две газохроматографические колонки длиной 15 и 30 м. В первой колонке (15 м) происходит разделение компонентов до гептана (C₇), остаток пробы сбрасывается на вторую колонку (30 м) во избежание быстрого износа первой. Для новых колонок обязательно проводят процедуры кондиционирования для повышения стабильности базовой линии во избежание влияния шумов на точность результатов, для чего присоединяют капиллярную колонку к испарителю и термостатируют в потоке газа-носителя при температуре от 35 °С до 200 °С при программировании температуры со скоростью 2 °С/мин. Выдерживают при максимальной температуре 2 ч.

10.2 Подготовка газового хроматографа

Подготовку газового хроматографа проводят в соответствии с руководством по эксплуатации. После кондиционирования колонки ее подсоединяют к детектору,

устанавливают требуемый расход газа-носителя (азот) через колонку и проверяют герметичность соединений. Далее устанавливают необходимый режим работы газового хроматографа в соответствии с данными таблицы 2.

Т а б л и ц а 2 – Режим работы хроматографа и характеристики капиллярной колонки

Наименование показателя	Значение
Инжектор	
Температура, °C	130
Давление, кПа	35
Объем пробы, мм ³	0,5
Детектор	
Тип	Пламенно-ионизационный
Температура, °C	200
Расход газа-носителя (азот), см ³ /мин	40
Расход газа для ПИД:	
– водород, см ³ /мин	25
– воздух, см ³ /мин	250
Термостат колонки	
Температура колонки:	
– начальная температура, °C	35
– конечная температура, °C	35
Колонки	
Длина колонки 1, м	15
Внутренний диаметр колонки 1, мм	0,25
Длина колонки 2, м	30
Внутренний диаметр колонки 2, мм	0,32
Толщина пленки, мкм	5
Диапазон температур, °C	От минус 60 до 325/350
Состав фазы	5 % фенил/95 % метилполисилоксан
Общее время анализа, мин	30

11 Подготовка к выполнению измерений

11.1 Подготовка и анализ аттестованного раствора с целью расчета коэффициента чувствительности *n*-гексана

11.1.1 Для количественной интерпретации хроматограмм применяют метод внутреннего стандарта с учетом относительной чувствительности детектора к

определяемым компонентам. В качестве образца сравнения (стандарта) используют МТБЭ. Для определения значений массового относительного коэффициента чувствительности готовят аттестационный раствор МТБЭ и *n*-гексана в *n*-гептане (методика приготовления приведена в Приложении А).

11.1.2 Аттестованный раствор анализируют при заданном режиме хроматографа как указано в таблице 2. В инжектор хроматографа микрошприцем вводят эталонный раствор в количестве 0,5 мм³. На хроматограмме фиксируют только пики МТБЭ и *n*-гексана.

11.1.3 Идентификацию компонентов проводят по относительным временам удерживания, которые получают делением половины площади пика конкретного углеводорода на половину площади пика внутреннего стандарта (МТБЭ). Хроматограммы разделения компонентов аттестованного раствора и реального объекта приведены на рис. 1 и 2.

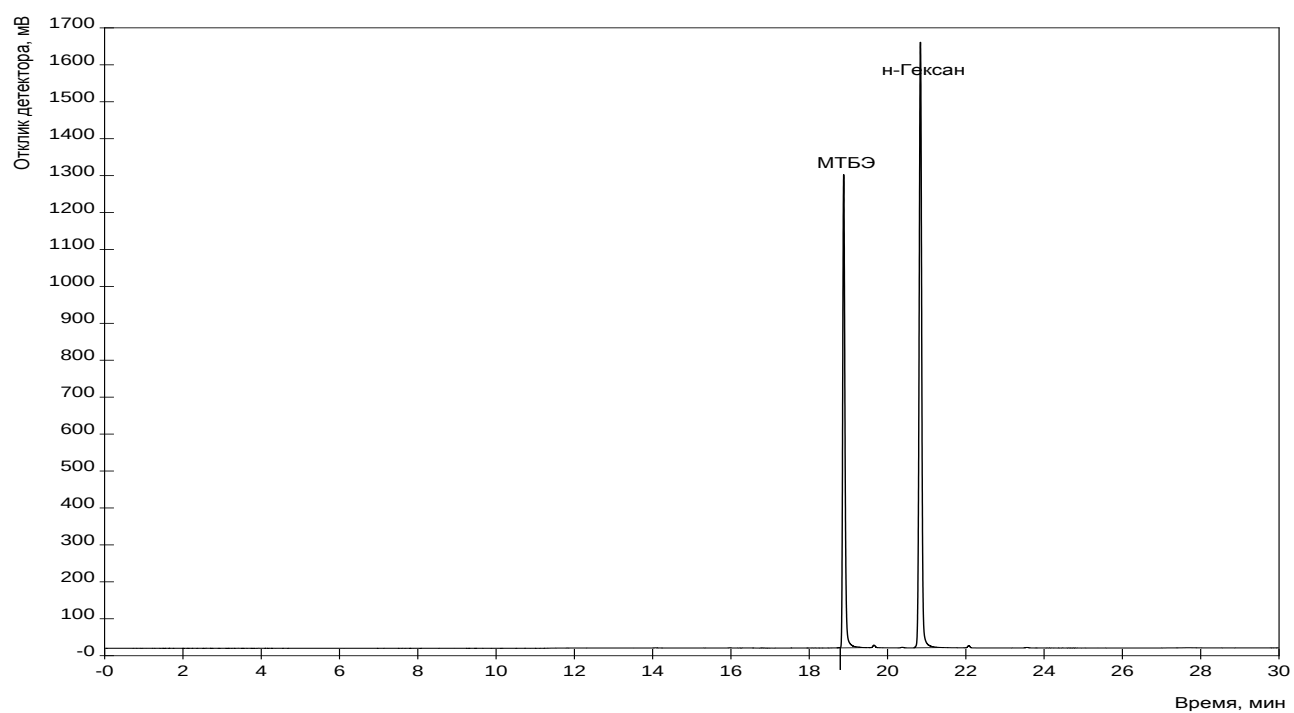


Рисунок 1 – Хроматограмма разделения аттестованного раствора (*n*-гексан и МТБЭ)

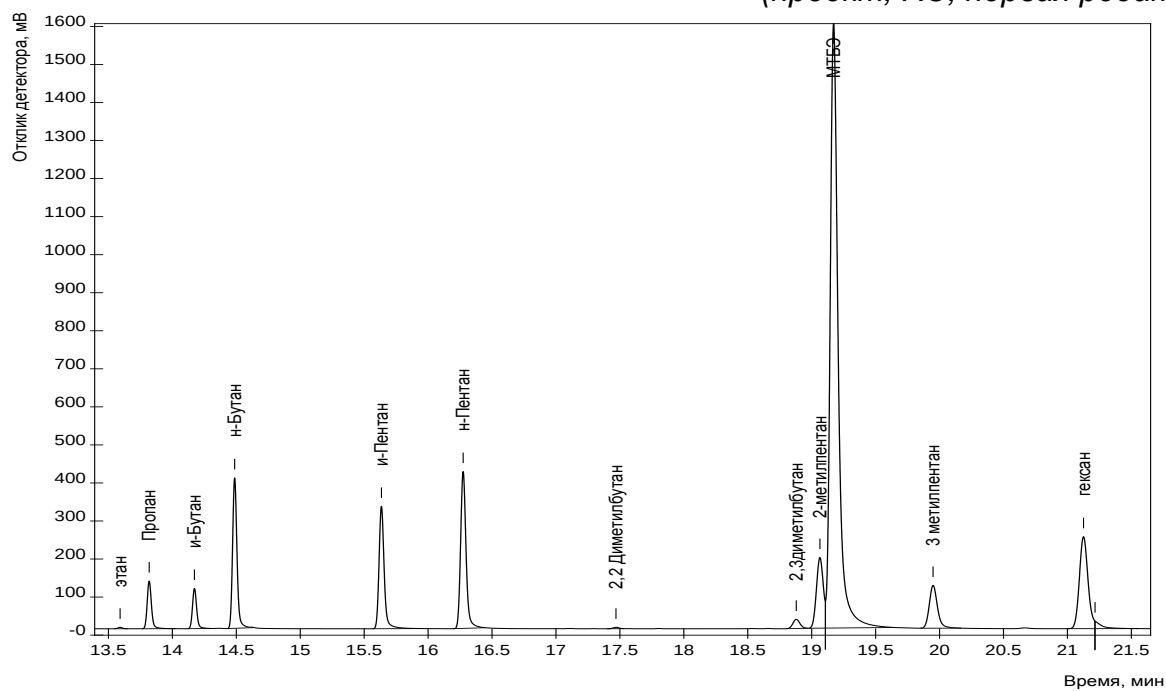


Рисунок 2 – Хроматограмма разделения углеводородов C₁-C₆ нефти и внутреннего стандарта

11.2 Корректировка коэффициента чувствительности *n*-гексана

11.2.1 Корректировку коэффициента чувствительности *n*-гексана проводят при замене хроматографической колонки, детектора, изменения режима работы хроматографа. В качестве образца для контроля используют эталонный раствор, приготовленный по Приложению А. Анализ проводят в условиях, идентичных рабочим, указанным в таблице 2.

11.2.2 При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят два последовательных определения массовой доли МТБЭ и *n*-гексана в эталонном растворе. Если градуировочная характеристика нестабильна, делают вывод о невозможности ее применения для дальнейших измерений, выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием эталонного раствора. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новую градуировочную характеристику.

11.3 Массовый относительный коэффициент чувствительности для *n*-гексана рассчитывают по данным анализов аттестованного раствора по формуле

$$K(C_6) = m(C_6) \cdot \frac{S_{\text{ст}}}{m_{\text{ст}}} \cdot S(C_6), \quad (1)$$

где $K(C_6)$ – массовый относительный коэффициент чувствительности для гексана;

$S_{\text{ст}}$ и $S(C_6)$ – измеренные площади пиков МТБЭ и гексана, мм²;

$m_{\text{ст}}$ и $m(C_6)$ – масса МТБЭ и *n*-гексана в аттестованной смеси соответственно, г.

За массовый относительный коэффициент чувствительности $K(C_6)$ принимают среднее арифметическое результатов трех последовательных анализов аттестованного раствора.

11.4 Массовые относительные коэффициенты чувствительности для углеводородов C₁-C₅ рассчитывают по формуле

$$K(C_i) = K(C_6) \cdot n(C_6) \cdot \frac{M_i}{M(C_6)} \cdot n_i, \quad (2)$$

где $K(C_i)$ – массовый относительный коэффициент чувствительности для углеводорода (*i* – от 1 до 5);

$M(C_6)$ и M_i – молярная масса *n*-гексана и определяемого компонента соответственно, г/моль;

$n(C_6)$ и n_i – число углеродных атомов в молекуле *n*-гексана и определяемого компонента соответственно.

Примечание – Расчет коэффициентов чувствительности углеводородов C₁-C₅ и гексана может быть заложен в ПО хроматографа.

12 Проведение измерений

12.1 Газохроматографический анализ подготовленного образца нефти (КГС) выполняют в соответствии с условиями, приведенными в таблице 2.

12.2 В инжектор газового хроматографа с помощью микрошприца вводят 0,5 мм³ пробы нефти (КГС), подготовленной в соответствии с п. 9.2. Каждую пробу хроматографируют два раза. Идентификацию компонентов проводят по временам удерживания.

13 Обработка результатов измерений

13.1 Массовую долю каждого углеводорода в анализируемой пробе нефти (КГС) (X_i) в процентах вычисляют по формуле

$$X_i = \left(K(C_i) \cdot \frac{S_i}{S_{\text{ст}}} \right) \cdot \left(\frac{m_{\text{ст}}}{m_{\text{пр}}} \right) \cdot 100, \quad (3)$$

где S_i – площадь пика определяемого компонента, мм²;

$S_{\text{ст}}$ – площадь пика стандарта МТБЭ, мм²;

$m_{\text{ст}}$ – масса стандарта, добавляемого в пробу, г;

$m_{\text{пр}}$ – масса анализируемой пробы нефти (КГС), г.

13.2 Площадь пика вычисляют по формуле

$$S = h \cdot \mu 0,5, \quad (4)$$

где h – высота пика, мм;

$\mu 0,5$ – ширина пика на середине высоты, мм.

13.3 За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух последовательных измерений ($S_{\text{ср}}$).

13.4 Массовая доля углеводородов C_1 - C_6 в нефти (КГС) (X) в процентах равна сумме массовых долей индивидуальных углеводородов

$$X = \sum_{i=1}^6 X_i, \quad (5)$$

Примечание – В ПО хроматографа может быть заложен расчет коэффициента чувствительности. Для идентификации углеводородов в программе необходимо знать коэффициент k_1 и дополнительный множитель индивидуальных углеводородов C_1 - C_6 и вводимого стандарта МТБЭ. При градуировке программа автоматически рассчитывает коэффициент чувствительности гексана (k_1) по формуле (1) данного метода. Коэффициент необходимо скопировать и вставить во все индивидуальные углеводороды C_1 - C_5 в ячейку k_1 . Дополнительный множитель для n -гексана будет равен 1,0000000. Затем рассчитывают дополнительные множители для углеводородов C_1 - C_5 по формуле (2) без учета коэффициента чувствительности n -гексана ($k_1 = K(C_6)$). Дополнительные множители для углеводородов C_1 - C_5 будут равны:

$$\text{Метан (CH}_4\text{)} = n(C_6) \cdot \frac{M(C_1)}{M(C_6)} \cdot n(C_1) = \frac{6 \cdot 16}{86 \cdot 1} = 1,117;$$

$$\text{Этан (C}_2\text{H}_6\text{)} = n(C_6) \cdot \frac{M(C_2)}{M(C_6)} \cdot n(C_2) = \frac{6 \cdot 30}{86 \cdot 2} = 1,047;$$

$$\text{Пропан (C}_3\text{H}_8\text{)} = n(C_6) \cdot \frac{M(C_3)}{M(C_6)} \cdot n(C_3) = \frac{6 \cdot 44}{86 \cdot 3} = 1,023;$$

$$\text{Бутаны (C}_4\text{H}_{10}\text{)} = n(C_6) \cdot \frac{M(C_4)}{M(C_6)} \cdot n(C_4) = \frac{6 \cdot 58}{86 \cdot 4} = 1,012;$$

$$\text{Пентаны (C}_5\text{H}_{12}\text{)} = n(C_6) \cdot \frac{M(C_5)}{M(C_6)} \cdot n(C_1) = \frac{6 \cdot 72}{86 \cdot 5} = 1,005.$$

Для вводимого стандарта МТБЭ коэффициент чувствительности (k_1) и дополнительный множитель будет равняться 1,0000000. В итоге программа автоматически рассчитает коэффициенты чувствительности для индивидуальных углеводородов C_1 - C_5 , умножив коэффициент чувствительности n -гексана на дополнительные множители углеводородов C_1 - C_5 .

14 Оформление результатов измерений

Результаты измерений массовых долей углеводородов представляют в табличной форме (таблица 3) или в форме сгенерированного отчета ПО хроматографа.

Т а б л и ц а 3 – Результаты измерений

Наименование углеводорода	Массовая доля, %
Этан (C_2)	X_1
Пропан (C_3)	X_2
изо-бутан (изо- C_4)	X_3
n -бутан (C_4)	X_4
изо-пентан (изо- C_5)	X_5
n -пентан (C_5)	X_6
изо-гексан (изо- C_6), в т. ч.	X_7
2,2-диметилбутан (изо- C_6)	X_8
2,3-диметилбутан (изо- C_6)	X_9
2-метилпентан (изо- C_6)	X_{10}
3-метилпентан (изо- C_6)	X_{11}
n -гексан (C_6)	X_{12}
ΣC_1 - C_4	X_{13}
ΣC_1 - C_5	X_{14}
ΣC_1 - C_6	X_{15}

Результат измерений суммы массовых долей углеводородов в нефти (КГС) представляют в виде $(X \pm 0,25X)$, %.

15 Контроль точности результатов измерений

15.1 Проверка приемлемости результатов последовательных измерений при анализе проб

Контролируемым параметром является модуль разности результатов при двух последовательных вводах анализируемой пробы, отнесенный к среднему арифметическому. Проверку осуществляют при анализе каждой пробы.

Результаты признают приемлемыми при выполнении следующего условия

$$\frac{|S_1 - S_2|}{S_{\text{cp}}} \cdot 100 \leq 15, \quad (6)$$

где S_1, S_2 – площади хроматографических пиков МТБЭ двух последовательных измерений;

S_{cp} – среднее арифметическое значение площади, мм².

15.2 Проверка приемлемости результатов последовательных измерений при определении массового относительного коэффициента чувствительности.

Контроль осуществляют на стадии постановки метода, при смене реактивов, по требованию контролирующих организаций.

Контролируемым параметром является относительный размах выходных сигналов хроматографа при трех последовательных вводах проб аттестованной смеси. Результат признают положительным при выполнении следующего условия

$$\frac{S_{\text{max}} - S_{\text{min}}}{S_{\text{cp}}} \cdot 100 \leq 18 \quad (7)$$

где $S_{\text{max}}, S_{\text{min}}, S_{\text{cp}}$ – максимальная, минимальная и средняя арифметическая площади (мм²) хроматографических пиков МТБЭ трех последовательных измерений проб аттестованной смеси.

Если полученное значение больше 18 %, то необходимо проверить правильность задания параметров анализа, исправность хроматографа или приготовить новый аттестованный раствор (см. Приложение А).

15.3 Периодичность контроля точности результатов измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируются в руководстве по качеству ИЛ.

16 Прецизионность

Прецизионность настоящего метода испытаний определена статистическим анализом результатов МСИ по определению углеводородов C₁-C₆ в нефти товарной

16.1 Прецизионность для нефти товарной

16.1.1 Повторяемость r

Расхождение между результатами двух последовательных определений, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянно действующих условиях на идентичном исследуемом материале при нормальном и правильном выполнении метода испытания, может превышать значения повторяемости, приведенные в таблице 4, только в одном случае из двадцати.

16.1.2 Воспроизводимость R

Расхождение между результатами двух единичных и независимых испытаний, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном исследуемом материале при нормальном и правильном выполнении метода испытания, может превышать значения, приведенные в таблице 4, только в одном случае из двадцати.

Таблица 4 – Пределы повторяемости и воспроизводимости определения углеводородов C_1 - C_6 в нефти товарной

Наименование углеводорода	Диапазон измерения массовой доли, % масс	Предел повторяемости r , % <i>отн.</i>	Предел воспроизводимости R , % <i>отн.</i>
Этан (C_2)	От 0,01 до 6 включ.	17	26
Пропан (C_3)	От 0,01 до 6 включ.	8	20
изо-бутан (изо- C_4)	От 0,01 до 6 включ.	8	20
<i>n</i> -бутан (C_4)	От 0,01 до 6 включ.	7	16
изо-пентан (изо- C_5)	От 0,01 до 6 включ.	6	17
<i>n</i> -пентан (C_5)	От 0,01 до 6 включ.	7	16
изо-гексан (изо- C_6), в т. ч.	От 0,01 до 6 включ.	–	–
2,2-диметилбутан (изо- C_6)		17	25
2,3-диметилбутан (изо- C_6)		10	23
2-метилпентан (изо- C_6)		6	16
3-метилпентан (изо- C_6)		7	17
<i>n</i> -гексан (C_6)	От 0,01 до 6 включ.	7	16

¹⁾ Показатели прецизионности определены на основе результатов МСИ, проведенных Средневолжским научно-исследовательским институтом по нефтепереработке (АО «СвНИИ НП») в 2022 г.

16.2 Прецизионность для КГС

16.2.1 Повторяемость r

Расхождение между результатами двух последовательных определений, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянно действующих условиях на идентичном исследуемом материале при нормальном и правильном выполнении метода испытания, может превышать значения повторяемости, приведенные в таблице 5, только в одном случае из двадцати.

16.2.2 Воспроизводимость R

Расхождение между результатами двух единичных и независимых испытаний, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном исследуемом материале при нормальном и правильном выполнении метода испытания, может превышать значения, приведенные в таблице 5, только в одном случае из двадцати.

Таблица 5 – Пределы повторяемости и воспроизводимости определения углеводородов C_1 - C_6 в КГС

Наименование углеводорода	Диапазон измерения массовой доли, % масс	Предел повторяемости r , % <i>отн.</i>	Предел воспроизводимости R , % <i>отн.</i>
Этан (C_2)	От 0,01 до 6 включ.	12	20
Пропан (C_3)	От 0,01 до 6 включ.	8	17
изо-бутан (изо- C_4)	От 0,01 до 6 включ.	7	15
<i>n</i> -бутан (C_4)	От 0,01 до 6 включ.	7	14
изо-пентан (изо- C_5)	От 0,01 до 6 включ.	7	14
<i>n</i> -пентан (C_5)	От 0,01 до 6 включ.	7	13
изо-гексан (изо- C_6), в т. ч.	От 0,01 до 6 включ.	—	—
2,2-диметилбутан (изо- C_6)		9	24
2,3-диметилбутан (изо- C_6)		8	19
2-метилпентан (изо- C_6)		7	14
3-метилпентан (изо- C_6)		7	15
<i>n</i> -гексан (C_6)	От 0,01 до 6 включ.	7	14

Приложение А (обязательное)

Методика приготовления аттестованного раствора

А.1 Область применения

Настоящая методика регламентирует приготовление аттестованного раствора МТБЭ и *n*-гексана в *n*-гептане. Аттестованный раствор предназначен для определения значений относительного коэффициента чувствительности детектора.

А.2 Метрологические характеристики

А.2.1 Аттестованные значения

При приготовлении аттестованного раствора устанавливают следующие аттестованные значения концентраций индивидуальных веществ в *n*-гептане:

- массовая доля МТБЭ, %;
- массовая доля *n*-гексана, %.

А.2.2 Характеристика погрешности

Границы относительной погрешности аттестованных значений массовой доли МТБЭ и *n*-гексана в *n*-гептане при доверительной вероятности 0,95 % составляют ± 3 %.

А.3 Средства измерений и реактивы

Средства измерений и реактивы – по разделам 6 и 7 настоящего стандарта.

А.4 Процедура приготовления

А.4.1 Температура окружающей среды во время приготовления раствора должна составлять (20 ± 10) °С.

А.4.2 На аналитических весах определяют массу пустого пенициллинового флакона. С использованием пипеток во флакон последовательно добавляют 10 см³ *n*-гептана, 0,2 см³ *n*-гексана и 0,2 см³ МТБЭ. При этом определяют и записывают суммарную массу смеси и флакона после каждого добавления m_i . Для уменьшения потерь от испарения процедуру последовательного добавления компонентов осуществляют в порядке уменьшения их температур кипения. После последнего взвешивания флакон закрывают пробкой, тщательно перемешивают содержимое встряхиванием, вставляют в контейнер и хранят в холодильнике.

А.5 Расчет аттестованных значений

Аттестованное значение массовой доли *i*-го компонента в растворе X_i , %, рассчитывают по формуле

$$X_i = \frac{m_i}{m_0} \cdot \mu_i \quad (\text{А.1})$$

где m_0 – общая масса раствора, г;

m_i – масса i -го компонента, г;

μ_i – массовая доля основного вещества в добавляемом компоненте, %.

A.6 Маркировка

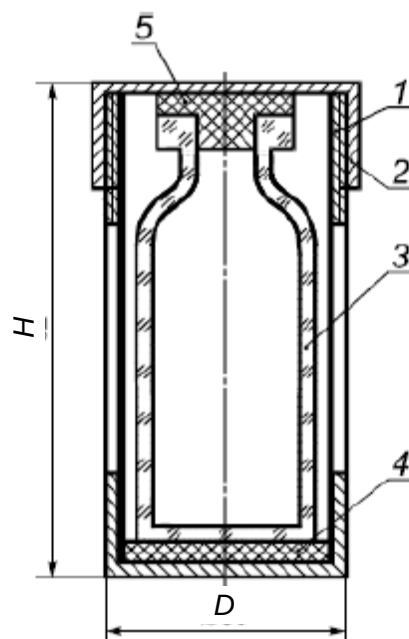
На флакон с раствором должна быть наклеена этикетка с указанием массовой доли МТБЭ и n -гексана в растворе и датой приготовления.

A.7 Условия хранения

Аттестованный раствор хранят при температуре не выше 5 °С не более 10 дней.

Приложение Б
(рекомендуемое)

Контейнер для отбора проб



1 – металлический стакан; 2 – крышка стакана; 3 – пенициллиновый флакон; 4 – резиновая прокладка; 5 – резиновая пробка

Примечание – диаметр и высота контейнера в зависимости от диаметра и высоты пенициллинового флакона.

Рисунок Б.1 – Контейнер для отбора проб

Библиография

- | | | |
|-----|-------------------|---|
| [1] | ГОСТ Р 51858-2002 | Нефть. Общие технические условия |
| [2] | ГОСТ Р 54389-2011 | Конденсат газовый стабильный. Технические условия |

УДК _____

МКС _____

Ключевые слова: нефть, конденсат газовый стабильный, газовая хроматография

Начальник отдела метрологии и сервиса –
главный метролог АО «СвНИИНП»



Занозин И.Ю.

Начальник отдела оценки качества нефти и
нефтепродуктов АО «СвНИИНП»



Занозина И.И.

Заместитель генерального директора по науке
АО «ВНИИ НП»



Никульшин П.А.

Начальник отдела технического регулирования
и стандартизации АО «ВНИИ НП»



Буланкин Д.А.

Главный специалист отдела технического
регулирования и стандартизации АО «ВНИИ НП»



Тимофеев В.М.