*Проект*

Изображение государственного Герба Республики Казахстан

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН**

**СТАНДАРТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ**

**И НЕУГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ**

**МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

**СТ РК ASTM D 7833**

*(ASTM D 7833:20 Standard Test Method for Determination of Hydrocarbons*

*and Non-Hydrocarbon Gases in Gaseous Mixtures by Gas Chromatography, IDT)*

**Комитет технического регулирования и метрологии**

**Министерства торговли и интеграции Республики Казахстан**

**(Госстандарт)**

**Нур-Султан**

**Предисловие**

**1. ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН** РГП на ПХВ «Казахстанский институт стандартизации и метрологии» Комитета технического регулирования и метрологии Министерства торговли и интеграции Республики Казахстан

**2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Приказом Председателя Комитета технического регулирования и метрологии Министерства торговли и интеграции Республики Казахстан № \_\_ от « » \_\_\_\_ 202\_года.

**3.** Настоящий стандарт идентичен стандарту Американского общества по испытаниям и материалам (ASTM International) ASTM D 7833:20 Standard Test Method for Determination of Hydrocarbons and Non-Hydrocarbon Gases in Gaseous Mixtures by Gas Chromatography (Стандартный метод определения углеводородов и не углеводородных газов в газовых смесях методом газовой хроматографии), copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken PA, 19428 США, в соответствии с лицензионным соглашением с ASTM International.

Стандарт американской организации по стандартизации ASTM D 7833 разработан Подкомитетом D03.07 «Анализ химического состава газообразных топлив» Комитета ASTM D 03 «Газообразное топливо».

Перевод с английского языка (en)

Официальный экземпляр стандарта организации иностранного государства, на основе которого разработан настоящий стандарт, и официальные экземпляры международных и региональных стандартов, на которые даны ссылки, имеются в Едином государственном фонде нормативных технических документов.

В разделе «Нормативные ссылки» и тексте стандарта ссылочные международные стандарты актуализированы.

Сведения о соответствии национальных (межгосударственных) стандартов ссылочным стандартам иностранных государств приведены в дополнительном приложении B.В.

Степень соответствия – идентичная (IDT)

В стандарт внесены следующие редакционные изменения:

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования стандарта ASTM в целях обеспечения однозначной классификации стандарта в соответствии с требованиями национальной системы стандартизации Республики Казахстан.

Настоящий стандарт дополнен Приложением В.А, в котором приведена информация о национальных требованиях к прослеживаемости и применению стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов в соответствии с законодательством в области обеспечения единства измерений Республики Казахстан.

**4. ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ**

*Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном каталоге «Документы по стандартизации», а текст изменений и поправок - в периодически издаваемых информационных каталогах «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в периодически издаваемом информационном каталоге «Национальные стандарты»*

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Комитета технического регулирования и метрологии Министерства торговли и интеграции Республики Казахстан.

Содержание

1. Область применения ........................................................................................................4

2. Нормативные ссылки....................................................................................................5

3. Термины и определения................................................................................................6

4. Краткое описание метода испытаний............................................................................6

5. Значимость и использование.........................................................................................7

6. Испытательное оборудование........................................................................................7

7. Реагенты и материалы....................................................................................................14

8. Подготовка оборудования............................................................................................16

9. Калибровка и стандартизация работы оборудования...................................................17

9.1 Качественный анализ..............................................................................................17

9.2 Проверка (верификация) линейности....................................................................18

9.3 Калибровка и первичная стандартизация работы оборудования.......................19

9.4 Мониторинг качества..............................................................................................20

10. Отбор проб.................................................................................................................20

11. Процедура....................................................................................................................21

12. Вычисления................................................................................................................22

13. Отчет о результатах.....................................................................................................22

14. Контроль качества........................................................................................................23

15. Точность и погрешность............................................................................................24

16. Ключевые слова.........................................................................................................24

**Приложение.** Рекомендуемые рабочие характеристики

оборудования для анализа................................................................................................25

**Приложение В.А** Дополнительные сведения о национальных требованиях к прослеживаемости и применению стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов в соответствии с законодательством в области обеспечения единства измерений Республики Казахстан..................................................................................................................28

**Приложение В.В** Сведения о соответствии национальных (межгосударственных) стандартов ссылочным стандартам иностранных государств....................................................29

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН**

**СТАНДАРТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ**

**И НЕУГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ**

**МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**[[1]](#footnote-1)

**Дата введения \_\_\_\_ -\_\_-\_\_**

1. **Область применения**

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод количественного определения неконденсированных углеводородных газов с числом углерода от C1 до C5+ и неуглеводородных газов, таких как H2, CO2, O2, N2 и CO в газообразных образцах. Данный метод испытаний дополняет стандартные методы, изложенные в ASTM [D1945](#bookmark0) и ASTM [D1946](#bookmark0), отличаясь тем, что он включает использование капиллярных колонок вместо насадочных колонок и допускает другие технологические различия.

1.2 Сероводород может быть обнаружен, но не может быть точно определен с помощью настоящей методики, из-за потерь в контейнерах для образцов или линиях отбора проб и возможных реакций, если не будут приняты специальные меры предосторожности.

1.3 Неуглеводородные газы имеют нижний предел обнаружения в диапазоне концентраций от 0,03 до 100 мольных процентов с использованием детектора теплопроводности (TCD), а углеводороды C1 до C6 имеют нижний предел обнаружения в диапазоне от 0,005 до 100 мольных процентов с использованием детектора ионизации пламени (FID); использование TCD может увеличить нижний предел обнаружения примерно до 0,03 молярного процента.

1.3.1 Пределы обнаружения углеводородов могут быть понижены при помощи методов предварительной концентрации или криогенного улавливания, или и того, и другого.

1.4 Настоящий метод испытаний не позволяет полностью определить отдельные углеводороды тяжелее бензола, которые сгруппированы вместе как C7+. Когда детальный анализ не требуется, соединения с углеродным числом, превышающим C5, могут быть сгруппированы либо как C6+, либо как C7+. Точный анализ компонентов C5+ зависит от правильного выпаривания этих соединений во время отбора проб из источников технологических установок, а также при вводе пробы в анализатор в лаборатории.

1.5 Водяные испарения могут помешать анализу C6+, если используется детектор TCD.

1.6 Гелий и аргон могут вносить помехи в определение водорода и кислорода соответственно. В зависимости от используемого анализатора, пентены, если они присутствуют, могут быть либо разделены, либо сгруппированы с компонентами C6+.

1.7 *Единицы* измерения — Значения, указанные в единицах Международной системы измерений (СИ), должны рассматриваться как стандартные. Никакие другие единицы измерения не включены в настоящий стандарт.

1.8 *Настоящий стандарт не претендует на решение всех проблем безопасности, если таковые имеются, связанных с его использованием. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за установление надлежащих методов обеспечения безопасности, охраны здоровья и окружающей среды и определение применимости нормативных ограничений до начала использования.*

1.9 *Настоящий международный стандарт разработан в соответствии с международно-признанными принципами стандартизации, установленными в Решении о принципах разработки международных стандартов, руководств и рекомендаций, изданных Комитетом Всемирной торговой организации по техническим барьерам в торговле (ТБТ).*

**2. Нормативные ссылки**

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные документы по стандартизации. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного нормативного документа, для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного документа (включая все его изменения):

2.1 Стандарты ASTM[[2]](#footnote-2):

D1945 [Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography. (Метод испытаний для анализа природного газа с использованием газовой хроматографии](https://doi.org/10.1520/D1945)).

[D1946](#bookmark0) Practice for Analysis of Reformed Gas by Gas Chromatography. (Методика [анализа конвертированного газа с использованием газовой хроматографии](https://doi.org/10.1520/D1946)).

[D3588](#bookmark1) Practice for Calculating Heat Value, Compressibility Factor, and Relative Density of Gaseous Fuels ([Методика расчета теплоты сгорания, коэффициента сжимаемости и относительной плотности газообразного топлива](https://doi.org/10.1520/D3588)).

[E355](#bookmark1) Practice for Gas Chromatography Terms and Relationships ([Практическое руководство по использованию терминов и взаимосвязей в газовой хроматографии](https://doi.org/10.1520/E0355)).

[E1510](#bookmark3) Practise for Installing Fused Silica Open Tubular Capillary Collumns in Gas Chromatographs ([Методика установки открытых трубчатых капиллярных колонок из плавленого кремнезема в газовых хроматографах](https://doi.org/10.1520/E1510)).

[F307](#bookmark5) Practice for Sampling Pressurized Gas for Gas Analysis ([Методика отбора проб газа под давлением для анализа газа).](https://doi.org/10.1520/F0307)

2.2 *Публикации ASTM[[3]](#footnote-3):*

ASTM DS 4B, 1991 Physical Constants of Hydrocarbon and Non-Hydrocarbon Compounds (Физические константы углеводородных и неуглеводородных соединений).

2.3 *Другой документ:[[4]](#footnote-4)*

[API MPMS 14.1](#bookmark5) Manual of Petroleum Measurement Standards Chapter 14-Natural Gas Fluids Measurement Section 1-Collecting and Handling of Natural Gas Samples for Custody Transfer (Руководство по стандартам измерения нефти Глава 14 - Измерение жидкостей природного газа Раздел 1 - Отбор и обращение с образцами проб природного газа для учетно-расчетных операций).

**3. Термины и определения**

3.1 Терминологию, относящуюся к методике газовой хроматографии, можно найти в Практическом руководстве [E355](#bookmark0)[[5]](#footnote-5).

3.2 *Определения:*

3.2.1 **Набор проб (sample set):**Совокупность образцов, взятых из одного и того же источника или с аналогичным составом компонентов и концентрациями.

**4. Краткое описание метода испытаний**

4.1 Компоненты в представительной пробе физически разделяются с помощью газовой хроматографии (GC) и сравниваются с калибровочными данными, полученными при идентичных рабочих условиях измерений стандартного образца газовой смеси известного состава. Множественные тяжелые компоненты в составе анализируемой пробы могут быть сгруппированы в виде несимметричных пиков путем изменения направления потока газа-носителя через колонку на время, достаточное, чтобы получить суммарные пики для компонентов как C5 и тяжелее, C6 и тяжелее, или C7 и тяжелее, либо, как альтернативный вариант, продолжить элюирование этих компонентов в прямом направлении и соответственно их суммировать. Компонентный состав образца вычисляется путем сравнения площадей пиков с соответствующими значениями, полученными при измерениях стандартного образца.

**5. Значимость и использование**

5.1 Информация о распределении углеводородных компонентов в газовых смесях часто требуется для продажи этого материала конечным пользователям. Для применения в качестве химического сырья или топлива, точные данные о компонентном составе необходимы в целях обеспечения однородного качества. Остаточные количества некоторых углеводородных примесей в этих материалах могут оказывать неблагоприятное воздействие на их использование и переработку. Использование данного метода может быть регламентировано определенными нормативными требованиями.

5.2 Данные о распределении компонентов в газовой смеси могут быть использованы для расчета ее физических свойств, таких как относительная плотность, давление пара и теплота сгорания, методика определения которых приведена в [D3588](#bookmark0). Точность и корректность данных о компонентном составе чрезвычайно важны при определении различных свойств нефтепродуктов.

**6. Испытательное оборудование**

6.1 *Газовый хроматограф (GC)* — Этот метод позволяет использовать большинство газохроматографических анализаторов, предназначенных для анализа газов. Как правило, можно использовать любой газо-хроматографический прибор с термостатом с линейным программированием температуры колонки или аналогичным контролем температуры для обеспечения требуемого разделения анализируемых газообразных соединений. Контроль температуры должен обеспечивать повторяемость времени удерживания в пределах 5 % от времени удерживания для каждого компонента в рамках данного анализа для анализа углеводородного и неуглеводородного газа.

6.1.1 *Детектор* — Тип и количество используемых детекторов зависят от модели и поставщика используемого газоанализатора. Детекторы, которые могут быть использованы, включают, но не ограничиваются FID, TCD, AED (Детектор атомной эмиссии), HID (Детектор ионизации гелия) и MS (масс-спектрометр). Во многих системах используется система из 3 детекторов:

*(1)* Один FID (Детектор ионизации пламени) для определения углеводородных газов для соединений, перечисленных в [Таблице 1](#bookmark1),

*(2)* Один TCD (детектор теплопроводности), предназначенный для определения водорода с использованием азота или аргона в качестве газа-носителя, и

*(3)* Один TCD для определения всех других требуемых неуглеводородных газов с использованием гелия в качестве газа-носителя.

6.1.2 TCD также может использоваться для анализа углеводородных газов (заменяя FID), когда не требуется высокая чувствительность (< 0,03 мольных процента) для анализа остаточных количеств.

6.1.3 Могут использоваться другие детекторы или комбинация детекторов при условии, что характеристики отклика, линейности и чувствительности для измерения интересующих компонентов при уровнях концентрации, требуемых для данного применения, отвечают всем требованиям контроля качества, указанным в данном методе. Некоторые анализаторы, такие как микроанализаторы, могут содержать до 4 каналов и системы разделения для выполнения анализа, описанного в данном методе.

6.2 *Сбор данных* — Может использоваться любая доступная на рынке компьютеризированная система сбора данных для отображения сигнала хроматографического детектора и регистрации общей площади пика со всех детекторов, используемых в анализе. Устройство должно быть способно генерировать и сохранять калибровочные данные и сообщать окончательный результат с учетом скорректированного коэффициента отклика.

6.3 *Ввод пробы и конфигурация системы —* Ввод пробы обычно выполняется при помощи автоматических кранов-дозаторов, содержащих дозирующие петли для отбора проб соответствующих размеров. [На Рисунке 1](#bookmark2) приведена предлагаемая конфигурация, хотя системы могут незначительно отличаться в зависимости от газоанализаторов. Комбинация размера ввода пробы с использованием крана или коэффициента разделения на входе или того и другого должна быть выбрана таким образом, чтобы была достигнута требуемая чувствительность определения, а также чтобы концентрация компонентов в образце не превышала верхний предел линейности детектора. Система подачи пробы должна быть изготовлена из материалов, которые являются инертными и не адсорбирующими по отношению к компонентам образца. Предпочтительный материал конструкции - нержавеющая сталь. Нельзя применять медь, латунь и другие медьсодержащие сплавы. В зависимости от линейности отклика детектора и эффективности разделения колонки, размер образца ограничивается до не более 0,5 мл. Образцы более крупного объема могут быть использованы при определении низкой концентрации компонентов, в целях получения более высокой точности измерений. Размеры образцов могут быть определены экспериментально или в соответствии с рекомендациями поставщиков анализаторов.

**Таблица 1 - Список компонентов, обычно подвергаемых анализу**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Компонент | FID | TCD |
| C5 олефин / C6+ композит | X | X |
| композитный кислород/аргон |  | X |
| водород |  | X |
| углекислый газ |  | X |
| сероводород |  | X |
| азот |  | X |
| окись углерода |  | X |
| метан | X | X |
| этан | X | X |
| этилен | X | X |
| пропан | X | X |
| пропилен | X | X |
| ацетилен | X | X |
| изобутан | X | X |
| пропадиен | X | X |
| н-бутан | X | X |
| транс-2-бутен | X | X |
| 1-бутен | X | X |
| изобутилен | X | X |
| цис-2-бутен | X | X |
| неопентан | X | X |
| циклопентан | X | X |
| изопентан | X | X |
| метилацетилен | X | X |
| н-пентан | X | X |
| 1,3-бутадиен | X | X |

****

**Рисунок 1 - Пример трех-детекторной системы для анализа углеводородов и неуглеводородных газов**

****

**Рисунок 2 - Пример хроматограммы неуглеводородных и легких углеводородных газов полученных с применением системы по** [**Рисунку 1**](#bookmark2)



Примечание 1 - Для анализа углеводородов использовалась AL2O3 PLOT (Открытая трубчатая колонка с пористым слоем из дезактивированного оксида алюминия)

**Рисунок 3 - Пример хроматограммы углеводородов полученных с применением системы по** [**Рисунку 1**](#bookmark2)

6.3.1 *Сероводород и другие активные газы —*  Для образцов, содержащих сероводород и остаточные активные газы, может быть полезно использование металлических поверхностей, прошедших обработку при помощи, например, Silcosteel[[6]](#footnote-6) или Sulinert[[7]](#footnote-7). Такие специально обработанные поверхности также рекомендуется использовать для контейнеров, предназначенных для хранения проб с данными активными веществами.

6.3.2 *С капиллярными колонками* — Газовый хроматограф должен иметь вводное(заборное) отверстие разделительного типа с подогревом, работающее в изотермическом режиме, или, при необходимости, иметь возможность прямого соединения с краном-дозатором при условии, что размеры проб подобраны соответственно, калибровки являются линейными в интересующем диапазоне, и сохраняется требуемая разрешающая способность для анализируемых компонентов. При применении деления введенного количества пробы, были успешно использованы отношения деления в диапазоне от 5:1 до 200:1 с типичным значением 100:1 в зависимости от объема вводимой пробы и требуемой чувствительности.

6.3.3 *С предварительным концентратором или криогенным улавливанием, или с обоими* — Предварительный концентратор или криогенный улавливатель, или и то, и другое, могут быть использованы до введения образца в газовый хроматограф. Эти элементы могут позволить понизить пределы обнаружения анализируемых компонентов, указанные изготовителем.

6.4 *Анализ газообразного водорода (детектор теплопроводности)* — 10-портовый кран-дозатор газа или аналогичный можно использовать с азотом или аргоном в качестве газа-носителя. Газ-носитель азот или аргон используется для обеспечения того, чтобы "пик" водорода оставался положительным в интересующем диапазоне концентраций. Может использоваться любая колонка или несколько колонок, при условии, что гелий и водород разделены, а также отделены от других компонентов. Как правило, для этого анализа используется специально предназначенный TCD. Кран-дозатор должен обеспечивать повторяемость(сходимость) не менее ±2 % по отношению к вводимому объему пробы для основных соединений, присутствующих в количестве >5 % по объему.

Примечание 1 – Если присутствие гелия в образцах не ожидается, выделение водорода из гелия не имеет критического значения.

6.5 *Анализ неуглеводородных и легких углеводородных газов (кроме водорода) (Детектор теплопроводности)* — 10-портовый кран-дозатор в сочетании с 6-портовым переключающим краном или аналогичный используется с гелием или водородным носителем для анализа на CO2, O2, N2, CH4, C2 H6, и CO, а в некоторых случаях H2S. Можно использовать любую колонку или несколько колонок, обеспечивающих хорошее разделение требуемых компонентов. TCD также может использоваться для анализа углеводородных газов (заменяя FID), когда не требуется высокая чувствительность (<300 ppm) для анализа остаточных количеств. Кран-дозатор для отбора проб газа должен обеспечивать повторяемость не менее ±2% по отношению к вводимому объему пробы для основных соединений, присутствующих в количестве >5% по объему.

6.6 *Анализ углеводородного газа (Пламенно-ионизационный детектор*) — Обычно используется 6-портовый кран-дозатор в сочетании с 6-портовым краном переключения предколонки (обратной продувки) для углеводородов C6+ или C7+. Эти краны должны находиться в отапливаемом корпусе и работать при достаточно высокой температуре, а также в пределах рабочей температуры, указанной изготовителем, для предотвращения конденсации компонентов C6+ в образце. При использовании колонок PLOT: рекомендуется использовать фильтр из фритты или сетчатый фильтр перед портом ввода пробы. Кран-пробоотборник должен обеспечивать повторяемость не менее ±2% относительно вводимого объема пробы для основных соединений, присутствующих в количестве >5% по объему.

6.7 *Кран переключения серии колонки/обратной продувки* — При желании можно использовать многопортовый кран для определения олеина C5/C6+ или C7+ для данного анализа. Для обеспечения удаления газообразных соединений, могут быть использованы переключающие краны других конфигураций. Проконсультироваться с изготовителем прибора для получения оптимальной конфигурации.

Примечание 2 - Если для анализа углеводородов используется капиллярная колонка с диметилсиликоном или ее эквивалент, то капиллярная колонка может использоваться в режиме прямого потока (без обратной продувки), пока все углеводороды не будут элюированы при помощи программирования температуры или аналогично.

6.8 *Контроль газов* — Газовый хроматограф должен быть оснащен подходящими устройствами для подачи и контроля газов-носителей и анализируемых газов. В их числе устройство подачи газа, регуляторы нисходящего потока, трубопроводя, а также регуляторы массы или давления для точного управления работой прибора.

Примечание 3 - Большинство поставщиков газовых хроматографов предоставят эти устройства или порекомендуют соответствующих поставщиков. Необходимо обеспечить постоянное присутствие газов-носителей в анализаторе при его нагревании и использовании. Если газ-носитель закончится, то потребуется удалить весь воздух, поступающий в систему подачи пробы, колонку или детектор, или их комбинацию.

6.9 *Колонки* — Перед вводом системы в эксплуатацию, подготовить все используемые колонки в соответствии с рекомендациями изготовителя.

6.10 *Аналитическая колонка для анализа* углеводородов — Рекомендуемая аналитическая колонка для анализа углеводородов на [Рисунке 1](#bookmark2) представляет собой открытую трубчатую колонку с пористым слоем (PLOT) из дезактивированного оксида алюминия (Al2O3) размером 50 м × 0,53 мм (внутренний диаметр), используемую с детектором FID для самых низких пределов обнаружения. Относительный порядок удерживания для колонки PLOT из оксида алюминия зависит от метода дезактивации колонки и содержания влаги. *Внимание —* Необходимо отдельно протестировать колонку PLOT из оксида алюминия, чтобы убедиться, что она не адсорбирует пропадиен, метилацетилен и бутадиен, если такие соединения в ходят в число анализируемых компонентов. Такая ситуация может возникать в зависимости от степени деактивации колонки.

6.10.1 Для поддержания производительности колонки может потребоваться регулярное повторное кондиционирование колонки PLOT из оксида алюминия. Рекомендуется использовать режим ожидания, когда система не работает, для поддержания температуры колонки PLOТ не менее 130 °C или в соответствии с рекомендациями изготовителя.

6.10.2 В качестве альтернативы, может использоваться любая колонка или комбинация колонок, которая обеспечивает соответствующее разделение компонентов C1-C5.

6.11 *Предколонка для анализа углеводородного газа* — При использовании колонки PLOT из оксида алюминия, если необходимо вначале провести элюирование компонентов C5+/C6+ в обратном направлении при помощи крана переключения потока/крана обратной продувки, потребуется вторая колонка. Можно использовать любую предколонку, обеспечивающую разделение анализируемых компонентов от более тяжелых компонентов в составе пробы. Варианты могут включать такие длины колонок как секция от 10 до 30 м с внутренним диаметром (ID) 0,53 мм с пленкой из диметилполисилоксана толщиной 3 мкм или секция от 9 до 15 см из того же материала, что и аналитическая колонка, или любая предколонка, обеспечивающая требуемые параметры удержания пентенов, гексанов и более тяжелых компонентов. Эта предколонка позволяет удержать более тяжелые компоненты пробы вне аналитической колонки из оксида алюминия PLOT, и при обратной продувке пропустить их через детектор для количественного определения в виде одного суммарного пика на хроматограмме. Если требуется проанализировать каждый из компонентов C6-C7 отдельно, задерживают время включения крана обратной продувки до тех пор, пока все нужные компоненты не будут элюированы, после чего проводят обратную продувку для оставшихся более тяжелых соединений.

6.12 *Аналитические колонки для анализа водорода —* Как правило, для анализа водорода используют предколонки для удаления большей части углеводородов, H2S и CO2 и молекулярное сито размером 5A или с аналогичными характеристиками для отделения водорода от кислорода и азота. Следуют рекомендациям поставщика оборудования.

6.13 *Аналитические колонки для других неуглеводородных газов -* Как правило, используется двух-клапанная конфигурация с последовательным байпасом, состоящая из пористого полимера и молекулярного сита 5A или комбинации 13X. Следуют рекомендациям поставщика оборудования.

**7. Реагенты и материалы**

7.1 Если не указано иное, используют химикаты класса реагентов, и дистиллированную или деионизированную воду.

**Предупреждение** — Сероводород, содержащийся в калибровочных стандартных образцах, может быть разрушительным и вредным или даже смертельным при попадании внутрь или вдыхании. Калибровочные стандартные образцы или образцы, содержащие сероводород, следует хранить в хорошо проветриваемых помещениях, вдали от искр и пламени.

7.2 *Газы—носители* - Для газов-носителей настоятельно рекомендуется устанавливать доступные в продаже очистители активного кислорода и осушители воды, как, например, молекулярные сита, перед попаданием газа-носителя в прибор, в целях защиты хроматографических колонок. При использовании таких очистителей газа необходимо следовать инструкциям поставщика и заменять их по мере необходимости.

7.2.1 *Водород хроматографического класса,* минимальная чистота 99,995 %, < 0,1 млн-1 H2O. Использование соответствующих очистителей может быть достаточным для получения желаемой чистоты.

7.2.2 *Гелий хроматографического класса,* минимальная чистота 99,995 %, < 0,1 млн-1 H2O. Использование соответствующих очистителей может быть достаточным для получения желаемой чистоты.

7.2.3 *Азот хроматографического класса,* минимальная чистота 99,995 %, < 0,1 млн-1 H2O. Использование соответствующих очистителей может быть достаточным для получения желаемой чистоты.

**Предупреждение —** Неправильное обращение с баллонами со сжатым газом, содержащими воздух, азот, водород или гелий, может привести к взрыву. Быстрое выделение азота или гелия может привести к удушью.

7.3 *Детектор газов FID:*

7.3.1 *Водород хроматографического класса,* минимальная чистота 99,995 %. Использование соответствующих очистителей может быть достаточным для получения желаемой чистоты.

7.3.2 *Воздух хроматографического класса,* менее 10 млн-1-моль каждого из общего количества углеводородов и воды. Использование соответствующих очистителей может быть достаточным для получения желаемой чистоты.

**Предупреждение** — Сжатый воздух поддерживает горение.

7.4 *Стандартные образцы:*

7.4.1 *Чистота реагентов* — Во всех испытаниях должны использоваться химикаты класса реагентов. Если не указано иное, все реагенты должны соответствовать спецификациям Комитета по аналитическим реагентам Американского химического общества, при наличии таких спецификаций. Могут использоваться химикаты других классов при условии, что сначала будет установлено, что реагент имеет достаточно высокую чистоту, позволяющую использовать его без снижения точности измерения.

7.4.2 *Калибровочные стандартные образцы* — В продаже имеются стандартные образцы газовых смесей однокомпонентного и смешанного состава, которые могут использоваться для проведения качественной и количественной калибровки. Калибровочный стандартный образец должен быть приготовлен гравиметрическим способом, сопровождаться значениями концентраций как по гравиметрическому, так и расчетному объемному методу, и мольному проценту, а также быть прослеживаемым до эталонов NIST или сертифицирован Лабораторией Ван Свиндена Национального института метрологии Нидерландов (VSL). Смесь калибровочного стандартного образца должна иметь аналитическую неопределенность <1 % отн.

7.4.3 *Вторичные стандартные образцы* — смесь или смеси известного состава, которые не зависят от калибровочных стандартных образцов и по возможности сходны по концентрации с анализируемыми образцами. Вторичные стандартные образцы используются в качестве контрольных стандартных образцов для контроля точности и правильности испытаний.

**8. Подготовка устройства**

8.1 Установите краны для анализа водорода, других неуглеводородных газов или анализа углеводородов или их комбинации. Если используется анализатор "под ключ", следовать инструкциям производителя. [На Рисунке 1](#bookmark2) приведен пример системы с тремя детекторами, использующей колонку Al2O3 для углеводородов и отдельные колонки для водорода и других неуглеводородных газов.

8.2 При использовании колонки PLOT из оксида алюминия для анализа углеводородов рекомендуется, чтобы колонка PLOT подвергалась обычному прогреву при максимальной температуре, установленной настоящим методом, для поддержания кондиционирования. Рекомендуемые процедуры установки приведены в Методике [E1510](#bookmark0). Если несколько колонок для этого анализа помещены в одну печь с колонкой PLOT из оксида алюминия, убедиться, что температура прогрева не превышает максимально допустимую температуру для всех других колонок.

8.3 Настроить газовый хроматограф на рабочий режим. Дать прибору стабилизироваться, прежде чем приступить к калибровке и вводу образцов. Для колонки PLOT из оксида алюминия рекомендуемые условия эксплуатации приведены в [Приложении X1](#bookmark6). Однако условия могут отличаться, если используются другие системы колонок или трубок.

8.4 *Краны-дозаторы для отбора проб газа* — Установить время включения и выключения крана в соответствии с инструкциями изготовителя. При использовании системы с тремя детекторами, введение пробы в анализатор для водорода, неуглеводородных газов и углеводородов, может быть выполнено впрыскиванием с использованием газовых кранов, синхронизированных таким образом, чтобы пробы вводились в систему одновременно благодаря компьютерному управлению. Можно использовать другие способы ввода образцов, если повторяемость(сходимость) результатов для этих систем соответствует или превосходит значения, установленные данным методом. Калибровочные стандартные образцы вводятся при тех же значениях температуры и давления, что и анализируемые образцы. Обычно значение давления для анализируемой пробы приблизительно равно атмосферному. Значение температуры для вводимой пробы должно быть таким, чтобы избежать конденсации анализируемых соединений. Для гексанов и компонентов с более высокой температурой, необходимо нагреть дозирующую петлю. Большинство современных хроматографов оснащено термостатами при кране-дозаторе, температуру которых можно регулировать. При отсутствии такого термостата, настоятельно рекомендуется установить кран-дозатор в термостат хроматографа и работать при температуре колонки. Отбор проб при температуре ниже окружающей среды может быть выполнен, если используется датчик давления для измерения давления в линии отбора проб и внесения соответствующих поправок.

8.5 *Кран переключения потока (обратной продувки) для анализа оксида алюминия и гидро-углерода (как дополнительная опция)* — Кран находится в состоянии "выключено" (“OFF”), обеспечивая непрерывный противоток (обратную продувку) газа-носителя через предколонку. До или после ввода анализируемой пробы, кран следует повернуть в положение "включено" (“ON”) таким образом, чтобы предколонка оказалась в начале потока, идущего от газового крана-дозатора (см. [Рисунок 1](#bookmark2)). В момент времени, который определяется эмпирическим путем и зависит от длины и типа используемой предколонки, кран должен быть возвращен в положение "выключено", заставляя газ-носитель двигаться в обратном направлении (обратной продувкой) через предколонку и поступать в детектор перед поступлением в него компонентов, извлеченных из адсорбента (элюированных из) аналитической колонки (см. [Рисунок 1](#bookmark2)). Время переключения крана должно быть определено таким образом, чтобы площади пиков 2-метилбутана, пентана и 1,3-бутадиена не уменьшались, но при этом нельзя допустить, чтобы компоненты пентена попали для элюирования в аналитическую колонку и прошли через нее (где они были бы элюированы после пентана и 1,3-бутадиена). Определение времени переключения может потребовать повторных попыток и интерполяции. Однако, как только время определено, оно должно оставаться неизменным для испытаний всех образцов аналогичного состава. Для получения других системных конфигураций, необходимо обратиться к поставщику анализатора.

**9. Калибровка и стандартизация работы оборудования**

9.1 *Качественный анализ* — После установки анализатора, по крайней мере, ежегодно, после капитального ремонта или после длительного простоя, необходимо определить время удерживания компонентов, проведя анализ стандартных смесей с известным содержанием компонентов по той же методике, которая используется для анализируемых образцов проб (Раздел [11](#bookmark5)). [В Таблице 1](#bookmark1) приведена краткая информация о компонентах, обычно определяемых в соответствии с настоящим стандартом с использованием TCD или FID методов. Приведенный в настоящем стандарте порядок элюирования углеводородов относится к колонкам PLOT из оксида алюминия. Как правило, порядок элюирования зависит от используемой колонки и конфигурации анализатора. Необходимо отметить, что некоторые колонки PLOT из оксида алюминия не отделяют неопентан от бутенов.

9.2 *Проверка (верификация) линейности* — Убедиться, что значение отклика для каждого анализируемого компонента является линейным охватом ожидаемой концентрации анализируемых веществ. Необходимо использовать не менее трех диапазонов концентрации для каждого интересующего компонента. Обычно это достигается при использовании многокомпонентного(-ых) стандартного(-ых) образца(-ов) газовой смеси, содержащего интересующие компоненты, проанализированные с разбавлением и без разбавления, или при использовании стандартных образцов газовой смеси со значениями концентрации каждого компонента, необходимыми для подготовки калибровочной кривой. Необходимо обеспечить, чтобы коэффициент линейной регрессии составлял не менее 0,999 для каждого откалиброванного компонента. Особое внимание следует уделить проверке того, чтобы значения низких концентраций существенно не отклонялись от калибровочной кривой. Если точки с низкой концентрацией не соответствуют линейности, определяемой точками с более высокой концентрацией, необходимо подготовить вторую калибровочную кривую для анализируемых веществ с низкой концентрацией, если ожидается, что пробы содержат компоненты на уровнях, приближающихся к нижнему уровню первоначальной калибровочной кривой. Линейность необходимо подтверждать при запуске анализатора и всякий раз, когда в анализатор вносятся серьезные изменения, такие как замена колонок, детекторов и т.д. Необходимо, чтобы TCD, анализирующий водород, демонстрировал положительный отклик (площадь пика) во всем требуемом диапазоне.

9.2.1 *Введение стандартных образцов* — Открыть выпускной вентиль баллона для отбора проб и ввести продуванием пробу через впускную систему и дозирующую петлю или трубку для отбора проб. Необходимо определить и проконтролировать (верифицировать) объем требуемой продувки пробы для каждого прибора.

9.2.1.1 При вводе калибровочного стандартного образца в кран-дозатор, дозирующую петлю и общую впускную систему, не допускается использовать высокую скорость потока, так как со временем это может привести к изменению компонентного состава стандартного образца. Достаточная начальная скорость потока для стандартного образца газовой смеси - в диапазоне примерно от 10 до 30 мл/мин. Используют соответствующие регуляторы на баллонах со стандартными образцами и медленно увеличивают скорость потока от нулевого уровня. Как только будет достигнута правильная скорость потока, можно зафиксировать регулятор баллона в соответствующем положении. Когда баллон не используется, его можно изолировать от системы при помощи запорного клапана. Давление в дозирующей петле должно быть близким к нормальному (атмосферному) во время введения (продувания). Закрыть вентиль баллона и дать стабилизироваться давлению образца в дозирующей петле или трубке. Затем сразу же ввести содержимое дозирующей петли или трубки в газовый хроматограф. Такие датчики могут использоваться для установки давления близкого к атмосферному. Расходомеры и барботажные измерители также могут использоваться для контроля и регулировки требуемой скорости потока и проверки давления перед вводом. При вводе образцов под давлением ниже атмосферного, необходимо использовать соответствующее оборудование, чтобы убедиться, что образец был правильно введен в газовый хроматограф.

9.2.1.2 Для стандартных образцов, содержащих сероводород, необходимо использовать регуляторы, устойчивые к коррозии. Вентиляционные отверстия кранов-дозаторов должны быть выведены в хорошо вентилируемый вытяжной колпак, чтобы избежать воздействия сероводорода. Некоторые системы могут быть оснащены манометром для измерения фактического давления в дозирующей петле.

9.2.2 Если невозможно получить информацию о линейности используемого детектора газовой хроматографии для всех компонентов исследуемого газа, то, как минимум, для каждого компонента газа, концентрация которого выше 5 моль %, должны быть получены данные о линейности. Детекторы газового хроматографа имеют более низкий предел обнаружения и не являются действительно линейными в широких диапазонах концентраций. Линейность должна устанавливаться по интересующему диапазону и подтверждаться ежегодно.

9.3 *Калибровка и основная стандартизация работы оборудования* — После установления линейности можно использовать один и тот же стандартный образец для выполнения повторной калибровки анализатора по мере необходимости. Повторную калибровку следует выполнять при замене оборудования, при неудовлетворительных результатах контроля качества или по мере необходимости для удовлетворения требований к извлечению/восстановлению сырья. Определить экспериментальные значения коэффициентов отклика компонентов, обнаруженных используемыми детекторами, путем анализа калибровочных смесей с известным содержанием компонентов, при тех же значениях давления и температуры, использованных при анализе образцов (Раздел [11](#bookmark5)). Для каждого компонента, присутствующего в калибровочном стандартном образце, рассчитать коэффициент отклика в соответствии с [Формулой 1](#bookmark4).

*RFi = Ci/Ai* (1)

где:

*RFi* = коэффициент отклика для компонента i,

*Ci* = известное значение концентрации i,

*Ai* = интегрированная площадь пика i.

9.3.1 При желании для углеводородов C6 и С7+ (при расщеплении), коэффициент отклика *RF* можно оценить по изопентану и н-пентану следующим образом:

*RF*C6 = *RFC5AV* ×72/86 (2)

*RFC7 = RFC5AV* × 72/100 (3)

где:

*RFC5AV* = среднее значение коэффициентов отклика (RF) для i-C5 и n-C5.

9.3.2 В случаях, когда C6+ элюирован в обратном направлении как один композит и средняя молекулярная масса композита, при желании, C6+ RF может быть оценена следующим образом:

*RFC6+= RFC5av* ×72/93 (4)

9.3.3 Стандартный образец должен содержать все компоненты, обычно подвергаемые анализу в испытательных образцах.

Примечание 4 – Углеводороды, точка кипения которых превышает таковую у изопентана в стандартном образце, склонны к конденсации. Необходимо проконсультироваться с изготовителем стандартного образца газовой смеси для определения правильного размера и давления баллона, позволяющих свести к минимуму образование конденсата. В некоторых случаях, когда используется FID, какой-либо из элюируемых углеводородов с тем же числом углерода, который отсутствует в составе калибровочного стандартного образца, тем не менее можно проанализировать по углеводороду, который присутствует в составе стандартного образца, например, изобутан может быть оценен по коэффициенту отклика (RF) н-бутана, 1-бутена или изобутилена.

9.4 *Мониторинг качества* — После определения коэффициента отклика для каждого компонента с использованием калибровочного(-ых) стандартного(-ых) образца(-ов), проводить контрольные измерения на вторичном(-ых) стандартном(-ых) образце(-ах), который по составу приблизительно соответствует анализируемым образцам (см. [7.4.3](#bookmark3)) каждые 24 часа или с частотой, определенной с помощью статистической оценки TPI при анализе образцов. Проверить, чтобы значения концентрации соответствовали приемлемым значениям для стандартного(-ых) образца(-ов). Если испытания по данному методу проводятся нерегулярно, необходимо повторять измерения на калибровочном стандартном(-ых) образце(-ах) и вторичном(-ых) стандартном(-ых) образце(-ах) перед каждым испытанием. Результаты должны совпадать в пределах 2 % относительных от сертифицированного значения стандартного образца для компонентов, присутствующих в количестве >5% по объему. Невозможность сравнения может возникнуть вследствие недостаточной линейности делителя потока (если он используется) или несоблюдения инструкций изготовителя по хранению и применению стандартного образца. Прежде чем принять результаты калибровки, необходимо сравнить полученные в ходе вычислений результаты с сертифицированными значениями стандартного образца.

**10. Отбор проб**

10.1 Отбор проб из источника, использование соответствующих контейнеров для образцов, хранимых и транспортируемых должным образом, и ввод пробы в хроматограф должны осуществляться таким образом, чтобы гарантировать репрезентативность анализируемой пробы. Рекомендуемые процедуры приведены в Методике [F307](#bookmark0). Получение неудовлетворительных по точности и правильности результатов анализа по данному методу с наибольшей вероятностью может быть связано с неправильными процедурами отбора проб, их хранения или введения в хроматограф.

10.2 Компоненты с более высокой температурой кипения, такие как C5+, могут конденсироваться во время отбора проб из технологической установки, если температура емкости для отбора проб ниже (не равна и не превышает) температуры потока, из которого отбирается проба. Это приведет к неточному сбору компонентов в составе образца. Для получения достоверных результатов анализа необходимо собрать репрезентативную выборку. Для получения дополнительной информации см. API MPMS 14.1.

10.3 Рекомендуется перед проведением измерений уравновесить температуру образцов в диапазоне от 11,1 °C до 27,8 °C (от 20 °F до 50 °F) выше температуры источника отбора проб в полевых условиях ([Таблица 2](#bookmark5)). Если углеводородная точка росы в пробе окажется ниже самой нижней границы температуры, которой подвергался образец, нагревать образец не нужно.

10.4 Устройства, соединяющие контейнер для хранения пробы с входным отверстием для ввода пробы газохроматографа, изготавливаются из нержавеющей стали, или это могут быть короткие трубки из TFE-фторуглерода, либо трубки из инертного материала, покрытые Silcosteel6 или Sulinert7. Нельзя использовать соединительные устройства из меди, виниловые или резиновые. Для образцов, содержащих углеводороды C6+, могут потребоваться соединительные устройства с подогревом.

10.5 Образцы перед введением в прибор для анализа должны быть чистыми и свободными от присутствия жидкости. Рекомендуется устанавливать фильтры между пробоотборным устройством и аналитическим оборудованием, чтобы свести к минимуму риск повреждения последнего.

10.5.1 Если известно, что в образце содержится избыточное количество жидкости или твердых частиц, пробоотборное устройство можно наклонить или установить в вертикальное положение, чтобы отделить загрязняющие примеси от образца во время его переноса из пробоотборного устройства. Для уменьшения вероятности повреждения аналитического оборудования, может потребоваться использование других подготовительных процедур.

**11. Процедура**

11.1 Баллон с пробой помещают вертикально к крану-дозатору, который устанавливают сверху. Открыть выпускной клапан баллона и продуть пробу через впускную систему и дозирующую петлю или трубку для отбора проб со скоростью потока < 50 мл/мин. Для каждого прибора индивидуально необходимо определить и проверить (верифицировать), какой объем продувки необходим. Давление в дозирующей петле должно быть близким к нормальному (атмосферному), за исключением случаев, когда ввод пробы осуществляется при условиях ниже нормальных (атмосферных).

**Таблица 2 - Примеры уравновешивания температуры для образцов, отобранных при температуре 10 °C (50°F)**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Температура отбора пробы°C | Нижний пределуравновешивания°C | Верхнийпредел уравновешивания°C | температура отбора пробы°F | Нижний пределуравновешивания°F | ВерхнийПредел уравновешивания°F |
|  |
| 10 | 21,1 | 37,8 | 50 | 70 | 100 |

Примечание 5 - Вентиляционные отверстия кранов-дозаторов должны быть выведены в хорошо вентилируемый вытяжной колпак, чтобы избежать воздействия сероводорода.

11.2 Закрыть вентиль баллона и дать стабилизироваться давлению пробы в дозирующей петле или трубке. Сразу же ввести содержимое дозирующей петли или трубки в хроматограф. Некоторые системы могут быть оснащены манометром для измерения фактического давления в дозирующей петле. Такие датчики могут быть использованы для настройки давления ближе к атмосферному, или для измерения уровня давления при введении (продувке) пробы, если того требует используемая система отбора проб. В дополнение к манометрам могут использоваться расходомеры и барботажные измерители.

**12. Вычисления**

12.1 *Вычисление внешнего калибровочного графика стандартного образца* — Рассчитать концентрацию каждого компонента в соответствии с [Уравнением 5](#bookmark5). Определить общее содержание всех компонентов путем сложения полученных значений концентраций компонентов.

*SCi = RFi × SAi* (5)

где:

*SCi* - концентрация компонента i в образце,

*RFi* - коэффициент отклика для компонента i

*SAi* - интегрированная площадь пика для i.

12.2 Сумма всех компонентов из [Уравнения 5](#bookmark5) должна совпадать в пределах 100 ± 5%.

12.3 Нормировать конечный результат к 100 %.

**13. Отчет о результатах**

13.1 Указать концентрацию каждого компонента в молярных процентах с точностью до 0,01 %.

13.2 Указать C6+ (C5 олефины+C6+компоненты) как "углеводороды C6+". Если C5 олефины проанализированы самостоятельно, можно привести сведения о них отдельно.

13.3 Для систем, настроенных на подсчет разделенных комбинаций C6 и C7 с углеводородами, в протокол вносят сведения о каждой группе отдельно как " C6+ углеводороды " и " C7+ углеводороды ".

**14. Контроль Качества**

14.1 Подтверждение рабочих параметров газохроматографического анализа и процедур испытаний проводится посредством проведения измерений на вторичном(-ых) стандартном(ых) образце(-ах) с известным компонентным составом (см. [7.4.3](#bookmark3)) с периодичностью, указанной в [9.4](#bookmark4). Вторичные стандартные образцы используются в качестве контрольных эталонов для контроля прецизионности и точности испытаний.

14.2 Дополнительно рекомендуется провести анализ других контрольных образцов для контроля качества (QC), взятых из технологической линии производства и представляющих репрезентативную выборку образцов, обычно подвергаемых анализу. Необходимо обеспечить доступ к достаточному поступлению такого материала в целях контроля качества (QC) и его хранение без изменений состава в течение предполагаемого периода использования. Рекомендуется проводить измерения на контрольных образцах QC для каждой партии испытываемых образцов, чтобы обеспечить качество данных относительно установленных пределов статистического контроля.

14.3 *Анализ холостой пробы* — Рекомендуется или для определенных целей применения может потребоваться получить подтверждение отсутствия переходящего остатка или загрязнений в приборе. Для этих целей проводят анализ холостой пробы из сверхчистого водорода, гелия, метана, азота или нулевого воздуха, в установленном порядке. Результаты анализа холостой пробы могут быть вычтены из результатов анализа испытуемой пробы при необходимости.

14.4 *Образцы с добавкой вещества-эталона (стандартного образца)* — Для некоторых целей в рамках программы оценки/контроля качества (QA/QC) для каждого набора проб может потребоваться проведение анализа образцов с добавкой стандартного образца. Такой образец получают путем количественного добавления калибровочного стандартного образца газовой смеси к определенному объему анализируемой пробы газа. Для подтверждения пригодности номинальных рабочих характеристик системы, допустимое ослабевание улавливания компонентов, содержание которых превышает 0,005 мольного процента, не должно превышать 10 % от теоретических значений. Неудовлетворительные значения улавливания свидетельствуют о помехах в матрице или неисправности системы.

14.5 *Повторный анализ калибровочного стандартного образца* — Для некоторых целей применения, чтобы оценить дрейф прибора, после проведения измерений каждого набора проб осуществляют повторный анализ на калибровочном стандартном образце. Отклонение результатов по всем определяемым компонентам должно быть в пределах 2 % от теоретических значений исходных калибровочных стандартных образцов.

14.6 Рекомендуется проводить повторный анализ каждой десятой пробы или одной из набора проб. Отклонение результатов по всем определяемым компонентам должно быть в пределах 2 % от среднего значения концентрации каждого компонента.

**15. Точность и погрешность**

15.1 *Повторяемость/сходимость* — разница между последовательными результатами испытаний, полученными одним и тем же оператором на одном и том же оборудовании при постоянных условиях эксплуатации с использованием идентичных материалов для испытаний.

15.1.1 Разница между двумя последовательными результатами, полученными одним и тем же оператором на одном и том же оборудовании при постоянных условиях эксплуатации с использованием идентичных материалов для испытаний, должна вызывать подозрения, если она превосходит следующие значения:

|  |  |
| --- | --- |
| Диапазон концентраций компонентов (мол. %) | Повторяемость (мол. %) |
| от 0 до 0,1 | 0,01 |
| от 0,1 до 1,0 | 0,04 |
| от 1,0 до 5,0 | 0,09 |
| от 5,0 до 10 | 0,10 |
| от 10 до 50 | 0,40 |
| от 50 до 100 | 0,50 |

15.2 *Воспроизводимость* — разница между двумя отдельными и независимыми результатами, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичных материалах для испытаний.

15.2.1 Данные о воспроизводимости метода должны быть добавлены в течение 5 лет от даты его утверждения.

15.3 *Погрешность* — Сведения о погрешности метода будут представлены ответственной исследовательской группой по результатам межлабораторных сравнительных испытаний.

**16. Ключевые слова**

16.1 газовый анализ; газовая хроматография; кран-дозатор; углеводороды; неуглеводородные газы

**ПРИЛОЖЕНИЕ**

**(Информационное)**

**Таблица Х1. Рекомендуемые рабочие характеристики оборудования для анализа**

|  |
| --- |
| Типовые рабочие характеристики хроматографа для анализа углеводородов |
| Размеры колонки |  | 50 м x 0,53 мм Al2O3 |
| Обратная продувка |  | Да |
| Начальная температура |  | 75 °C (167 °F) |
| Начальное время удерживания |  | 3 мин |
| Скорость программы |  | 10 °C/мин (18 °F/мин) |
| Конечная температура |  | 180 °C |
| Окончательное время удерживания |  | 2 мин |
| Температура инжектора |  | 225 °C |
| Размер выборки |  | 200 мкл |
| Коэффициент деления |  | 100:1 |
| Типовой детектор |  | FID |
| Температура детектора |  | 250 °C (482 °F) |
| Скорость водородного потока топливного газа |  | от 35 до 45 мл/мин |
| Скорость воздушного потока окисляющего газа |  | от 400 до 450 мл/мин |
| Тип вспомогательного газа |  | He или N2 |
| Скорость потока вспомогательного газа |  | 35 мл/мин |
| Тип газа-носителя для капиллярной колонки |  | Гелий или водород с постоянным или программируемым потоком или давлением при 5 мл/мин |
| Средняя линейная скорость потока в капиллярной колонке |  | 45 см/сек |
| Частота данных |  | от 5 до 10 Гц |
| Скорость потока заполненной предколонки для выделения C5+ или C6+ в хроматографический пик без попадания в колонку с Al2O3  | от 30 до 40 мл/мин |
| Температура заполненной предколонки для выделения C5+ или C6+ в хроматографический пик без попадания в колонку с Al2O3  | Приблизительно 90 °C (194 °F). Предколонка обычно устанавливается во вспомогательном вторичном термостате  |
| Типовые рабочие характеристики хроматографа для анализа неуглеводородных газов |
| Обратная продувка |  | Да |
| Изотермическая температура |  | 75 °C (167 °F) |
| Типовой детектор |  | TCD |
| Температура детектора |  | 250 °C (482 °F) |
| Тип вспомогательного газа | He или H2 |
| Тип газа-носителя для колонки | Гелий или водород с постоянным или программируемым потоком или давлением |
| Частота данных | от 5 до 10 Гц |
| Типовые рабочие характеристики хроматографа для анализа водорода |
| Обратная продувка | Да |
| Изотермическая температура | 75 °C (167 °F) |
| Типовой детектор | TCD |
| Температура детектора | 250 °C (482 °F) |
| Тип газа-носителя для колонки | Азот или аргон с постоянным или программируемым потоком или давлением |
| Частота данных | от 5 до 10 Гц |

*Американское Общество испытания материалов не несет ответственности в отношении действительности любых патентных прав, возникающих в связи с любым пунктом, указанным в настоящем стандарте. Пользователи данного стандарта предупреждены, что полностью самостоятельно отвечают за установление законности любых таких патентных прав и рисков нарушения таких прав.*

*Данный стандарт может быть пересмотрен в любое время ответственным техническим комитетом и каждые пять лет подлежит пересмотру, если не будет пересмотрен, то должен быть утвержден повторно или отменен. Предложения по пересмотру настоящего стандарта или других дополнительных стандартов приветствуются и должны направляться в штаб квартиру ASTM. Ваши предложения будут внимательно рассмотрены на заседании технического комитета, в котором вы можете принять участие. Если, по вашему мнению, ваши предложения не будут должным образом рассмотрены, вы можете написать об этом в Комитет по Стандартам ASTM по приведенному ниже адресу.*

*Авторские права на данный стандарт принадлежат ASTM 100 Барр Харбор Драйв Вест Консохокен РА 19428-2959, США. Для получения бумажной версии (в одном или нескольких экземплярах) данного стандарта обращайтесь в ASTM по вышеуказанному адресу или по телефону: 610-832-9585, факсу: 610-832-9555, электронной почте: service @astm.org; или на страницу вебсайта ASTM* [*http://www.astm.org/COPYRIGHT/*](http://www.astm.org/COPYRIGHT/)*.*

**Приложение B.A**

*(информационное)*

Дополнительные сведения о национальных требованиях к прослеживаемости и применению стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов в соответствии с законодательством в области обеспечения единства измерений Республики Казахстан.

|  |  |
| --- | --- |
| Раздел, подраздел, пункт, подпункт, таблица, приложение | Дополнительная информация |
| 7.4.1 *Чистота реагентов* | В Республике Казахстан применяемые химические реагенты должны соответствовать требованиям Технического регламента Евразийского экономического союза "О безопасности химической продукции" (ТР ЕАЭС 041/2017), утвержденного Решением Совета Евразийской Экономической Комиссии от 3 марта 2017 года №19 |
| 7.4.2 *Калибровочные стандартные образцы*  | В Республике Казахстан прослеживаемость стандартных образцов обеспечивается в соответствии с Законом Республики Казахстан от 7 июря 2000 года «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ 8.315-2019 «ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения».  Сертификацию стандартных образцов осуществляют их производители в соответствии с требованиями ГОСТ ISO Guide 34 «Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов».  Стандартные образцы, являющиеся объектами государственного метрологического контроля, подлежат утверждению типа (в качестве государственных стандартных образцов) и регистрации в реестре государственной системы обеспечения единства измерений, осуществляемых Государственным научным метрологическим центром (РГП «Казахстанский институт стандартизации и метрологии (КазСтандарт»). |

**Приложение B.В**

*(информационное)*

**Сведения о соответствии национальных (межгосударственных) стандартов ссылочным стандартам иностранных государств**

**Таблица В.А1 – Сведения о соответствии национальных (межгосударственных) стандартов ссылочным стандартам иностранных государств**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Обозначение и наименование ссылочного стандарта организации иностранного государства | Степень соответствия | Обозначение и наименование национального/ межгосударственного стандарта |
| ASTM D1945 Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography. (Метод испытаний для анализа природного газа с использованием газовой хроматографии). | IDT | СТ РК ASTM D 1945-2019 Газ природный. Метод анализа природного газа с помощью газовой хроматографии |
| ASTM D1946 Practice for Analysis of Reformed Gas by Gas Chromatography. (Методика анализа конвертированного газа с использованием газовой хроматографии). |  | \* |
| ASTM D3588 Practice for Calculating Heat Value, Compressibility Factor, and Relative Density of Gaseous Fuels (Методика расчета теплоты сгорания, коэффициента сжимаемости и относительной плотности газообразного топлива). |  | \* |
| ASTM E355 Practice for Gas Chromatography Terms and Relationships (Практическое руководство по использованию терминов и взаимосвязей в газовой хроматографии). |  | \* |
| ASTM E1510 Practise for Installing Fused Silica Open Tubular Capillary Collumns in Gas Chromatographs (Методика установки открытых трубчатых капиллярных колонок из плавленого кремнезема в газовых хроматографах). |  | \* |
| ASTM F307 Practice for Sampling Pressurized Gas for Gas Analysis (Методика отбора проб газа под давлением для анализа газа).  |  | \* |
| ASTM DS 4B, 1991 Physical Constants of Hydrocarbon and Non-Hydrocarbon Compounds (Физические константы углеводородных и неуглеводородных соединений).  |  | \* |
| API MPMS 14.1 Manual of Petroleum Measurement Standards Chapter 14-Natural Gas Fluids Measurement Section 1-Collecting and Handling of Natural Gas Samples for Custody Transfer (Руководство по стандартам измерения нефти Глава 14 - Измерение жидкостей природного газа Раздел 1 - Отбор и обращение с образцами проб природного газа для учетно-расчетных операций).  |  | \*\* |
| \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его принятия рекомендуется использовать перевод на русский язык данного стандарта иностранного государства. \*\* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. Учитывая, что на сегодняшний день лицензионное соглашение на осуществление национальной адаптации стандартов API в Казахстане отсутствует, рекомендуется осуществлять прямое применение стандарта иностранного государства в установленном порядке. Для получения официальной версии стандарта и его перевода на русский язык обращаться в РГП «Казахстанский институт стандартизации и метрологии (КазСтандарт)».  |

|  |
| --- |
| **МКС 75.060, 71.040.50 IDT****Ключевые слова:** газовый анализ; газовая хроматография; кран-дозатор; углеводороды; неуглеводородные газы |

**РАЗРАБОТЧИК**

РГП на ПХВ «Казахстанский институт стандартизации и метрологии» Комитета технического регулирования и метрологии Министерства торговли и интеграции Республики Казахстан

**Заместитель**

**Генерального директора С. Радаев**

**Руководитель**

**Департамента разработки НТД А. Сопбеков**

**Главный специалист**

**Департамента разработки НТД К. Саттыбаева**

1. Данный метод испытаний относится к области деятельности Комитета ASTM [D03](http://www.astm.org/COMMIT/COMMITTEE/D03.htm) по газообразным топливам, прямую ответственность несет Подкомитет [D03.07](http://www.astm.org/COMMIT/SUBCOMMIT/D0307.htm) по анализу химического состава газообразных топлив.

Текущая редакция утверждена 1 июня 2020 года. Опубликовано в июне 2020 года. Первоначальная версия утверждена в 2012 году. Последнее предыдущее издание утверждено в 2014 году как D7833 - 14. DOI: 10.1520/D7833-20.

*Настоящий национальный стандарт Республики Казахстан основан на ASTM D 7833:20 Standard Test Method for Determination of Hydrocarbons and Non-Hydrocarbon Gases in Gaseous Mixtures by Gas Chromatography (Стандартный метод определения углеводородов и не углеводородных газов в газовых смесях методом газовой хроматографии), copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken PA, 19428 США, в соответствии с лицензионным соглашением с ASTM International.* [↑](#footnote-ref-1)
2. Для получения ссылочных стандартов ASTM, посетите веб-сайт ASTM, [www.astm.org](http://www.astm.org), или обратитесь в службу поддержки клиентов ASTM по адресу service@astm.org . Для получения информации об издании *Ежегодного сборника стандартов ASTM,* обратитесь к странице Краткого описания документа стандарта на веб-сайте ASTM. [↑](#footnote-ref-2)
3. Доступно на веб-сайте ASTM, [www.astm.org](http://www.astm.org) , или обратитесь в службу поддержки клиентов TASTM по адресу service@astm.org [↑](#footnote-ref-3)
4. Доступно в IHS, 15 Inverness Way East, Englewood, CO 80112, http:// [www.global.ihs.com](http://www.global.ihs.com) [↑](#footnote-ref-4)
5. В Республике Казахстан в отношении терминологии в области газовой хроматографии действует межгосударственный стандарт ГОСТ 17567-81 «Хроматография газовая. Термины и определения» [↑](#footnote-ref-5)
6. Silcosteel был признан удовлетворительным для этой цели. Торговая марка SilcoTek, 112 Benner Circle, Bellefonte, PA 16823. [↑](#footnote-ref-6)
7. Sulinert был признан удовлетворительным для этой цели. Это торговая марка корпорации Restek, 110 Benner Circle, Bellefonte, PA 16823 [↑](#footnote-ref-7)