

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И НЕФТЕГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

**А.В. БОЛОТОВ, М.А. ВАРФОЛОМЕЕВ, К.М. ВАЛИУЛЛИНА, А.Е. ПИ-  
ТУГАНОВА**

**Определение состава попутного нефтяного газа  
методом газовой хроматографии**

**Учебно-методическое пособие**

**КАЗАНЬ**

**2022**

**УДК**

**ББК**

**Рецензенты:**

Руководитель направления «Центр исследований пластовых систем»  
ООО «Газпромнефть НТЦ» С.С. Кочетова;

Старший эксперт ООО «НОВАТЭК НТЦ» Ю.А. Филиппова

**Болотов А.В.**

**Определение состава попутного нефтяного газа методом газовой хроматографии:** учебно-методическое пособие / А.В. Болотов, М.А. Варфоломеев, К.М. Валиуллина, А.Е. Питуганова – Казань: Издательство Казанского университета, 2022. – 28 с.

Настоящее учебно-методическое пособие составлено в соответствии с программой практических занятий курса «Физическая химия углеводородов» для студентов-магистрантов очной формы обучения направления 21.04.01 Нефтегазовое дело. Важной составляющей является получение навыка определения компонентного состава попутного нефтяного газа для последующего численного моделирования состава пластового флюида и ознакомление студентов с методом газовой хроматографии.

В учебно-методическом пособии дана методология проведения анализа с обработкой результатов, расчёт молярной массы смеси и перерасчёт на безвоздушную смесь.

Данное пособие необходимо магистрантам при написании выпускных, научно-квалификационных и научно-исследовательских работ.

Рассматриваемые компетенции в ходе работы:

Способен осуществлять поиск, критический анализ и синтез информации, применять системный подход для решения поставленных задач.

Способен решать производственные и/или исследовательские задачи, на основе фундаментальных знаний в нефтегазовой области.

Способен находить и перерабатывать информацию, требуемую для принятия решений в научных исследованиях и в практической технической деятельности.

**УДК**

**ББК**

© Болотов А.В., Варфоломеев М.А., Питуганова А.Е., 2022

© Издательство Казанского университета, 2022

## Оглавление

Термины и определения*	4
Аббревиатуры	5
Условные обозначения	6
1. Сущность метода	7
2. Условия выполнения измерений	8
3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы	9
3.1 Основные средства измерений	9
3.1.1 Хроматографы газовые лабораторные	9
3.1.2 Средства градуировки	10
3.2 Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы	10
4. Подготовка к проведению измерений	12
5. Проведение измерений	13
5.1 Процедура проведения измерений	13
5.2 Проведение холостого опыта	13
5.3 Отбор проб ПНГ для анализа	14
5.4 Ввод пробы газовой смеси в хроматограф	15
6. Оформление результатов	21
6.1 Поправка на присутствие воздуха	21
6.2 Молярная масса газовой смеси	22
6.3 Массовая доля	23
Практическая часть	24
Контрольные вопросы	26
Список используемых источников	27

## Термины и определения\*

**Проба** – вещество или смесь веществ, вводимые в колонку за один хроматографический цикл

**Газ-носитель** – газообразное или парообразное вещество, движущееся через слой сорбента для транспортирования определяемых веществ

**Газовая хроматография** – хроматография, в которой подвижная фаза находится в состоянии газа или пара

**Капиллярная газохроматографическая колонка** – газохроматографическая колонка, стенки которой, а также жидкость или твердое тело, нанесенные на ее стенки, действуют как неподвижная фаза

**Насадочная газохроматографическая колонка** – газохроматографическая колонка, наполненная сорбентом

**Хроматограмма** – графическое представление сигнала газохроматографического детектора как функции времени

**Пик хроматографический** – участок хроматограммы, соответствующий выходу из колонки одного из компонентов пробы

**Площадь пика** – площадь, ограниченная контуром пика и его основанием

**Газохроматографический детектор** – преобразовательный элемент системы газохроматографического детектирования, в котором осуществляется преобразование изменения состава проходящей через него газообразной смеси в изменение выходного сигнала

**Пламенно-ионизационный детектор (ПИД)** – ионизационный газохроматографический детектор, в котором источником ионизации является пламя и измеряется ток насыщения

**Газохроматографический детектор по теплопроводности (ДТП)** – газохроматографический детектор, выходной сигнал которого функционально зависит от разности теплопроводностей анализируемого вещества и газа-носителя

\* Термины и определения даны согласно [1-3].

## **Аббревиатуры**

ГОСТ – государственный стандарт;

ПВД – пламенно-ионизационный детектор;

ПНГ – попутный нефтяной газ;

ДТП – детектор по теплопроводности;

СИ – система измерения;

ПО – программное обеспечение.

## Условные обозначения

$x_{N_2,c}$  — значение молярной доли азота после введения поправки на молярную долю из-за загрязнения воздухом, %;

$x_{N_2}$  — значение молярной доли азота в пробе после нормализации, %;

$x_{O_2}$  — значение молярной доли кислорода в пробе после нормализации, %;

$x_{j,c}$  — нормализованное значение молярной доли  $j$ -го компонента в пробе, %;

$x_{j,s}$  — ненормализованное значение молярной доли  $j$ -го компонента в пробе, %;

$n$  — общее число компонентов;

$(n - 2)$  — общее число компонентов за исключением кислорода и азота;

$M_c$  — молярная масса смеси, г/моль;

$M_j$  — молярная масса  $j$ -го компонента;

$w_j$  — массовая доля  $j$ -го компонента, % масс.

## **1. Сущность метода**

Для определения молярной доли компонентов попутного нефтяного газа (ПНГ) пробу анализируют на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и с детекторами по теплопроводности (ДТП) в режиме программирования температуры термостата колонок.

## 2. Условия выполнения измерений

- температура окружающей среды  $(20 \pm 5)$  °С;
- относительная влажность окружающей среды от 30% до 80%;
- атмосферное давление от 80,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт.ст.);
- напряжение переменного тока  $(220 \pm \frac{22}{33})$  В;
- частота переменного тока  $(50 \pm 1)$  Гц;
- отсутствие механических воздействий, внешних электрических и магнитных полей, влияющих на работу аппаратуры.

### **3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы**

#### **3.1 Основные средства измерений**

##### **3.1.1 Хроматографы газовые лабораторные**

Общие характеристики:

Хроматографы должны быть оснащены:

а) блоком управления;

б) колонками (насадочными и капиллярными), изготовленными из инертного по отношению к компонентам ПНГ материала и заполненными сорбентом, обеспечивающим удовлетворительное разделение конкретных компонентов пробы газа при условиях проведения анализа. Для разделения углеводородных газов используется колонка DB-1, на колонке HayeSep R удерживаются и разделяются диоксид углерода, сероводород, на колонке NaX (2м\*3мм) – разделяются кислород, азот, на колонке NaX (3м\*2мм) – гелий, водород.

в) комплектом детекторов. Комплект детекторов должен формироваться из одного или нескольких детекторов по теплопроводности или комбинации одного или нескольких ДТП и пламенно–ионизационного детектора ПИД, чувствительность которых обеспечивает соотношение сигнал/шум в рабочем диапазоне измерений не менее 10;

Пределы детектирования детекторов ДТП и ПИД должны соответствовать требованиям ГОСТ 26703;

г) термостатом колонок, обеспечивающим программируемое регулирование скорости подъема температуры и поддержание заданной температуры с пределом допускаемого отклонения не более 0,5 °С во всем интервале рабочих температур;

д) дозирующая петля автоматического или неавтоматического действия (предпочтительно обогреваемым), обеспечивающим ввод пробы газа. Объем дозируемой пробы выбирают в зависимости от конкретной комплектации хроматографа (комплект детекторов, тип применяемых хроматографических колонок и

прочее) и содержания компонентов в пробе газа; количество дозирующих устройств может быть более одного;

е) встроенным или внешним регулятором расхода анализируемого газа и градуировочной смеси;

ж) внешним или встроенным программным обеспечением для обработки, передачи и хранения хроматографической информации;

и) краном обратной продувки (при необходимости)

### **3.1.2 Средства градуировки**

Средствами градуировки являются стандартные образцы состава природного газа утвержденного типа – градуировочные смеси. Допускается использовать для градуировки несколько градуировочных смесей в метане.

### **3.2 Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы**

– система измерения (СИ) параметров окружающей среды (температура, давление, влажность) с соответствующими диапазонами измерений;

– СИ температуры с диапазоном измерений от 0 °С до 100 °С с пределами допускаемой погрешности не более  $\pm 0,3$  °С, используемое при приведении объема пробы газа к стандартным условиям (например, термометр ртутный стеклянный II класса по ГОСТ 28498);

– СИ давления с диапазоном измерений от 610 до 790 мм рт. ст. с пределами допускаемой погрешности не более  $\pm 0,8$  мм рт. ст., используемое при приведении объема пробы газа к стандартным условиям;

– СИ расхода газа с пределами основной допускаемой погрешности не более  $\pm 4$  % от верхнего предела измерений (например, по ГОСТ 13045); или встроенный электронный измеритель расхода газа;

– манометр по ГОСТ 2405;

– пробоотборники переносные или стационарные пробоотборные системы в соответствии с ГОСТ 31370;

– вентиль тонкой регулировки расхода газа или регулятор давления с продувочным вентилем;

- баллон из углеродистой стали марки 150у вместимостью 40 дм<sup>3</sup> по ГОСТ 949;
- редуктор баллонный;
- фильтр для удаления механических примесей;
- гелий газообразный марки А с объемной долей основного компонента не менее 99,995 %;
- аргон газообразный высокой чистоты с объемной долей основного компонента не менее 99,998 %;
- генератор водорода (газообразный высокой чистоты с объемной долей основного компонента не менее 99,995 %);
- воздух, сжатый класса 0 по ГОСТ 17433.

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

Допускается использование генераторов водорода и компрессоров воздуха, обеспечивающих подачу чистых газов и воздуха с характеристиками в соответствии с указанными выше нормативными документами.

Подача вспомогательных газов (воздуха, гелия, аргона и водорода) в хроматограф осуществляется через систему фильтров.

#### 4. Подготовка к проведению измерений

Включить компрессор для подачи воздуха на ПИД, проверить рабочее давление воздуха (0,17–0,64 МПа). Открыть баллон с гелием и аргоном, проверить рабочее давление (0,4–0,44 МПа). Включить генератор водорода и дождаться выхода на рабочий режим. Включить газовый хроматограф. Проверить на герметичность и вывести на режим в соответствии с руководством по эксплуатации хроматографа.

Установить рабочую методику и произвести холостой опыт. Порядок проведения холостого опыта описан в пункте 5.2 (таблица 1).

Таблица 1.

Условия проведения измерений

Параметр	Значение			
	DB-1	HayeSep R	NaX	NaX
Колонка	DB-1	HayeSep R	NaX	NaX
Длина колонки, м	100	3	2	3
Диаметр колонки (внутренний), мм	0,25	2	3	2
Детектор	ПИД	ДТП	ДТП	ДТП
Газ-носитель	Гелий	Гелий	Аргон	Гелий
Расход газа-носителя, см <sup>3</sup> /мин	25	15	15	15
Температура порта, °С	250	-	-	-
Температура детектора, °С	250	200	200	200
Расход водорода, см <sup>3</sup> /мин	25	-	-	-
Расход воздух, см <sup>3</sup> /мин	250	-	-	-
Расход поддувного газа, см <sup>3</sup> /мин	25	-	-	-
Деление потока	1:10	-	-	-
Начальная температура термостата колонки (время выдерживания – 5 мин)	60			
Скорость нагрева термостата колонки, °С/мин	10			
Конечная температура термостата (время выдерживания 10 мин), °С	200			

## **5. Проведение измерений**

### **5.1 Процедура проведения измерений**

После ввода в хроматограф градуировочной смеси, анализируемой пробы или при проведении холостого опыта запускать температурную программу термостата колонки. Условия выполнения измерений (табл. 1) и их продолжительность при проведении холостого опыта, градуировки хроматографа и анализа проб должны быть одинаковыми.

Перед вводом пробы газа в дозирующую петлю, отвакуумировать её в течение 1–2 минуты, предварительно открыв вентиль Вн2. Закрыв вентиль Вн2, отключить компрессор и произвести продув пробой в течение 15-20 секунд. Начать анализ.

### **5.2 Проведение холостого опыта**

После выхода хроматографа на рабочий режим произвести холостой анализ при условиях, приведенных в таблице 1.

Холостой опыт позволяет получить дополнительную информацию о работе оборудования и проконтролировать остаточное содержание в системе компонентов предыдущей пробы. Произвести холостой опыт повторно при наличии компонентов предыдущей пробы. При холостом анализе обратить внимание на кривые пиков выхода компонент - они должны быть плавные, сплошные. Проверка работоспособности хроматографа выполняется для оценки его готовности к проведению анализов, а также для выявления необходимости в том или ином виде технического обслуживания или в ремонте.

Рекомендуемая ежедневная практика проверки состоит в следующем:

- хроматограф включают и визуально проверяют на отсутствие посторонних шумов (от работающих механизмов, утечек газов);
- до задания режимов работы контролируют (по показаниям дисплея ПУ или монитора ПК) температуры термостатов (показания должны соответствовать температуре в помещении) и расходы газов (должны быть "нулевые" показания, допустимое значение – 0,3 мл/мин);

- задают методику анализа и контролируют стабильность поддержания заданных режимов работы (температур термостатов, расходов или давлений газов).

- В ходе проведения градуировки, выполнения анализов контролируют стабильность базовой линии детектора (фон детектора, амплитуду шума, дрейф базовой линии, амплитуду подъема базовой линии при программировании температуры термостата колонок), эффективность разделения компонентов, сходимость (повторяемость) результатов анализа.

При необходимости (при подозрениях на загрязненность детекторов, испарителей; при снижении чувствительности и т.д.), а также при длительных перерывах в работе рекомендуется проводить оценку в соответствии с руководством по эксплуатации 214.2.840.030РЭ. Часть 1 Описание и работа. Общая информация с подразделом 6.2 "Опробование" методики поверки 214.2.840.043Д. Холостой опыт нужно выполнять перед анализом градуировочной смеси и проб, но также рекомендуется проводить его в конце серии анализов для очистки колонок от тяжелых компонентов.

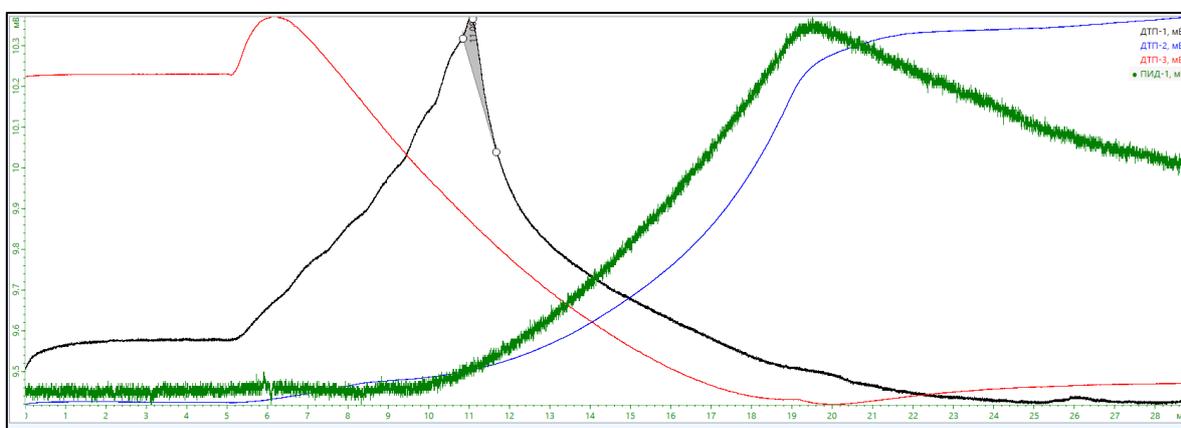


Рис. 1. Пример хроматограммы холостого опыта

### 5.3 Отбор проб ПНГ для анализа

Отбор проб газа осуществляют в баллоны, изготовленные из материалов, инертных по отношению к компонентам природного газа, методом точечного отбора проб. Также возможен отбор газа в газоплотные шприцы с запорным вентилем Hamilton 1025 SL 25 мл (22/2/2). В этом случае для отбора необходимого

объёма пробы заполните в шприц объём пробы, несколько превышающий требуемый. При вводе пробы в испаритель аккуратно прокалывайте мембрану испарителя, чтобы не повредить иглу шприца. Ввод следует осуществлять с одинаковой скоростью от повтора к повтору, не допускать излишних задержек при вводе пробы. Правильная и отработанная техника ввода позволяет получить хорошую сходимость результатов между анализами.



Рис. 2. Вид газоплотного шприца с запорным вентилем марки Hamilton 1025 SL  
25 мл (22/2/2)

#### **5.4 Ввод пробы газовой смеси в хроматограф**

а) Ввод градуировочной смеси.

Абсолютная градуировка (внешний стандарт). Автоматически вычисляется градуировочная зависимость для всех компонентов, у которых известна концентрация. Для компонентов, которые отсутствуют в ГСО, используется относительный коэффициент чувствительности н-бутана (сравнительный компонент по ГОСТ 31371.1-2020).

Провести градуировку хроматографа методом абсолютной градуировки, используя стандартные образцы состава природного газа – газовые смеси в баллонах под давлением. Стандартные образцы должны быть с неистекшим сроком годности, иметь паспорт, в котором указаны компоненты и их концентрация в баллоне.

Проверку градуировочных зависимостей проводить при первоначальном создании метода, а в дальнейшем каждый раз перед выполнением серий анализов неизвестных проб, а также при любых сомнениях в достоверности результатов анализа.

Присоединить баллон с градуировочной смесью ко входу хроматографа. Баллон должен быть закрыт.

Перед проведением градуировки осуществить вакуумирование дозирующей петли для удаления воздуха в системе. Закрывать все вентили (Вн1, Вн2, Вн3) для установки постоянного давления. Включить вакуумный насос. Открыть вентиль Вн2 (рис.3). Вакуумировать в течение 3-4 минут. Значение давления на манометре должно достигнуть – (96-100) кПа. Закрывать вентиль Вн2. Давление на манометре должно быть постоянным – (96-100) кПа до ввода пробы.

Затем произвести продувку дозирующей петли градуировочной смесью. Все вентили (Вн1, Вн2, Вн3) должны быть закрыты. Открыть вентиль на баллоне. Дождаться пока давление на манометре будет показывать +10 кПа и выше. Открыть вентили Вн1 и Вн3. Осуществить продувку системы в течение 3-4 минут с давлением на манометре 1 кПа. После продувки осуществить подачу градуировочной смеси в дозирующую петлю, с остановкой потока в течение не более 2 секунд для выравнивания давления газа в дозирующей петле с атмосферным, для этого плотно закрыть баллон с градуировочной смесью и переключить дозирующее устройство для ввода газа в хроматографические колонки.

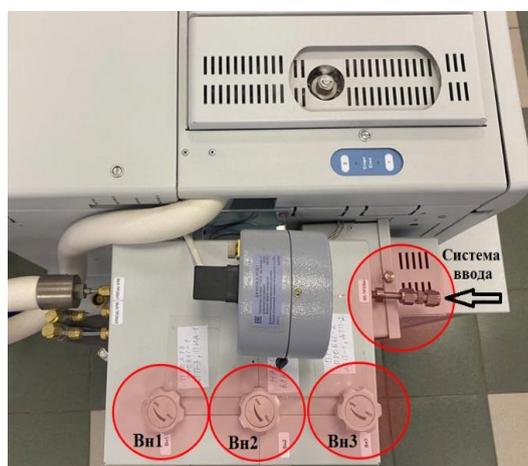


Рис. 3. Система подачи газа в хроматограф (вид сверху)

При градуировке хроматограммы регистрировать результат не менее трех раз. Между каждым вводом пробы необходимо осуществлять холостой опыт.

Проверку приемлемости градуировки выполнять в ПО хроматографа.

Установленные уравнения градуировочных характеристик сохранить в ПО хроматографа. Алгоритм градуировки подробно описан в руководстве пользователя «Хроматэк 214.00045-51И».

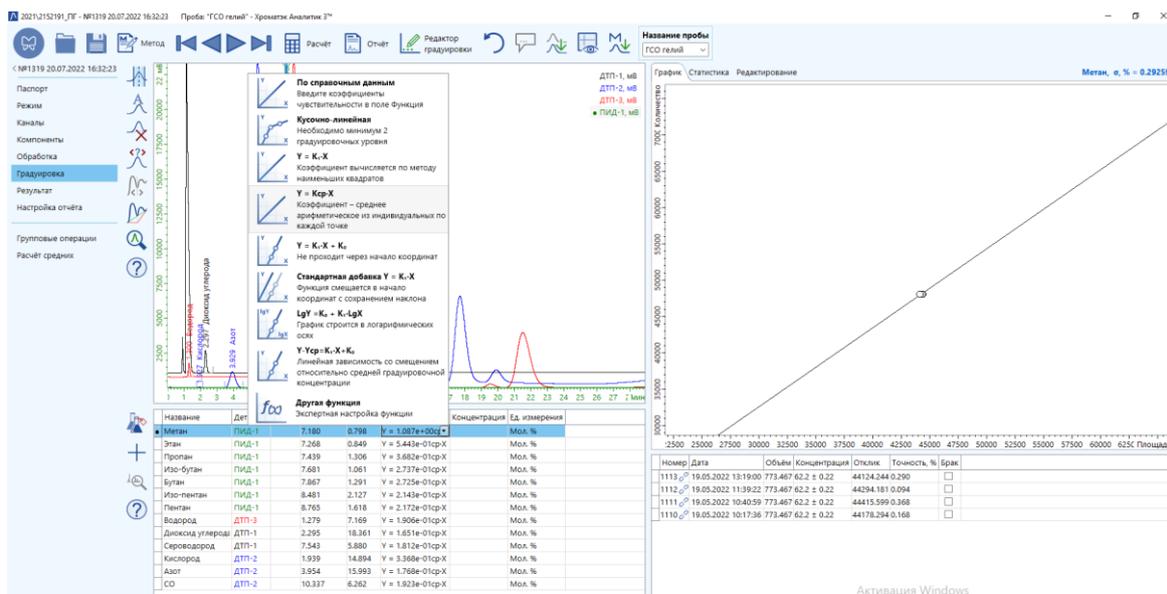


Рис. 4. Пример абсолютной калибровки хроматографа

Результат анализа						
Компонент	Время (мин)	Площадь (мВ*с)	Высота (мВ)	Концентрация	Ед. измер.	Детектор
Водород	1,291	405,684	75,453	0,10008	Мол. %	ДТП-3
Кислород	1,936	214,996	19,429	0,093433	Мол. %	ДТП-2
Оператор: Питуганова А.Е. <span style="float: right;">Страница 1 из 4</span>						
Отчет создан: 2022-07-21 15:46:45						
GCO_3						
D:\Analytic 3\Projects\2021\2152191_ПГ\chromatograms\2022-05-19 11-39-22 1112.chrx						
Результат анализа						
Компонент	Время (мин)	Площадь (мВ*с)	Высота (мВ)	Концентрация	Ед. измер.	Детектор
Диоксид углерода	2,293	11925,174	1445,879	2,5386	Мол. %	ДТП-1
Азот	3,948	6557,616	268,251	1,4985	Мол. %	ДТП-2
Метан	7,182	44294,181	23588,003	62,119	Мол. %	ПИД-1
Этан	7,27	17409,188	10620,31	12,269	Мол. %	ПИД-1
Пропан	7,441	25230,91	16007,342	12,03	Мол. %	ПИД-1
Сероводород	7,535	6995,742	384,995	1,6364	Мол. %	ДТП-1
Изо-бутан	7,682	5714,41	3743,938	2,0259	Мол. %	ПИД-1
Бутан	7,868	8519,873	5433,728	3,0064	Мол. %	ПИД-1
Изо-пентан	8,481	3575,593	2195,811	0,99294	Мол. %	ПИД-1
Пентан	8,765	5313,856	3206,58	1,4966	Мол. %	ПИД-1
СО	10,32	807,769	27,037	0,19251	Мол. %	ДТП-2
<b>Сумма</b>		<b>136964,992</b>	<b>67016,756</b>	<b>100</b>		

Рис. 5. Пример отчета градуировки ГСО

б) Ввод пробы ПНГ для анализа.

После получения положительных результатов градуировки хроматографа (критерием является сходимость составов с паспортными данными при последующих заколах) приступить к выполнению измерений молярной доли компонентов анализируемого газа.

Перед вводом пробы газа в дозирующую петлю, отвакуумировать её в течение 1-2 минуты.

Дозировать минимум 25 мл пробы анализируемого природного газа в хроматограф газоплотным шприцем через септу или к входу подключить пробоотборник с пробой газа (рис. 6(б)).



Рис. 6(а). Подключенный ко входу хроматографа пробоотборник

Рис. 6(б). Пробоотборник с ПНГ

Произвести продувку по пункту 4.3, а затем анализ при тех же условиях, при которых провели холостой опыт и анализ градуировочной смеси (таблица 1).

После завершения регистрации хроматограммы с помощью программного обеспечения автоматически осуществить вычисление измеренных значений молярной доли компонентов в ПО хроматографа.

Для углеводородов после н-пентана площадь рассчитать по числу атомов углерода в молекуле, т.е. как сумму площадей пика н-алкана и пиков между этим н-алканом и н-алканом с числом атомов углерода меньше на единицу (согласно ASTM D7169-11).

Типовые хроматограммы пробы газа представлены на рисунках 7–10.

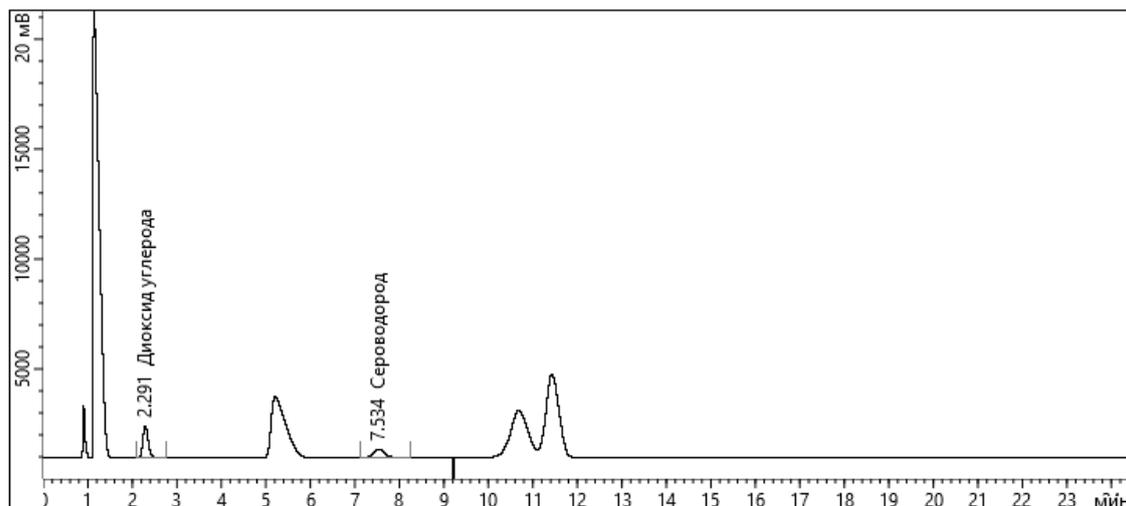


Рис. 7. Хроматограмма, регистрируемая детектором ДТП-1

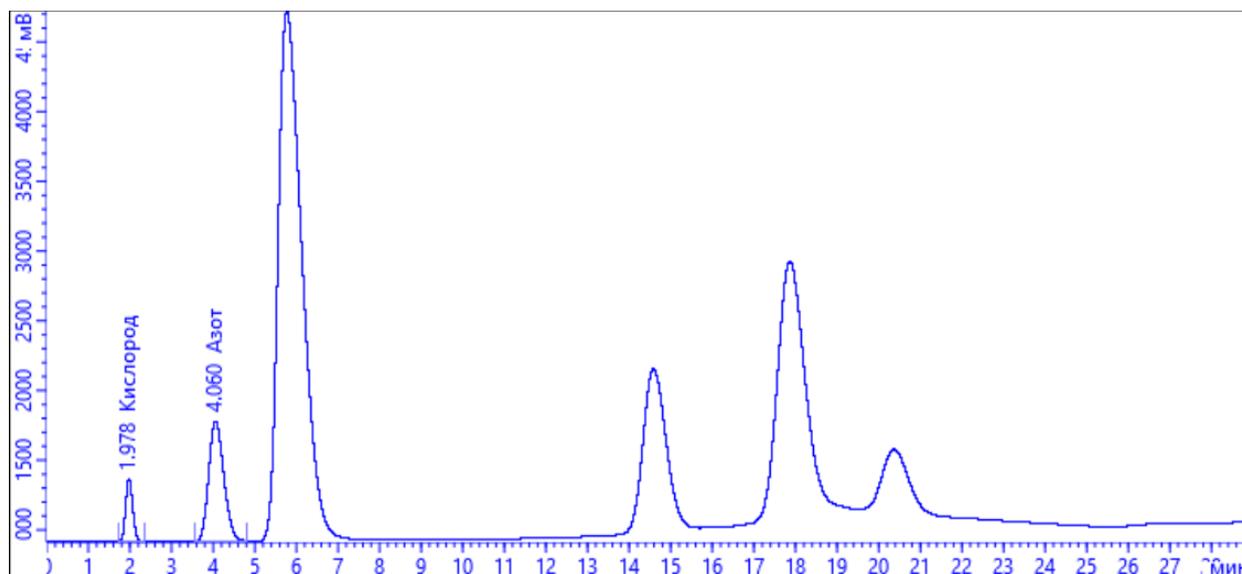


Рис. 8. Хроматограмма, регистрируемая детектором ДТП-2

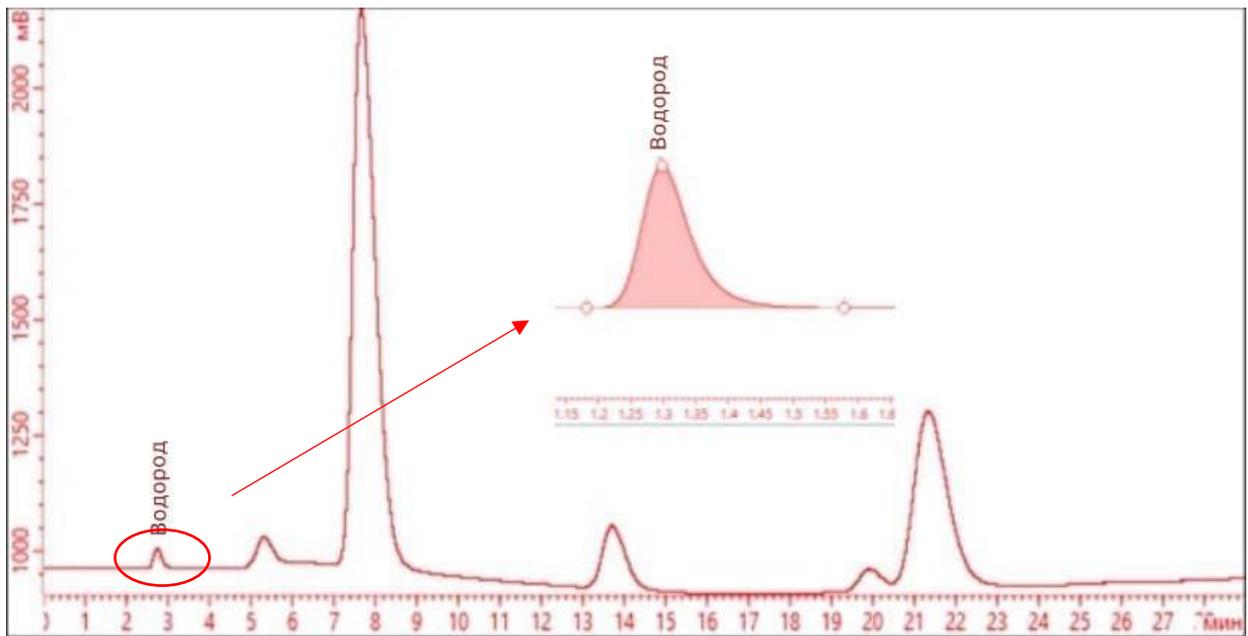


Рис. 9. Хроматограмма, регистрируемая детектором ДТП-3

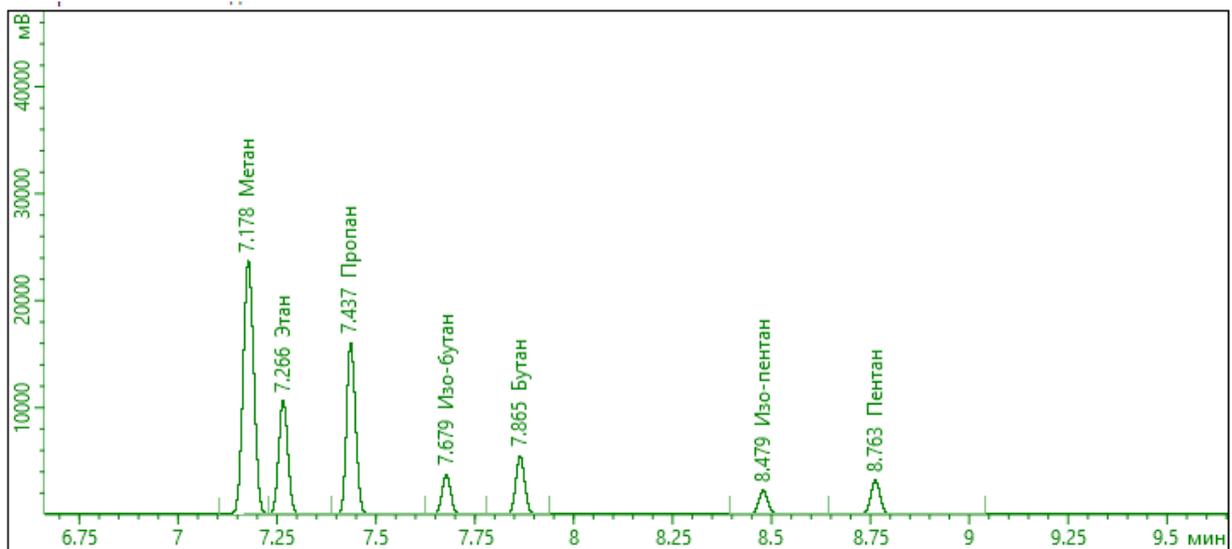


Рис. 10. Хроматограмма, регистрируемая ПИД детектором

## 6. Оформление результатов

Параллельное детектирование. Проба вводится и разделяется в хроматографической колонке. На выходе из колонки проба разделяется на четыре потока, каждый из которых попадает в независимый детектор.

### 6.1 Поправка на присутствие воздуха

Обычно природный газ не содержит кислорода. Однако если обнаружено, что пробы природного газа содержат кислород из-за неправильного отбора газовой пробы, следует исправить значение молярной доли азота и всех других компонентов в соответствии со следующей методикой:

а) проба содержит более 0,02 % кислорода, согласно ГОСТ 31371.3–2020. В этом случае исправленное значение молярной доли азота вычисляют по формуле (1):

$$x_{N_2,c} = x_{N_2} - \frac{78}{21} \cdot x_{O_2}, \quad (1)$$

где  $x_{N_2,c}$  — значение молярной доли азота после введения поправки на молярную долю из-за загрязнения воздухом, %;

$x_{O_2}$  — значение молярной доли кислорода в пробе после нормализации, %.

б) проба содержит менее 0,02 % кислорода. В этом случае, исправленное значение молярной доли азота вычисляют по формуле (2):

$$x_{N_2,c} = x_{N_2} - \frac{100}{21} \cdot x_{O_2}. \quad (2)$$

В том случае, когда исправленное значение молярной доли азота  $x_{N_2,c}$  меньше нуля, то приравниваем его значение к нулю.

Значение молярной доли  $j$ -го компонента в пробе  $x_j$ , выраженное в процентах, исправленное с учетом содержания кислорода, нормализуется до 100 % в соответствии с формулой (3):

$$x_{j,c} = \frac{x_{j,s}}{\sum_{j=1}^{n-2} x_{j,s} + x_{N_2,c}} \cdot 100, \quad (3)$$

где  $x_{j,c}$  — нормализованное значение молярной доли  $j$ -го компонента в пробе, %;

$x_{j,s}$  — ненормализованное значение молярной доли  $j$ -го компонента в пробе, %;

$n$  — общее число компонентов;

$(n - 2)$  — общее число компонентов за исключением кислорода и азота.

## 6.2 Молярная масса газовой смеси

Газовая смесь – это смесь чистых веществ, не вступающих друг с другом в химическую реакцию, находящаяся в газообразном состоянии. Молярная масса ( $M_c$ ) данной смеси рассчитывается по формуле (3):

$$M_c = \sum_{j=1}^N [x_{j,c} \cdot M_j] / 100, \quad (3)$$

где  $M_c$  — молярная масса смеси, г/моль;

$M_j$  — молярная масса  $j$ -го компонента (таблица 2).

## Молярные массы компонентов газовой смеси

Компонент	$M_j$ , г/моль
H <sub>2</sub>	2.016
He	4.003
N <sub>2</sub>	28.014
CO <sub>2</sub>	44.010
H <sub>2</sub> S	34.082
C <sub>1</sub>	16.043
C <sub>2</sub>	30.070
C <sub>3</sub>	44.097
i-C <sub>4</sub>	58.123
n-C <sub>4</sub>	58.123
i-C <sub>5</sub>	72.150
n-C <sub>5</sub>	72.150
C <sub>6</sub>	*84.00
C <sub>7</sub>	*96.00
C <sub>8</sub>	*107.00
C <sub>9</sub>	*121.00
C <sub>10</sub>	*134.00
O <sub>2</sub>	*31.999

\*Молекулярная масса дана по Katz, D. L., and Af Firoozabadi. "Predicting phase behavior of condensate/crude-oil systems using methane interaction coefficients". *Journal of Petroleum Technology* 30, № 11 (1978): 1–649.

### 6.3 Массовая доля

Массовая доля ( $w_j$ ) – отношение массы компонента к массе смеси, рассчитывается по формуле (4):

$$w_j = \frac{x_{j,c} \cdot M_j}{M_c}, \quad (4)$$

где  $w_j$  — массовая доля  $j$ -го компонента, % масс.

## Практическая часть

Выполнение лабораторной работы осуществляется в командах, сформированных руководителем, после освоения теоретического лекционного материала.

Руководитель выдает задание каждой сформированной группе, с которой будет выполнен хроматографический анализ пробы газа. Оформление результатов предоставляется в виде Итогового протокола.

Таблица 3

### Пример итогового протокола

Определяемые компоненты	Молярная масса, г/моль	Исходная смесь		Безвоздушная смесь*	
		% моль.	% моль.	% масс.	% масс.
H <sub>2</sub>	2.016	-	-	-	-
He	4.003	-	-	-	-
N <sub>2</sub>	28.014	2.3847	-	-	-
CO <sub>2</sub>	44.010	0.2254	0.2330	0.3074	0.3074
H <sub>2</sub> S	34.082	-	-	-	-
C <sub>1</sub>	16.043	43.1670	44.6288	21.4637	21.4637
C <sub>2</sub>	30.070	16.0710	16.6152	14.9776	14.9776
C <sub>3</sub>	44.097	18.5770	19.2061	25.3894	25.3894
i-C <sub>4</sub>	58.123	5.5789	5.7678	10.0499	10.0499
n-C <sub>4</sub>	58.123	6.9093	7.1433	12.4466	12.4466
i-C <sub>5</sub>	72.150	2.1037	2.1749	4.7042	4.7042
n-C <sub>5</sub>	72.150	1.5114	1.5626	3.3797	3.3797
C <sub>6</sub>	84.000	1.3683	1.4147	3.5624	3.5624
C <sub>7</sub>	96.000	0.8862	0.9162	2.6368	2.6368
C <sub>8+</sub>	107.000	0.3264	0.3374	1.0823	1.0823
O <sub>2</sub>	31.999	0.8910	-	-	-
Сумма	-	100.00	100.00	100.00	100.00
Молярная масса, г/моль			33.3577		

\*рассчитывается по пункту 6.1 и 6.3

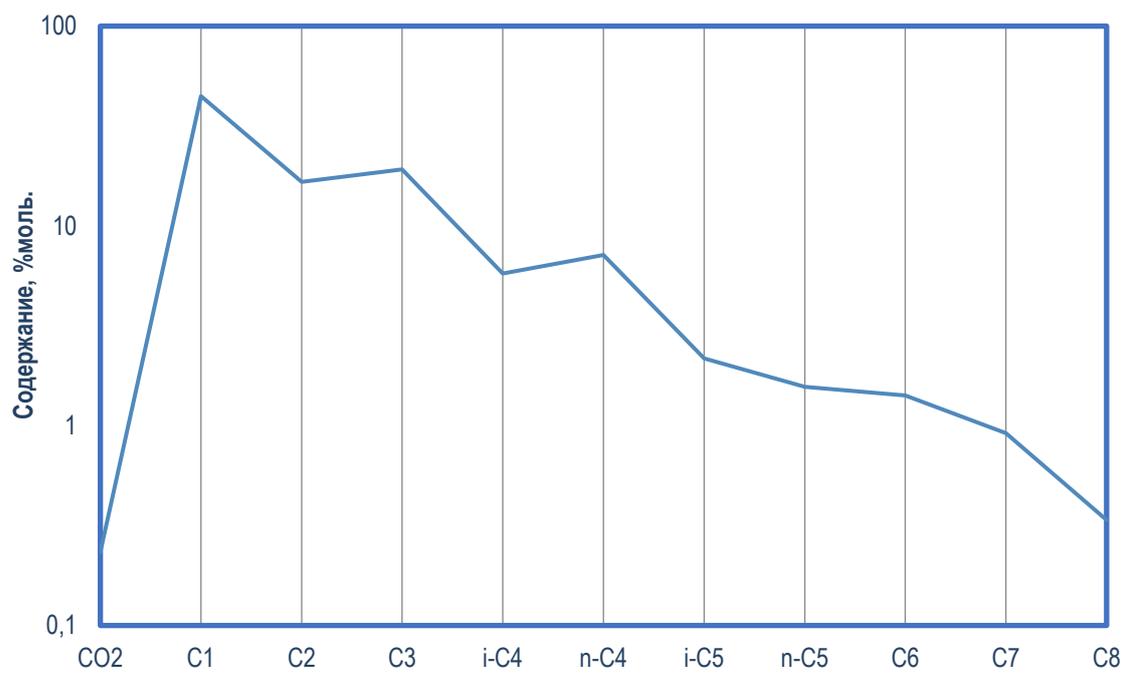


Рис. 8. Пример компонентного состава пробы ПНГ

## **Контрольные вопросы**

- 1) Газовая хроматография – это?
- 2) Хроматограмма – это?
- 3) Газ-носитель – это?
- 4) Площадь пика – это?
- 5) Как происходит градуировка хроматографа?
- 6) Градуировочные смеси – это?
- 7) Периодичность проверки градуировочной зависимости?
- 8) Условия проведения измерений?
- 9) Капиллярная газохроматографическая колонка – это?
- 10) Насадочная газохроматографическая колонка – это?
- 11) Методология проведения хроматографического анализа?
- 12) Поправка на присутствие кислорода?
- 13) Массовая доля – это?
- 14) Молярная масса смеси – это?

## Список используемых источников

- 1) ГОСТ 17567-81. Хроматография газовая. Термины и определения. – Взамен ГОСТ 17567-72; Введ. 1982-07-01. – Москва: Изд-во стандартов, 1981. – 14 с.
- 2) ГОСТ Р 56720-2015. Нефтепродукты и конденсат газовый стабильный. Определение фракционного состава методом газовой хроматографии. – Москва: Изд-во стандартиформ, 2016. – 25 с.
- 3) ГОСТ 57608-2017. Газ горючий природный. Качество. Термины и определения. – Введ. 2018-04-01. – Москва: стандартиформ, 2019. – 15 с.
- 4) ГОСТ 31371.7-20. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. – Взамен ГОСТ 31371.7—2008; Введ. 2021-03-01. – Москва: Изд-во стандартов, 2020. – 45 с.
- 5) ГОСТ 31371.3-08. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. – Введ. 2010-01-01. – Москва: Изд-во стандартов, 2009. – 16 с.
- 6) ГОСТ Р 8.974—2019. Газовый состав. Пересчет данных состава газовых смесей. – Введ. 2020-09-01. – Москва: стандартиформ, 2019. – 11 с.
- 7) ГОСТ 31369—2008. Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава. – Введ. 2010-01-01. – Москва: стандартиформ, 2009. – 58 с.