Издание официальное

СССР — Государственный комитет стандартов, мер и измерительных приборов СССР	ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ	ГОСТ 10679—63
	Газы нефтепереработки **МЕТОД АНАЛИЗА НА ЛАБОРАТОРНОМ ХРОМАТОГРАФЕ ХЛ-3** Refinery gases. Method of analysis by laboratory chromatograph ХЛ-3	Группа Б19

Настоящий стандарт устанавливает метод анализа газов нефтепереработки, представляющих собой смесь сложных углеводородов C_1—C_5 и некоторых неуглеводородных компонентов, газо-адсорбционной хроматографией с применением синтетических и модифицированных природных адсорбентов.

Для разделения неуглеводородных компонентов и низкокипящих углеводородов (водород, кислород, азот, окись углерода, метан и этан) в качестве адсорбента применяют молекулярные сита типа 10-Х и 12-Х, а для разделения углеводородов C_3—C_5 в качестве адсорбента применяют трепел Зикеевского карьера (ТЗК), модифицированный вазелиновым маслом.

Применение метода предусматривается в стандартах и технических условиях на газы нефтепереработки.

А. АППАРАТУРА И РЕАКТИВЫ

1. При анализе газов нефтепереработки применяют следующую аппаратуру и реактивы.

Хроматограф ХЛ-3.

Лупу измерительную 16× с ценой деления шкалы 0,1 *мм*.

Линейку измерительную металлическую по ГОСТ 427—56.

Секундомер по ГОСТ 5072—62.

Посуду лабораторную фарфоровую по ГОСТ 9147—59:

чашу выпаривательную № 4,

ступку и пестик № 5.

Набор сит «Физприбор».

Муфель электрический, обеспечивающий нагрев до температуры 750—800° С.

Термопару хромель-алюмель по ГОСТ 6616—61 с милливольтметром по ГОСТ 9736—61 с пределом измерений от 200 до 1200° С.

Баню песочную.

Внесен Государственным комитетом химической и нефтяной промышленности при Госплане СССР	Утвержден Государственным комитетом стандартов, мер и измерительных приборов СССР 29/X 1963 г.	Срок введения 1/IV 1964 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону. Перепечатка воспрещена

Шкаф сушильный или термостат с температурой нагрева 100—120° С.

Насос вакуумный.

Молекулярные сита, изготовленные Горьковской опытной базой ВНИИ НП.

Трепел Зикеевского карьера, подготовленный Горьковской опытной базой ВНИИ НП.

Водород технический марки А по ГОСТ 3022—61, сжатый.

Азот газообразный технический по ГОСТ 9293—59.

Гелий в баллоне.

Аргон газообразный чистый по ГОСТ 10157—62.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—63.

Масло вазелиновое медицинское по ГОСТ 3164—52.

Эфир этиловый по ГОСТ 6265—52 или петролейный эфир.

Кальций хлористый гранулированный по ГОСТ 4161—48*.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962—67.

Воду дистиллированную по ГОСТ 6709—53.

Б. ПОДГОТОВКА К ИСПЫТАНИЮ

2. Приготовление молекулярных сит. Для заполнения колонки хроматографа служит фракция с размером частиц 0,25—0,5 *мм*, получаемая осторожным измельчением таблеток молекулярных сит в фарфоровой ступке и последующим отсевом целевой фракции из небольших порций размельченного адсорбента.

Отсеянную целевую фракцию прокаливают в муфеле при температуре 350° С в течение 3—4 *ч* для полного удаления влаги.

После прокалки и охлаждения в эксикаторе молекулярные сита быстро загружают в колонку хроматографа и после установки ее в прибор дополнительно подсушивают в токе газа-носителя при температуре 100° С в течение 2—3 *ч*. Для заполнения колонки хроматографа требуется 18—20 *г* адсорбента.

3. Приготовление модифицированного ТЗК. Для приготовления модифицированного адсорбента из порошка ТЗК отсеивают фракцию 0,25—0,5 *мм*.

Фракцию ТЗК в количестве 120—150 *г* в фарфоровой чашке обрабатывают 2%-ным по весу углекислым натрием, растворенным в 150 *мл* дистиллированной воды. Порошок смачивают раствором углекислого натрия, затем помещают его для испарения воды в сушильный шкаф, имеющий температуру 100—120° С, и периодически помешивают порошок стеклянной палочкой. После того как масса по виду станет совершенно сухой, ее в фарфоровой чашке помещают в муфель и прокаливают при температуре 750—800° С в течение 3 *ч*.

Прокаленный и охлажденный в эксикаторе порошок обрабатывают

* С 1/VII 1968 г. вводится в действие ГОСТ 4161—67.

вазелиновым маслом, растворенным примерно в 150 *мл* петролейного (или этилового) эфира.

Количество вазелинового масла, необходимого для модифицирования адсорбента, (X) определяют по формуле:

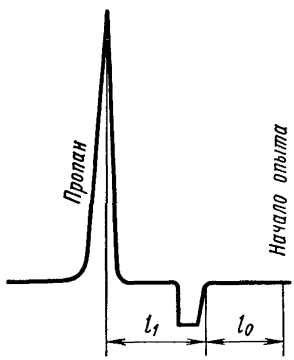
$$X = 3{,}2A + 2{,}2,$$

где A — относительная адсорбционная активность ТЗК.

Величину A экспериментально определяют для каждой партии ТЗК, так как она зависит от содержания в нем опоки и условий прокалки. Для определения относительной адсорбционной активности A испытуемый образец ТЗК (обработанный содой и прокаленный) загружают в колонку хроматографа и снимают хроматограмму смеси газа, состоящей из 15% пропана, 25% воздуха и 60% водорода, при следующих параметрах опыта:

длина колонки	2 *м*
температура термостата	40° С
ток детектора	7,5 *ма*
чувствительность	1,0
расход газа-носителя (азот)	2,0 *л/ч*
количество пробы	3,0 *мл*

Определение относительной адсорбционной способности ТЗК



l_0—расстояние от начала опыта до начала выхода отрицательного пика, *мм*, l_1 — расстояние от начала выхода отрицательного пика до максимума пика пропана, *мм*.

Черт. 1

Величину A вычисляют как отношение величин l_1 и l_0, измеренных по хроматограмме (черт. 1).

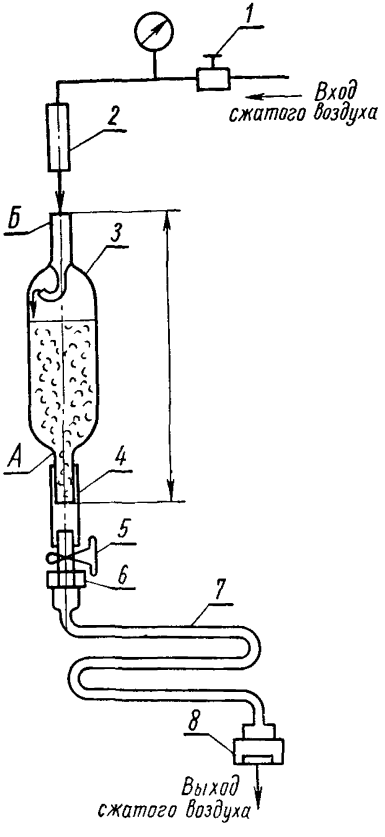
После обработки эфир испаряют при непрерывном перемешивании массы фарфоровым шпателем в вытяжном шкафу без подогревания. Остатки эфира испаряют на подогретой до 80—90° С песочной бане (работу с эфиром необходимо производить с соблюдением правил техники безопасности при отсутствии открытого огня).

Сухой по виду адсорбент загружают в колонку хроматографа и после установки ее в прибор дополнительно активируют в токе газа-носителя при температуре 100° С в течение 2—3 *ч* или активацию производят в ампуле при одновременной эвакуации вакуумным насосом в течение 1—2 *ч* при температуре 100° С. Для заполнения колонки хроматографа требуется 120—140 *г* адсорбента.

4. Заполнение хроматографических колонок адсорбентом. Перед заполнением колонки адсорбентом каждую ее секцию тщательно прочищают ватным тампоном, укрепленным на проволоке, промывают спиртом и сушат в сушильном шкафу при температуре 100—120° С, периодически продувая воздухом из груши.

Каждую секцию колонки заполняют отдельно. Заполнение адсорбентом производят при помощи сухого сжатого азота по схеме, приведенной на черт. 2.

Схема заполнения хроматографических колонок адсорбентом



1 — редуктор низкого давления; *2* — осушитель; *3*—стеклянный баллончик; *4* — резиновая трубка; *5*—зажим; *6*—штуцер с накидной гайкой; *7* — спиральная секция колонки; *8* — штуцер с сеткой

Черт. 2

Приготовленный адсорбент в количестве 35—40 *г* засыпают через конец *А* баллончика *3*, завернутого в мягкую металлическую сетку.

Конец *А* баллончика соединяют резиновой трубкой *4*, зажатой зажимом *5*, со штуцером *6*. Накидную гайку штуцера *6* плотно привинчивают к концу колонки *7*, другой конец колонки соединяют со штуцером *8*.

Конец *Б* баллончика *3* через осушитель *2* соединяют резиновой трубкой с редуктором низкого давления *1*. Сжатый азот под давлением 1 *кгс/см*^{2} через осушитель поступает в баллончик *3*, зажим *5* быстро открывают. Адсорбент заполняет колонку под давлением азота, который затем через сетку штуцера *8* выходит в атмосферу.

Для лучшего уплотнения адсорбента производят также равномерное постукивание по колонке деревянной палочкой.

Набивку продолжают до тех пор, пока адсорбент не перестанет поступать в колонку. Заполненные секции свинчивают между собой, поместив между ними металлические сетки и резиновые прокладки.

Следует иметь в виду, что адсорбенты из молекулярных сит и трепела Зикеевского карьера весьма гигроскопичны, поэтому загрузку колонок следует производить быстро.

5. Монтаж и наладка хроматографа ХЛ-3. Принципиальная схема хроматографа ХЛ-3 приведена на черт. 3.

При монтаже прибора производят небольшие изменения в схеме прибора заводского изготовления.

В связи с тем, что в приборе имеется только одна колонка для адсорбента из ТЗК, в качестве колонки *11* для молекулярных сит

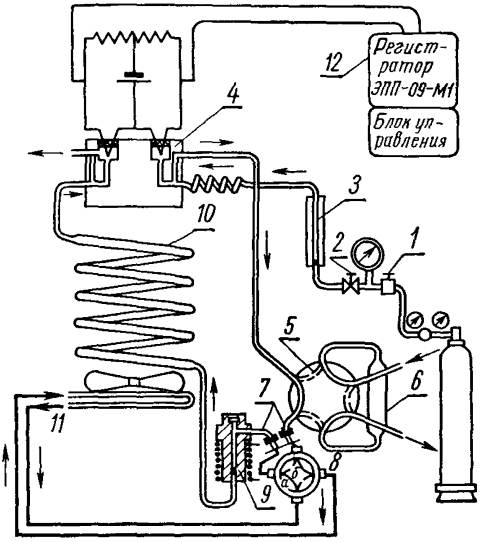
используется охлаждающая трубка, расположенная в нижней части камеры термостата. Эту трубку длиной 180 *см* укорачивают до 100 *см* и соединяют с теми же штуцерами по месту. *U*-образную трубку *7* разрезают и к концам ее при помощи отрезков вакуумных трубок присоединяют четырехходовой стеклянный кран *8*. Два других хода крана *8* соединяют с выходными штуцерами колонки *11*, обозначенными на задней панели прибора как «вход» и «выход».

Колонку *11*, заполненную молекулярными ситами, и колонку *10*, заполненную трепелом Зикеевского карьера, монтируют в приборе последовательно.

При использовании в качестве газа-носителя аргона или азота (проходящим через колонку *11* с молекулярными ситами) присутствие в исследуемом газе водорода вызовет появление отрицательного пика. Для удобства работы на хроматографе ХЛ-3 в электрическую схему прибора следует вмонтировать полюсный переключатель.

Хроматограф ХЛ-3 подключают к сети переменного тока напряжением 220 *в*, с частотой 50 *гц*.

Принципиальная схема хроматографа ХЛ-3



1 — редуктор низкого давления; *2* — игольчатый вентиль; *3* — ротаметр; *4* — детектор; *5* — дозировочный кран; *6* —дозировочный сосуд; *7* —U-образная трубка; *8* — четырехходовой кран; *9* — подогреватель жидкой пробы; *10* — колонка для модифицированного адсорбента из ТЗК; *11* —колонка для молекулярных сит; *12* — регистратор

Черт. 3

К прибору подводят газ-носитель из баллона, оборудованного редуктором высокого давления, который присоединяют при помощи вакуумной резиновой трубки к штуцеру блока колонки, имеющему надпись «вход» газа-носителя.

Для проверки прибора на герметичность устанавливают расход газа-носителя из баллона 2,5 *л/ч*.

Сначала проверяют линию от источника газа-носителя до ротаметра. Для этого, отвинтив накидную гайку с нижнего штуцера ротаметра *3*, плотно зажимают трубку заглушкой. Для обнаружения места утечки участки соединений проверяют с помощью мыльной пены. Устранив утечку, соединяют линию газа-носителя с ротаметром.

Выходной штуцер газа-носителя на задней стенке блока колонки плотно закрывают заглушкой. Дальнейшее наблюдение за герметич-

ностью всей системы производят по ротаметру. Если шарик ротаметра через 5 *мин* не будет опускаться, то следует обнаружить мыльной пеной наличие утечки в системе и устранить ее.

Проверку прибора на герметичность производят систематически перед началом серии опытов.

Убедившись в герметичности прибора, можно приступить к выводу его на режим.

6. Вывод хроматографа на режим. Общий вид хроматографа ХЛ-3 приведен на черт. 4.

Хроматограф присоединяют к электросети при помощи штепсельной вилки. Питание прибора включают тумблером *21* в сеть. При этом должна загореться сигнальная лампа *19*. Тумблером *3* производят пуск вентилятора. Ручку *23* ставят на требуемую температуру нагрева термостата.

Прибор при заданной температуре выдерживают в течение 2 *ч*.

После прогрева прибора устанавливают необходимый расход газа-носителя, для чего:

а) открывают вентиль на баллоне с газом-носителем. Манометр высокого давления на редукторе покажет давление в баллоне 100—150 *кгс/см*^{2};

б) редуктором устанавливают давление на выходе, которое измеряется манометром низкого давления со шкалой 1,5—3,0 *кгс/см*^{2};

в) редуктором *6*, находящимся на панели блока колонки, устанавливают по манометру *5* давление на входе в колонку 0,5—1,3 *кгс/см*^{2};

г) дросселем *7* устанавливают необходимый расход газа-носителя;

д) расход газа-носителя замеряют пенным измерителем скорости на выходе из колонки; наблюдение за расходом газа-носителя ведут по ротаметру *4*.

Скорость потока газа-носителя точно измеряют пенным измерителем (черт. 5) следующим образом.

При сжатии резиновой груши *5*, раствор жидкого мыла поднимается до входной трубки *1*. Образуется мыльный пузырь, который поднимается вверх по градуированной трубке *3*, объем которой составляет 50 *мл*. Время его прохождения замеряют секундомером.

Расход газа-носителя (X_1) в *л/ч* вычисляют по формуле:

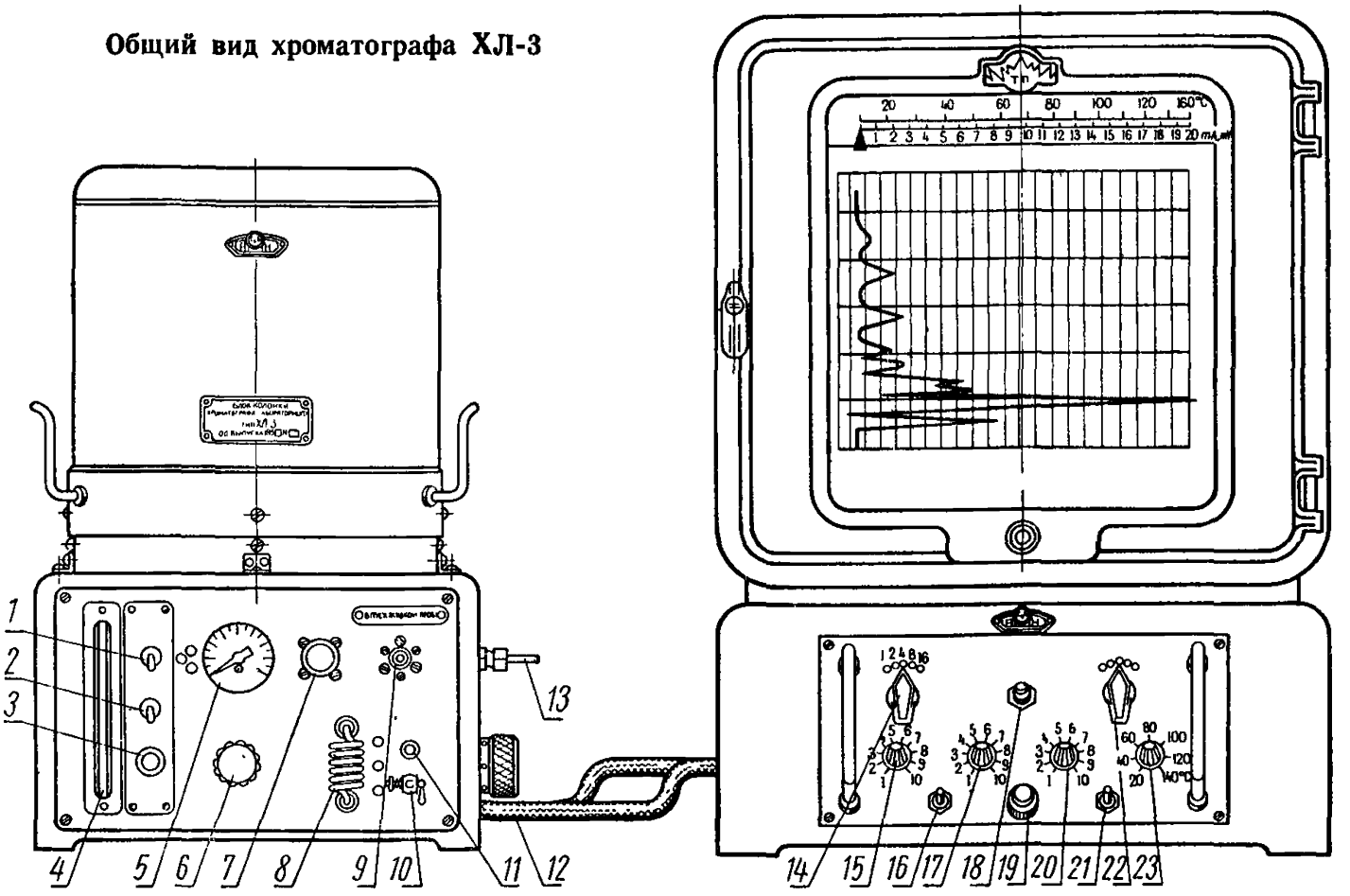
$$X_1 = \frac{50 \cdot 3600}{1000 \cdot t},$$

где t — время прохождения пузырька газа по градуированной части бюретки в *сек*.

Включают регистратор ЭПП-09-М1 и движение картограммы двумя тумблерами, находящимися в верхней части потенциометра. Производят установку тока нажатием кнопки «Установка рабочего тока».

Переключатель *22* ставят в положение «Нуль регистратора», при этом каретка с указателем встанет на нулевую отметку, что покажет

Общий вид хроматографа ХЛ-3

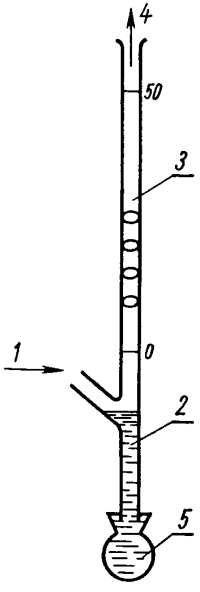


1 — переключатель нагрева испарителя; *2* — включение нагрева испарителя; *3* — тумблер для пуска вентилятора; *4* — ротаметр; *5* — манометр; *6* — редуктор; *7* — дроссель; *8* —дозировочный сосуд; *9*—впуск жидкой пробы; *10*— штуцер для сброса избытка газа; *11*— штуцер для ввода газа; *12* — пробоотборный кран; *13* — U-образная трубка; *14* — ручка для установки чувствительности; *15* — ручка установки тока термометра; *16* — включение батареи; *17* — ручка установки тока детектора; *18* — ось потенциометра; *19* — сигнальная лампа; *20* — ручка установки нуля детектора; *21* — тумблер для включения питания прибора; *22*—переключатель; *23* — ручка для регулирования температуры нагрева термостата

Черт. 4

исправность регистратора. Повертывают переключатель *22* в положение «Ток термометра», а ручкой *15* устанавливают указатель на красной отметке шкалы регистратора. Переводят переключатель *22* в положение «Температура колонки». В этом положении производят отсчет температуры в камере блока колонки.

Пенный измеритель расхода газа-носителя



1 — вход газа из разделительной колонки; *2* — раствор жидкого мыла; *3*—градуированная трубка вместимостью 50 *мл*; *4* — выход газа; *5* — резиновая груша.

Черт. 5

В следующем положении переключатели *22* «Ток детектора» вращением ручки *17* устанавливают необходимую величину измерительного тока.

Переводят переключатель *22* в положение «Анализ», а ручкой *20* «Нуль детектора» устанавливают перо регистратора в начале нулевой линии шкалы.

Проверяют стабильность нулевой (базовой) линии на всех пределах измерения шкалы регистратора поворотом ручки *14*, начиная с чувствительности «16» и последовательно переводя ручку на чувствительность «1».

Дрейф нулевой линии устраняют поворотом оси потенциометра *18* «Корректор дрейфа нуля».

Забор пробы исследуемого газа в колонку производят при помощи пробоотборного крана *12* через дозировочный сосуд *8*.

Пробоотборный кран ставят в положение, отмеченное белой точкой. В этом положении газ-носитель проходит по каналу крана, минуя дозировочный сосуд *8*.

Исследуемый газ из пробоотборника по резиновой трубке, через осушитель (хлористый кальций, аскарит) и верхний штуцер *11* направляют в дозировочный сосуд *8*.

Для полной продувки дозировочного сосуда *8* следует продуть его пятикратным объемом газа. В конце продувки закрывают кран пробоотборника, а затем нижний штуцер *10* дозировочного сосуда. Избыточное давление газа из дозировочного сосуда сбрасывают в атмосферу через штуцер *10*.

Пробоотборный кран *12* ставят в положение, отмеченное красной точкой (поворот до упора).

В этом положении газ-носитель будет проходить через дозировочный сосуд, направляя находящуюся в нем пробу исследуемого газа в колонку для разделения.

7. Проверка разделяющей способности адсорбентов. Перед вводом прибора в эксплуатацию производят проверку разделяющей способности адсорбентов.

Для проверки разделяющей способности молекулярных сит снимают хроматограмму воздуха при следующих параметрах опыта:

длина колонки	1 *м*
температура термостата	40° С
ток детектора	7,5 *ма*
чувствительность	16
расход газа-носителя (водород)	3,0 *л/ч*
количество пробы	3,0 *мл*

В этих условиях получается полное разделение пиков кислорода и азота. Время удерживания кислорода — 5 *мин*, азота — 6,5 *мин*. Наложение пиков кислорода и азота свидетельствует о непригодности адсорбента, который в этом случае должен регенерироваться.

Указанное значение расхода газа-носителя 3 *л/ч* для каждого отдельного адсорбента следует уточнять по той же хроматограмме воздуха. Необходимо подобрать такой расход газа-носителя, чтобы подсчитанное по хроматограмме количество кислорода и азота составило 21,0 ± 0,2% и 79,0 ± 0,2% соответственно.

Для проверки разделяющей способности модифицированного адсорбента из ТЗК снимают хроматограмму газа, отобранного с верха бутановой колонны.

Эту пробу анализируют при следующих параметрах опыта:

длина колонки	6 *м*
температура термостата	40° С
ток детектора	7,5 *ма*
чувствительность	подбирается экспериментально
расход газа-носителя (азот)	2,0 *л/ч*
количество пробы	3,0 *мл*

Если в этих условиях возможно замерить ширину пиков пропана и пропена, изо- и нормального бутенов, а также получить полное разделение 3-метил-бутен-1 и нормального пентана, адсорбент можно считать пригодным к работе. В случае неразделения указанных компонентов адсорбент следует регенерировать.

В. ПРОВЕДЕНИЕ ИСПЫТАНИЯ

8. Анализ газов нефтепереработки проводится в следующей последовательности:

а) определение содержания водорода;

б) определение содержания кислорода, азота, метана, окиси углерода и этана;

в) определение содержания суммы кислорода, азота, метана, окиси углерода; суммы углеводородов C_2, пропана, пропена, изобутана, н-бутана, н-бутена, изо-бутена, бутена-2 (транс), бутена-2 (цис), изо-пентана, 3-метилбутена-1, н-пентана, пентена-1; 2-метилбутена-1 + + пентен-2 (транс), пентена-2 (цис), 3-метилбутена-2, изопрена, гексана.

9. Содержание водорода определяют на колонке, заполненной молекулярными ситами, с применением в качестве газа-носителя аргона или азота.

Для анализа набирают пробу газа в количестве 3 *мл*; при этом четырехходовой кран *8* (см. черт. 3) соединяют с колонкой *11* в положении *а*. Анализ производят при параметрах опыта, указанных в табл. 1.

Таблица 1

Наименования параметров	Газ-носитель	
	Аргон	Азот
	Величина параметров	
Длина колонки	1 *м*	1 *м*
Температура термостата	40° С	40° С
Ток детектора	8 *ма*	4 *ма*
Чувствительность	16	8
Расход газа-носителя	2,4 *л/ч*	3,0 *л/ч*
Количество пробы	3,0 *мл*	3,0 *мл*

В этих условиях время удерживания водорода составляет 6 *мин*.

Продувание колонки газом-носителем производят до тех пор, пока не закончится проявление всех компонентов, определяемых на молекулярных ситах.

Однако в связи с низкой чувствительностью аргона и азота при проявлении окиси углерода и этана, из-за близости значений их теплопроводности, для расчета принимается только пик водорода, остальные компоненты определяют на молекулярных ситах с применением в качестве газа-носителя водорода.

10. Содержание кислорода, азота, метана, окиси углерода и этана определяют на колонке, заполненной молекулярными ситами, с применением водорода в качестве газа-носителя.

Для анализа набирают пробу исследуемого газа в количестве 3 *мл*.

Положение крана *8* (см. черт. 3) остается неизменным по сравнению с п. 9.

Анализ производят при следующих параметрах опыта:

длина колонки	1 *м*
температура термостата	40° С
ток детектора	7,5 *ма*
чувствительность	подбирается экспериментально
расход газа-носителя (водород)	3,0 *л/ч*
количество пробы	3,0 *мл*

Расход водорода для каждого образца молекулярных сит устанавливают по хроматограмме воздуха, как указано в п. 7.

Время удерживания отдельных компонентов в этих условиях показано в табл. 2.

Таблица 2

Компоненты	O_2	N_2	CH_4	CO	C_2H_6
Время удерживания, *мин*	5,0	6,0	8,5	11,0	22,0

11. Содержание углеводородов C_2—C_5 определяют на колонке, заполненной модифицированным трепелом Зикеевского карьера, с применением в качестве газа-носителя водорода или гелия.

При анализе газов, не содержащих метан и неуглеводородные компоненты, в качестве газа-носителя может также применяться азот.

Для анализа набирают пробу исследуемого газа в количестве 3 *мл*.

Кран *8* (см. черт. 3) ставят в положение *б*.

Анализ производят при следующих параметрах опыта:

длина колонки	6 *м*
температура термостата	40° С
ток детектора	7,5 *ма*
чувствительность	подбирается экспериментально
расход газа-носителя	2,5 *л/ч*
количество пробы	3,0 *мл*

Относительный объем удерживания и порядок выхода отдельных компонентов при указанных условиях приведен в табл. 3.

Таблица 3

Относительные объемы удерживания компонентов ($V_{g\ отн}$) модифицированным ТЗК при 40° С

Компоненты	$V_{g\ отн}$ ($н\text{-}C_5H_{12} = 1$)
1. Сумма углеводородов C_2	0,03
2. Пропан	0,08—0,09
3. Пропен	0,12—0,14
4. изо-Бутан	0,20—0,22
5. н-Бутан	0,30—0,32
6. н-Бутен	0,38—0,42
7. изо-Бутен	0,44—0,49
8. Бутен-2 (транс)	0,50—0,57
9. Бутен-2 (цис)	0,59—0,66
10. изо-Пентан	0,74—0,77
11. 3-Метилбутен-1	0,88—0,93
12. н-Пентан	1,0
13. Пентен-1	1,21—1,24
14. 2-Метилбутен-1 + пентен-2 (транс)	1,43—1,49
15. Пентен-2 (цис)	1,52—1,75
16. 3-Метилбутен-2	1,90—2,16

Для вычисления относительного объема удерживания следует замерить расстояние от первого пика до максимума пика каждого компонента.

Относительный объем удерживания ($V_{g\,отн}$) вычисляют по формуле:

$$V_{g\,отн} = \frac{l_к}{l_{н\text{-пентана}}},$$

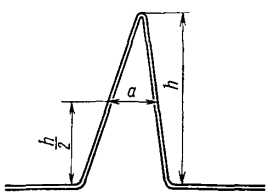
где:

$l_к$ — расстояние от первого пика до максимума пика данного компонента в *мм*;

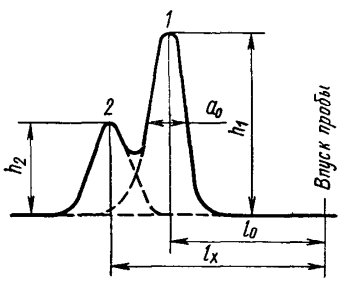
$l_{н\text{-пентана}}$ — расстояние от первого пика до максимума пика н-пентана.

Г. ПОРЯДОК РАСЧЕТА

12. Расчет состава исследуемого газа, кроме водорода, производят путем измерения площадей соответствующих пиков, записанных на хроматограмме.



Черт. 6



Черт. 7

Площадь пика, приближенно принимаемую за площадь треугольника (S), в $мм^2$ вычисляют по формуле:

$$S = h \cdot a \cdot к \cdot в,$$

где:

h — высота пика в *мм*;

a — ширина пика, замеренная на середине высоты его, в *мм*;

$к$ — поправочный коэффициент;

$в$ — чувствительность регистратора.

Измерение величин h и a показано на черт. 6.

Высота пика (h) соответствует отрезку от базовой (нулевой) линии хроматограммы до вершины пика (измеряется масштабной линейкой).

Ширину пика (a) замеряют на расстоянии, равном половине высоты пика. При этом принимают во внимание ширину линии, очерчи-

вающей пик. Измерение производят от внешней линии правой стороны до внутренней линии левой стороны пика при помощи измерительной лупы.

В случае неполного разделения отдельных компонентов, приводящего к частичному наложению двух соседних пиков друг на друга (черт. 7), ширину пика (a_x) компонента *2* в *мм* вычисляют по формуле:

$$a_x = \frac{l_x}{l_0} \cdot a_0,$$

где:

l_x — расстояние от начала опыта до максимума высоты пика *2* в *мм*;

l_0 — расстояние от начала опыта до максимума высоты пика *1* в *мм*;

a_0 — ширина пика компонента *1* в *мм*.

Значения поправочных коэффициентов ($к$) приведены в табл. 4.

Таблица 4

Поправочные коэффициенты для расчета состава газа при использовании в качестве газа-носителя водорода и азота

Компоненты	Поправочные коэффициенты	
	при водороде (гелий)	при азоте (воздух) *
1. Кислород	2,13	—
2. Азот	2,02	—
3. Метан	2,33	—
4. Окись углерода	2,02	—
5. Этан	1,67	5,3
6. Этен	1,77	5,0
7. Пропан	1,30	1,5
8. Пропен	1,37	1,43
9. изо-Бутан	1,03	1,03
10. н-Бутан	1,0	1,0
11. н-Бутен	1,04	0,91
12. изо-Бутен	1,04	0,91
13. Бутен-2 (транс)	1,0	0,83
14. Бутен-2 (цис)	1,0	0,83
15. изо-Пентан	0,9	0,78
16. 3-Метилбутен-1	0,94	0,76
17. н-Пентан	0,8	0,76
18. Пентен-1	0,94	0,76
19. 2-Метилбутен-1 + пентен-2 (транс)	0,94	0,76
20. Пентен-2 (цис)	0,94	0,76
21. 2-Метилбутен-2	0,94	0,76

* Приведены коэффициенты при использовании азота (воздуха) в качестве газа-носителя при температуре колонки 20—40° С.

Чувствительность регистратора *в* — «1», «2», «4», «8» и «16» соответствует различному диапазону шкалы 10, 20, 40, 80 и 160 *мв*.

13. Сумму площадей всех пиков принимают за 100% и вычисляют содержание каждого компонента в процентах объемных (X_2) по формуле:

$$X_2 = \frac{S_i \cdot 100}{\Sigma S},$$

где:

S_i — площадь пика вычисляемого компонента в *мм*^{2};

$\sum S$ — сумма площадей пиков всех компонентов, входящих в исследуемый газ, в *мм*^{2}.

14. Вычисление содержания водорода в анализируемой смеси производят по калибровочному графику, построенному в координатах: высота пика — концентрация.

Для построения графика составляют искусственные смеси, содержащие различные концентрации водорода в смеси с воздухом или метаном.

Хроматограммы искусственных смесей снимают при режиме работы хроматографа, указанном в п. 9.

В этих условиях водород может определяться при содержании его в смеси от 0,1 до 30%. Высота пика, соответствующая 30% водорода, занимает всю ширину ленты регистратора.

Поэтому для определения концентрации выше 30% составляют дополнительный калибровочный график при том же режиме работы хроматографа, но при понижении тока детектора до 4 *ма*.

При смене адсорбентов, а также при смене термисторов, имеющих разные характеристики, калибровочные графики должны проверяться на искусственных смесях.

15. Допускаемые расхождения для параллельных определений. Расхождения между параллельными определениями содержания компонентов до C_4 вкл. не должны превышать 5% от среднего арифметического сравниваемых результатов.

Расхождения между параллельными определениями содержания углеводородов C_5, анализируемых с применением ТЗК, не должны превышать 10% от среднего арифметического сравниваемых результатов.

Замена

ГОСТ 5962—67 введен взамен ГОСТ 5962—51.

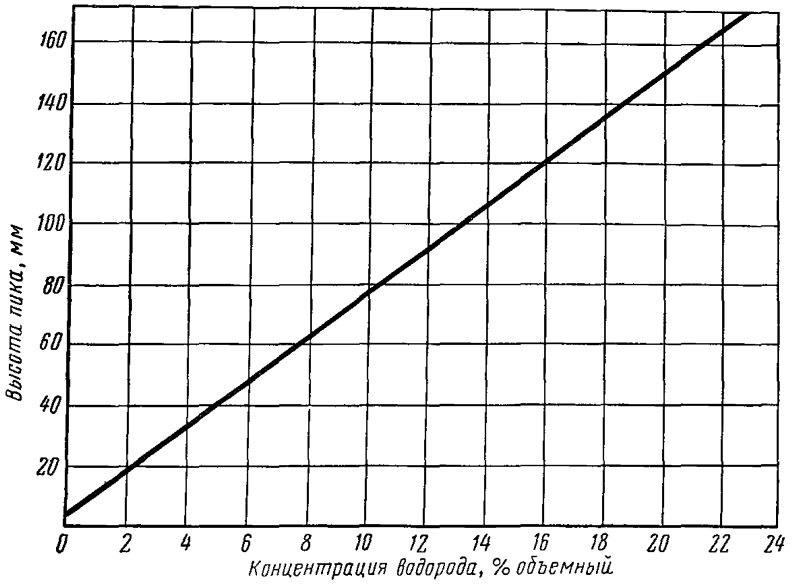
ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ПРИМЕРЫ ЗАПИСИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗОВ И РАСЧЕТОВ

1. Определение содержания водорода. Высота пика водорода по хроматограмме составляет 50 *мм*.

По калибровочному графику (см. чертеж) содержание водорода составляет 6,4% объемных.

Калибровочный график для определения содержания водорода



2. Определение содержания кислорода, азота, метана, окиси углерода, этана. По хроматограмме полученной на колонке с молекулярными ситами, измеряют высоту пиков (h) и их ширину (a), которые записывают в табл. 1 в соответствующие графы.

По формуле п. 12 стандарта вычисляют площади пиков (S), которые записывают в ту же таблицу и суммируют эти площади.

По формуле п. 13 стандарта вычисляют содержание каждого компонента и записывают в ту же таблицу.

3. Определение содержания компонентов газа до C_5 вкл. По хроматограмме, полученной на колонке с ТЗК, измеряют высоту пиков (h) и их ширину (a), которые записывают в табл. 2 в соответствующие графы.

По формуле п. 12 стандарта вычисляют площади пиков (S), которые записывают в ту же таблицу и суммируют эти площади.

По формуле п. 13 стандарта вычисляют содержание каждого компонента и записывают в ту же таблицу.

Таблица 1

Показатели / Компоненты	h, мм	a, мм	$к$	$в$	S, мм²	% объемный
Водород	50	—	—	—	—	—
Кислород	15	2,6	2,13	1	83,0	2,9
Азот	149	3,0	2,02	1	903,0	31,4
Метан	120	4,4	2,33	1	1230,0	42,7
Окись углерода	4	5,4	2,02	1	43,6	1,5
Сумма метана и неуглеводородных компонентов					2259,6	78,5
Этан	10	37	1,67	1	618,0	21,5
Сумма					2877,6	100

4. Содержание метана и неуглеводородных компонентов в общей смеси газов вычисляют, пользуясь данными табл. 1 и 2.

Как видно из табл. 2 сумма этих компонентов составляет 14,3%, а сумма их по табл. 1 составляет 78,5%.

Составив пропорцию X — 14,3.

% компонента по табл. 1—78,5,

находят содержание каждого компонента в смеси

Например, содержание кислорода будет равно

$$X_1 = \frac{2{,}9 \cdot 14{,}3}{78{,}5} = 0{,}5\%.$$

Полученные результаты записывают в табл. 2.

Также вычисляют содержание этана в смеси:

$$X_2 = \frac{21{,}5 \cdot 14{,}3}{78{,}5} = 3{,}9\%.$$

Вычитая содержание этана из содержания суммы углеводородов C_2 (см. табл. 2), получают содержание этена в смеси:

$$10{,}0 - 3{,}9 = 6{,}1\%.$$

5. Пересчет содержания всех компонентов с учетом водорода производят, составив пропорцию:

$$X — (100 — 6{,}4)$$

% компонента по табл. 2—100.

Таблица 2

Компоненты \ Показатели	h, мм	a, мм	$к$	$в$	S, мм²	% объемный без учета водорода	% объемный с учетом водорода
Водород							6,4
Кислород						0,5	0,5
Азот						5,7	5,3
Метан						7,8	7,3
Окись углерода						0,3	0,3
Сумма метана и неуглеводородных компонентов	65	1,7	2,23	4	986	14,3	
Этан						3,9	3,6
Этен						6,1	5,7
Сумма углеводородов C_2	50	2,0	1,72	4	688	10,0	
Пропан	39	2,2	1,30	4	446	6,5	6,1
Пропен	100	2,5	1,37	4	1370	19,9	18,6
изо-Бутан	234	3,8	1,03	1	916	13,3	12,4
н-Бутан	39,5	4,9	1,0	1	194	2,8	2,6
н-Бутен	47	5,5	1,04	1	269	3,9	3,6
изо-Бутен	69	6,0	1,04	1	431	6,3	5,9
Бутен-2 (транс)	51	6,9	1,0	1	352	5,1	4,8
Бутен-2 (цис)	33	7,9	1,0	1	261	3,8	3,6
изо-Пентан	61	10	0,9	1	549	8,0	7,5
3-Метилбутен-1	3	11	0,94	1	31	0,5	0,5
н-Пентан	3	12	0,8	1	29	0,4	0,4
Пентен-1	2	15	0,94	1	28	0,4	0,4
2-Метилбутен-1 + пентен-2 (транс)	6	18	0,94	1	102	1,5	1,4
Пентен-2 (цис)	1	19	0,94	1	18	0,3	0,3
3-Метилбутен-2	9	24	0,94	1	203	3,0	2,8
Сумма					6873	100	100

Например, содержание метана будет равно

$$X_3 = \frac{7{,}8 \cdot 93{,}6}{100} = 7{,}3\%.$$

Полученные данные записывают в последнюю графу табл. 2.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

РЕГЕНЕРАЦИЯ АДСОРБЕНТОВ

Если разделение компонентов ухудшилось без нарушения режима анализа, то адсорбенты следует регенерировать.

Для этого обе колонки продувки сухим азотом в течение 5 *ч* при температуре термостата 100° С.