

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

**А.В. БОЛОТОВ, А.Е. ПИТУГАНОВА, М.А. ВАРФОЛОМЕЕВ**

**Определение компонентного состава нефти С36+  
методом газовой хроматографии**

**Учебно-методическое пособие**

**КАЗАНЬ**

**2021**

**УДК**

**ББК**

**Рецензенты:**

главный специалист ООО «Газпромнефть НТЦ» **С.С. Кочетова**;  
кандидат химических наук,  
доцент кафедры физической химии химического института им. А.М. Бутлерова  
**КФУ Р.Р. Заиров**

**Болотов А.В.**

**Определение компонентного состава нефти С36+ методом газовой хроматографии:** учебно-методическое пособие / А.В. Болотов, А.Е. Питуганова, М.А. Варфоломеев – Казань: Издательство Казанского университета, 2021. – 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 нефти и 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, описан процесс подготовки проб нефти к анализу.

Данное пособие пригодится 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., Питуганова А.Е., Варфоломеев М.А., 2021

© Издательство Казанского университета, 2021

## Оглавление

Термины и определения *	4
Условные обозначения	6
1. Сущность метода	8
2. Условия выполнения измерений	9
3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы	10
4. Подготовка к проведению измерений	13
5. Проведение измерений	15
5.1. Процедура проведения измерений	15
5.2. Проведение холостого опыта	15
5.3. Градуировка хроматографа	15
6. Подготовка пробы нефти	19
6.1. Подготовка пробы с внутренним стандартом	19
6.2. Подготовка пробы без внутреннего стандарта	19
7. Анализ пробы нефти	20
8. Обработка результатов	21
Практическая часть	25
Контрольные вопросы	27
Список используемых источников	28

## **Термины и определения \***

**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

**Метод внутреннего стандарта** – способ вычисления концентраций определяемых компонентов пробы, основанный на добавлении к ней определенного количества известного соединения (внутреннего стандарта), которое регистрируется на хроматограмме в виде хорошо разрешенного пика.

**Нелетучий остаток** – нерегистрируемые на хроматограмме компоненты пробы нефти С36+

**Нулевая линия хроматограммы** – участок хроматограммы, представляющий собой запись сигнала дифференциального детектора во время выхода из колонки чистого газа-носителя

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

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

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

**Скорректированная площадь хроматограммы пробы** – разность площадей хроматограмм пробы и холостого опыта

**Теоретическая общая площадь хроматограммы** – площадь хроматограммы, которая была бы получена при элюировании из колонки всей пробы

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

**Ширина пика** – длина отрезка базовой линии, ограниченного двумя касательными, которые проведены через точку перегиба каждой из сторон хроматографического пика

\* Термины и определения даны согласно [1,2].

## Условные обозначения

$v$  – количество вещества

$\varphi$  – мольная доля

$S_{C_n}$  – площадь пика  $n$ -алкана с числом углеродных атомов  $n$

$m_{C_n}$  – масса навески  $n$ -алкана с числом углеродных атомов  $n$

$m_{CS_2}$  – масса дисульфида углерода

$A$  – сумма площадей всех пиков на хроматограмме пробы нефти с внутренним стандартом

$AIS$  – площадь участка на хроматограмме пробы нефти с внутренним стандартом изо- $C_{16}$  с пиком внутреннего стандарта

$B$  – сумма площадей всех пиков на хроматограмме пробы нефти без внутреннего стандарта до компоненты  $C_{35}$

$BIS$  – площадь участка на хроматограмме пробы нефти без внутреннего стандарта, соответствующего положению пика внутреннего стандарта

$K_{\text{масс.}i}$  – коэффициент массовой чувствительности  $i$ -компонента смеси

$K_{\text{масс.}i.\text{отн}}$  – относительный коэффициент массовой чувствительности  $i$ -компонента по  $n$ -гексану

$K_{\text{масс.}n\text{-гексан}}$  – абсолютный коэффициент массовой чувствительности  $n$ -гексана.

$Mr$  – молярная масса компонента

$m_n$  – масса пробы нефти

$m_{\text{ст}}$  – масса внутреннего стандарта

$S_i$  – площадь пика  $i$ -й компоненты, рассчитанная по хроматограмме без внутреннего стандарта

$S_{i\text{-ст}}$  – площадь пика компоненты нефти, рассчитанная по хроматограмме нефти с внутренним стандартом

$S_T$  – теоретическая общая площадь хроматограммы

$X_{C_n}$  – массовая доля  $n$ -алкана в смеси

$X_i$  – массовая доля компонентов нефти без учета содержания нелетучего остатка

$\omega$  – массовая доля компонентов нефти с учетом содержания нелетучего остатка

$X_{ст}$  – массовую долю внутреннего стандарта в смеси

$z$  – отношение суммы площадей пиков углеводородов на хроматограммах, полученных при анализе нефти с добавлением и без добавления внутреннего стандарта

## **1. Сущность метода**

Для определения компонентного состава пробу нефти анализируют на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) в режиме программирования температуры термостата колонок. Долю нелетучего остатка, определяют путем проведения дополнительного анализа пробы с добавлением внутреннего стандарта. В данной методике предлагается использовать в качестве внутреннего стандарта изо-гексадекан (далее по тексту изо-С<sub>16</sub>) квалификации ч.



## 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;
- отсутствие агрессивных газов и паров.

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

#### Средства измерений и вспомогательные устройства

1) Газовый хроматограф, включающий:

- блок управления;
- ПИД с пределом детектирования не более  $2 \cdot 10^{-12}$  г/с (по углероду), способный работать в непрерывном режиме при максимальной температуре используемой колонки (детектор должен быть подсоединен к колонке таким образом, чтобы между ними не было холодных зон);
  - систему ввода пробы в изотермическом режиме при температуре, соответствующей максимальной температуре колонки, или в режиме температурно-программируемого нагрева, или обеспечивающую прямой ввод пробы в колонку;
  - термостат, обеспечивающий программируемое регулирование скорости подъема температуры и поддержание заданной температуры с погрешностью не более  $0,1^{\circ}\text{C}$  во всем интервале рабочих температур;
  - систему охлаждения термостата колонок (для анализа проб с начальной температурой кипения ниже  $90^{\circ}\text{C}$ );
  - программное обеспечение для сбора, обработки и хранения хроматографической информации.

Используемый программный комплекс должен обеспечивать:

- преобразование непрерывно интегрируемого сигнала детектора в площади узких участков хроматограммы шириной не более  $0,1$  с;
- вычитание площади узкого участка нулевой линии из площади соответствующего участка хроматограммы анализируемой пробы.

2) Капиллярные хроматографические колонки:

- DB-1 – длина 30 м, внутренний диаметр 0,53 мм, толщина пленки НЖФ (полидиметилсилоксан) –  $0,25$  мкм;

– TG-BOND Q – длина 30 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки НЖФ (дивинилбензол) – 10 мкм.

3) Весы лабораторные (по ГОСТ Р 53228) I класса точности (максимальная нагрузка – 210 г, минимальная нагрузка – 0,01 г, дискретность отсчета  $d = 0,1$  мг, диапазон тарирования  $e = 1$  мг).

4) Микрошприц фирмы SGE, Hamilton или аналогичного типа вместимостью 10 мкл.

5) Газонепроницаемый шприц фирмы Agilent, Hamilton или аналогичного типа из стекла и фторопластового поршня вместимостью 1 мл.

6) Шприцы медицинские по ГОСТ ISO 8537-1 вместимостью 1 мл.

7) Виалы стеклянные вместимостью 20 мл с навинчивающимися крышками с двухслойной септой (силикон/PTFE).

8) Виалы стеклянные вместимостью 2 мл с навинчивающимися крышками с двухслойной септой (силикон/PTFE).

#### Материалы и реактивы

– Гелий газообразный очищенный марки А с содержанием гелия не менее 99,99%;

– генератор водорода с чистотой не менее 99,99%;

– воздух (компрессор) класса 0 (свободный от углеводородов) по ГОСТ 17433;

– н-пентан квалификации х.ч.;

– н-гексан квалификации х.ч.;

– н-гептан квалификации х.ч.;

– н-октан квалификации х.ч.;

– н-нонан квалификации х.ч.;

– н-декан квалификации х.ч.;

– н-ундекан квалификации х.ч.;

– н-додекан квалификации х.ч.;

– изо-гексадекан квалификации х.ч.;

- н-гексадекан квалификации ч.;
- эйкозан квалификации тех. ( $\leq 97\%$ );
- тетракозан квалификации тех. ( $\leq 97\%$ );
- дотриаконтан квалификации тех. ( $\leq 97\%$ );
- гексатриаконтан квалификации тех. ( $\leq 97\%$ );
- аттестованная смесь углеводородных газов C1-C5 (ГСО №10540-2014);
- дисульфид углерода с содержанием основного вещества не менее 99%.

#### 4. Подготовка к проведению измерений

Включить компрессор для подачи воздуха на ПИД, проверить рабочее давление воздуха. Открыть баллон с гелием, проверить рабочее давление. 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 записать нулевую линию (таблица 1).

Таблица 1.

Условия проведения измерений

Параметр	Значение	
	Для состава C5-C36+	Для состава C1-C5
Капиллярные колонка	DB-1	TG-BOND Q
Длина колонки, м	30	30
Диаметр колонки (внутренний), мм	0,53	0,32
Неподвижная фаза капиллярной колонки	Полидиметилсилоксан	Дивинилбензол
Толщина пленки неподвижной фазы, мкм	0,25	10
Детектор	ПИД	ПИД
Расход газа-носителя (гелий), см <sup>3</sup> /мин	10	10
Расход добавочного газа через детектор, см <sup>3</sup> /мин	20	20
Расход водорода, см <sup>3</sup> /мин	30	30
Расход воздух, см <sup>3</sup> /мин	300	300
Начальная температура термостата колонки (время выдерживания – 1-2 мин), °С	35	50
Скорость нагрева термостата колонки, °С/мин	15-20	10
Конечная температура термостата (время выдерживания 6 мин), °С	340-350	260
Температура испарителя, °С	320-340	280
Температура детектора, °С	340-350	260
Разбавление пробы (стандартного образца) дисульфидом углерода	1:1	-

Объем вводимой пробы, мкл	0,2	250
Деление потока	1:40	1:30

## **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, градуировке хроматографа и анализе проб должны быть одинаковыми.

### **5.2. Проведение холостого опыта**

После выхода хроматографа на рабочий режим регистрировать нулевую линию при условиях, приведенных в таблице 1.

Холостой опыт следует проводить для учета эффекта повышения нулевой линии вблизи максимума температуры колонки. Факторы, влияющие на стабильность нулевой линии: фон колонки, точность контроля температуры детектора, степень стабильности потоков газа-носителя и газов, питающих детектор, утечки, инструментальный дрейф и т.д.

Холостой опыт позволяет получить дополнительную информацию о работе оборудования и проконтролировать остаточное содержание в системе компонентов предыдущей пробы. Холостой опыт выполнять перед анализом градуировочной смеси и проб, но также рекомендуется проводить его в конце серии анализов.

Перед проведением вычислений из хроматограммы пробы или градуировочной смеси вычитать хроматограмму холостого опыта.

### **5.3. Градуировка хроматографа**

Для определения коэффициентов массовой чувствительности использовать точно взвешенную смесь н-алканов от  $C_5$  до  $C_{36}$ , растворенных в дисульфиде углерода. Допускается использовать калибровочную смесь ASTM<sup>®</sup> D2887.

Градуировочную смесь индивидуальных н-алканов от  $C_5$  до  $C_{36}$  и изо- $C_{16}$  в дисульфиде углерода с массовой долей каждого компонента от 0,01% до 0,1%

приготовить следующим образом. В виалу вместимостью 20 см<sup>3</sup> с завинчивающейся крышкой с отверстием, оснащенной септой, поочередно внести от 30 мг до 80 мг твердых н-алканов (C<sub>20</sub>, C<sub>24</sub>, C<sub>32</sub>, C<sub>36</sub>). Виалу взвесить до и после внесения каждого компонента, результаты взвешиваний в граммах записать с точностью до 0,0001 г. Затем в виалу пипеткой добавить дисульфид углерода (от 10 до 15 см<sup>3</sup>); виалу герметично закрыть и взвесить. Далее в виалу ввести медицинским шприцем через септу в крышке от 130 до 280 мг жидких н-алканов (C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>16</sub>) и изо-C<sub>16</sub>. По разности результатов двух последовательных взвешиваний вычислить массу каждого н-алкана и рассчитать его массовую долю в смеси X<sub>C<sub>n</sub></sub> (%) по формуле (1):

$$X_{C_n} = \frac{m_{C_n}}{\sum m_{C_n} + m_{CS_2}} * 100, \quad (1)$$

где m<sub>C<sub>n</sub></sub> – масса навески н-алкана с числом углеродных атомов n, г;

m<sub>CS<sub>2</sub></sub> – масса дисульфида углерода, г.

В случае необходимости анализа ароматических соединений (толуол, этилбензол, орто-/мета-/пара-ксилол) необходимо добавить их к калибровочной смеси.

После приготовления градуировочной смеси, хроматограф вывести на рабочий режим (табл. 1) и микрошприцем ввести в испаритель хроматографа пробу (0,2 μL).

По хроматограмме смеси н-алканов определить значения их времен удерживания, соответствующие времени регистрации максимума пиков индивидуальных н-алканов. По результатам анализа в таблицу 2 внести времена удерживания, массы компонентов, площади пиков и рассчитать значения коэффициентов массовой чувствительности K<sub>масс.і</sub> и значения относительных коэффициентов массовой чувствительности для компонентов K<sub>масс.і отн.</sub> по н-гексану по формуле (2):



$$K_{\text{масс.}i} = \frac{m_{C_n}}{S_{C_n}}, \quad (2)$$

где  $S_{C_n}$  – площадь пика n-алкана с числом углеродных атомов n.

Относительный коэффициент массовой чувствительности (по n-гексану) рассчитывается по формуле (3):

$$K_{\text{масс.}i \text{ отн.}} = \frac{K_{\text{масс.}i}}{K_{\text{масс. н-гексан}}}, \quad (3)$$

где  $K_{\text{масс.н-гексан}}$  – абсолютный коэффициент массовой чувствительности n-гексана.

Таблица 2

Образец для заполнения данных по результатам хроматографических измерений калибровочной смеси n-алканов

Компонента	Время удерживания, мин	Площадь $S_{C_n}$ , ед. счета	Масса $m_{C_n}$ , г	Отн. коэфф. масс. чувствительности $K_{\text{масс.}i \text{ отн.}}$ по n-гексану *
$C_5$				
$C_6$				1,000
$C_7$				
...				
$C_{36}$				

\*  $K_{\text{масс.}i \text{ отн.}}$  должен быть в интервале  $0,98 \div 1,05$ . Следует считать результат приемлемым, если наблюдается некоторое плавное ухудшение сходимости коэффициентов чувствительности компонентов  $C_5$  и наиболее тяжелых компонентов после n- $C_{20}$ .

Для определения времени удерживания более низкокипящих компонентов нефти для калибровки дополнительно использовать аттестованную смесь углеводородных газов  $C_1$ - $C_5$ . Использовать для легких углеводородов капиллярную колонку TG-BOND Q согласно таблице 1. Для вычисления содержания легких углеводородов  $C_1$ - $C_5$  использовать значения относительных коэффициентов массовой чувствительности, приведенные в таблице 3.

Таблица 3

Относительные коэффициенты массовой чувствительности (по н-гексану)  
(газ-носитель – гелий).

Компонента	Отн. коэфф. масс. чувствительности $K_{\text{масс.}i \text{ отн. по н-гексану}}$
C <sub>1</sub>	1,114
C <sub>2</sub>	1,047
C <sub>3</sub>	1,023
изо-C <sub>4</sub> , н-C <sub>4</sub>	1,012
изо-C <sub>5</sub> , н-C <sub>5</sub>	1,005
C <sub>6</sub>	1,000

## **6. Подготовка пробы нефти**

### **6.1. Подготовка пробы с внутренним стандартом**

Взвесить виалу вместимостью 2 мл с крышкой и с септой. Внести в виалу около 1 мл пробы нефти, закрыть и снова взвесить. Добавить внутренний стандарт. Для этого через септу медицинским шприцем в виалу ввести изо-С<sub>16</sub> около 8 мг. После внесения виалу взвесить. Результаты взвешиваний в граммах записать с точностью до четвертого знака. Массы пробы нефти и внутреннего стандарта определить по разности масс виалы до и после их внесения. Содержимое виалы энергично перемешать в течение 20 мин до полного растворения пробы.

Пробы с достаточно низкой вязкостью при комнатной температуре можно вводить в хроматограф без разбавления дисульфидом углерода. Пробы вязких или парафинистых нефтепродуктов следует разбавлять дисульфидом углерода; степень разбавления и объем вводимого в хроматограф раствора пробы - в соответствии с таблицей 1.

### **6.2. Подготовка пробы без внутреннего стандарта**

В виалу объемом 2 мл медицинским шприцем внести пробу нефти около 1 мл. Смесь разбавить равным объемом дисульфида углерода. Плотнo закрыть крышкой с септой. Содержимое виалы энергично перемешать в течение 10 мин до полного растворения пробы.

## 7. Анализ пробы нефти

Микрошприцем ввести в испаритель хроматографа пробу нефти (0,2  $\mu\text{L}$ ) с внутренним стандартом и произвести анализ при тех же условиях, при которых провели холостой опыт и анализ градуировочной смеси (таблица 1). Затем микрошприцем ввести в испаритель хроматографа пробу нефти без внутреннего стандарта и провести анализ при тех же условиях. Допускается проводить анализ пробы нефти с внутренним стандартом и без него в любой последовательности. Типовые хроматограммы проб нефти с внутренним стандартом и без него приведены на рисунках 1 и 2.

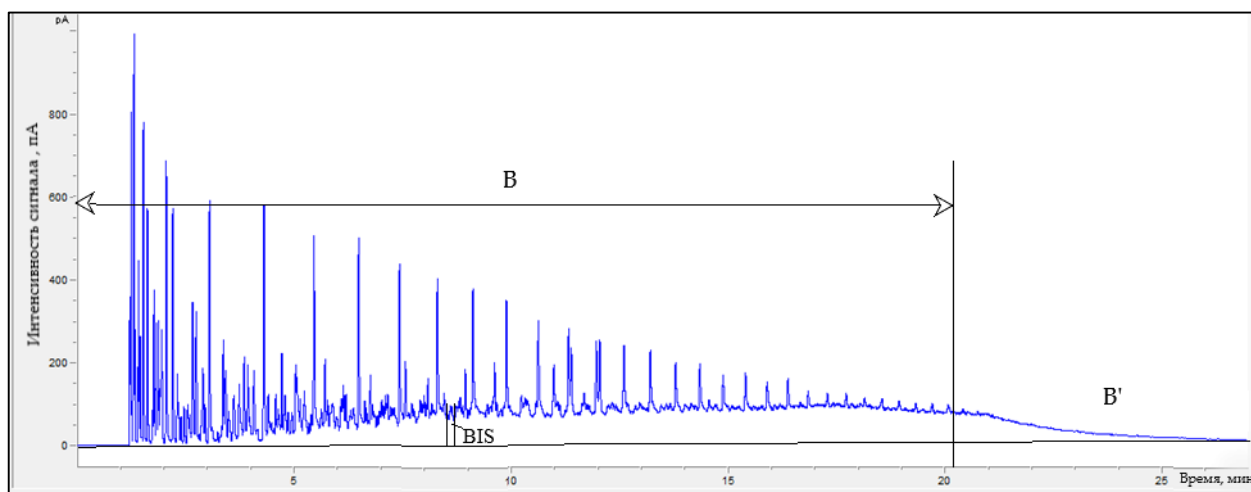


Рис. 1. Хроматограмма пробы нефти без внутреннего стандарта

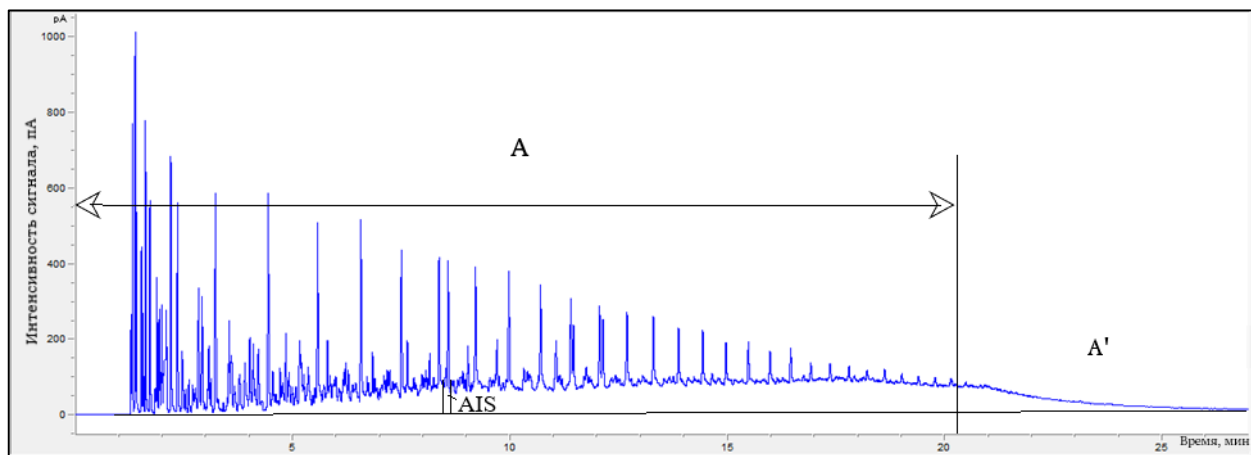


Рис. 2. Хроматограмма пробы нефти с внутренним стандартом изо- $\text{C}_{16}$

## 8. Обработка результатов

По разности площадей хроматограмм анализируемой пробы и холостого опыта вычислить скорректированную площадь хроматограммы пробы (далее - суммарная скорректированная площадь). Для этого необходимо, чтобы времена анализа вышеуказанных хроматограмм были одинаковыми.

На полученных хроматограммах провести идентификацию пиков сравнением значений их времени удерживания со значениями времени удерживания, полученными при анализе калибровочной смеси. После идентификации рассчитать площади пиков.

Используя значения времени удерживания, полученные для калибровочной смеси, выбрать время удерживания компонента внутреннего стандарта (изо-С<sub>16</sub>). Далее определить общую площадь этого участка на хроматограмме анализируемой пробы с внутренним стандартом (площадь AIS, рисунок 2). Также определить общую площадь соответствующего участка на хроматограмме пробы нефти без внутреннего стандарта (площадь BIS, рисунок 1).

Массовую долю внутреннего стандарта в смеси X<sub>ст</sub>, вычислить по формуле (4):

$$X_{ст} = \frac{m_{ст}}{m_{н} + m_{ст}}, \quad (4)$$

где  $m_{ст}$  – масса внутреннего стандарта, г;  $m_{н}$  – масса пробы нефти, г.

Отношение суммы площадей пиков всех углеводородов на обеих хроматограммах до времени удерживания, соответствующего компоненте С<sub>35</sub>, полученных при анализе пробы нефти с добавлением и без добавления внутреннего стандарта, за вычетом площадей участков с пиками внутреннего стандарта z вычисляют по формуле (5):

$$z = \frac{B - BIS}{A - AIS}, \quad (5)$$

где  $B$  – сумма площадей всех пиков на хроматограмме (рис. 1) до компоненты  $C_{35}$ , единицы счета;

$BIS$  – площадь участка на хроматограмме (рис. 1), соответствующего положению пика внутреннего стандарта, единицы счета;

$A$  – сумма площадей всех пиков на хроматограмме (рис. 2) до  $C_{35}$ , единицы счета;

$AIS$  – площадь участка на хроматограмме (рис. 2) с пиком внутреннего стандарта, единицы счета.

Теоретическую общую площадь  $S_T$  хроматограммы пробы нефти с учетом нерегистрируемых компонентов нелетучего остатка вычисляют по формуле (6):

$$S_T = (AISz - BIS) \frac{1 - X_{ст}}{X_{ст}} \quad (6)$$

Массовую долю нелетучего остатка  $RES$  ( $C_{36+}$ ) вычисляют по формуле (7):

$$RES = 100 - \left( \frac{B}{S_T} * 100 \right) \quad (7)$$

Суммарное содержание всех углеводородов, зарегистрированных на хроматограмме, принять равным 100%.

Учет легких компонентов смеси: определить площади пиков компонентов до  $n$ -пентана, полученных на колонке TG-BOND Q (метан, этан, пропан, изо-бутан,  $n$ -бутан, изо-пентан,  $n$ -пентан). Для вычисления содержания индивидуальных углеводородов использовать значения массовых коэффициентов чувствительности (таблица 2). Расчет данных по площадям пиков, полученных на двух колонках, проводить по площадям пика  $n$ -пентана. Для углеводородов с более высоким числом атомов углерода площадь рассчитать, как сумму площадей пика  $n$ -алкана и пиков между этим  $n$ -алканом и  $n$ -алканом с числом атомов углерода меньше на единицу (согласно ASTM D2887).

Массовую долю компонентов нефти  $C_1 - C_{35}$   $X_i$  (%) вычислить методом нормализации площадей пиков всех углеводородов на хроматограмме пробы нефти по формуле (8):

$$X_i = \frac{S_i * K_{\text{масс.}i \text{ отн.}} * 100}{\sum(S_i * K_{\text{масс.}i \text{ отн.}})}, \quad (8)$$

где  $S_i$  – площадь пика  $i$ -й компоненты, рассчитанная по хроматограмме без внутреннего стандарта (рис.1), единицы счета;

Полученные значения массовых долей корректируют для учета массовой доли нелетучего остатка  $\omega$  (%) по формуле (9):

$$\omega = \frac{X_i (100 - \text{RES})}{100} \quad (9)$$

Полученные результаты представляются в виде таблицы 4.

Таблица 4

Образец для заполнения рассчитанных значений массовой ( $\omega$ ) и мольной доли ( $\varphi$ ) компонентов нефти

Компонента	<sup>(A)</sup> Mг, г/моль	$S_i$ , ед. счета	<sup>(B)</sup> $S_{i\text{-ст}}$ , ед. счета	$K_{\text{масс.}i \text{ отн.}}$	$X_i$ , %	$\omega$ , %	$S_i * K_{\text{масс.}i \text{ отн.}}$	<sup>(C)</sup> $v$ , моль	<sup>(D)</sup> $\varphi$ , %
$C_1$	-	-	-	-	-	-	-	-	-
...									
<sup>(E)</sup> $C_{36+}$									

<sup>(A)</sup> Mг – молярную массу компоненты нефти взять из литературных данных [3];

<sup>(B)</sup>  $S_{i\text{-ст}}$  – площадь пика компоненты нефти, рассчитанная по хроматограмме нефти с внутренним стандартом, единицы счета;

<sup>(C)</sup>  $v$  – количество вещества компоненты нефти с учетом содержания нелетучего остатка, моль;

<sup>(D)</sup>  $\varphi$  – мольная доля компоненты нефти с учетом содержания нелетучего остатка, %.

(Е) – молярную массу тяжелого остатка  $M_{r_{C_{36+}}}$  рассчитать из формулы  $M_{r_{C_{36+}}} = \frac{\omega_{C_{36+}} * M_{r_H}}{\varphi_{C_{36+}}}$ , где  $\omega_{C_{36+}}$  – массовая доля  $C_{36+}$ ,  $M_{r_H}$  – молярная масса нефти,  $\varphi_{C_{36+}}$  – мольная доля  $C_{36+}$ . Молярную массу нефти  $M_{r_H}$  определить экспериментально криоскопическим методом.

По данным таблицы 4 построить молекулярно-массовое распределение компоненты нефти в виде гистограммы (ось ординат – мольная доля, ось абсцисс – компонента).

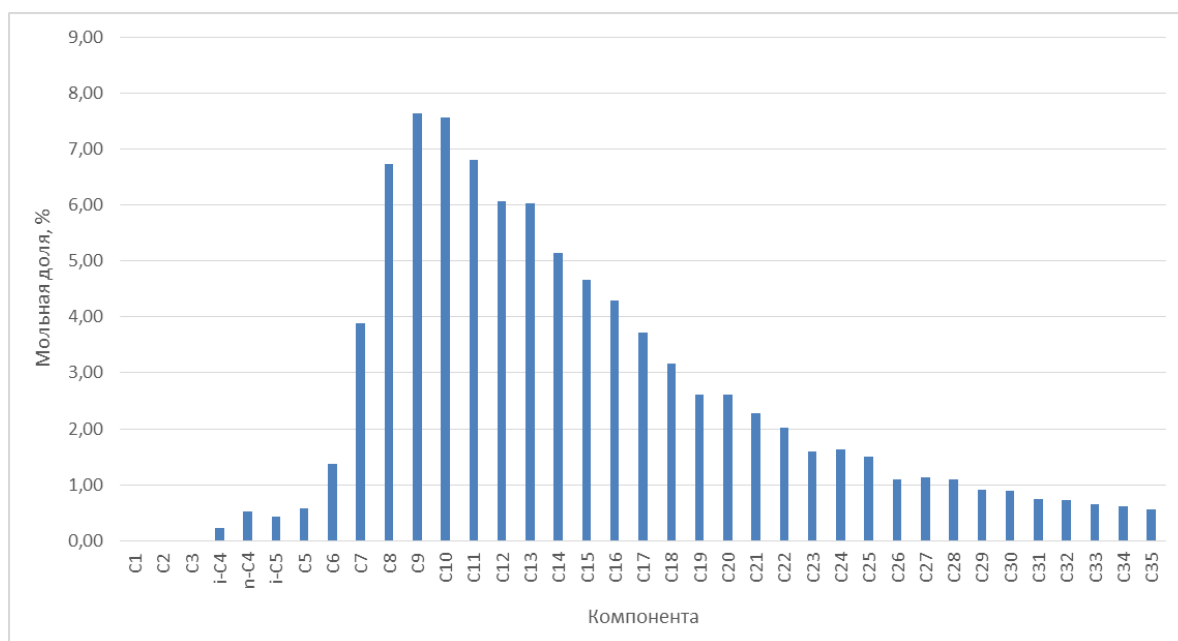


Рис. 3. Образец молекулярно-массового распределения компонентов нефти.



## Практическая часть

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

Руководитель выдает задание каждой сформированной группе, с которой будет выполнен хроматографический анализ пробы нефти. Оформление результатов компонентного состава нефти  $C_{36+}$  предоставляется в виде отчёта.

Таблица 5

### Итоговый протокол

Компоненты	Молярная масса, г/моль	% масс.	% мол.
Метан	16,043	0,003	0,044
Этан	30,07	0,008	0,063
Пропан	44,097	0,098	0,522
Изо-Бутан	58,123	0,063	0,255
Н-Бутан	58,123	0,324	1,310
Изо-Пентан	72,15	0,315	1,026
Н-Пентан	72,15	0,575	1,873
Гексаны (C6)	84	1,372	3,838
Гептаны (C7)	96	2,856	6,991
Октаны (C8)	107	3,597	7,900
Нонаны (C9)	121	3,555	6,904
Деканы (C10)	134	3,448	6,047
Ундеканы (C11)	147	3,368	5,384
Додеканы (C12)	161	3,304	4,823
Тридеканы (C13)	175	3,267	4,387
Тетрадеканы (C14)	190	3,207	3,967
Пентадеканы (C15)	206	3,146	3,589
Гексадеканы (C16)	222	3,037	3,215
Гептадеканы (C17)	237	3,004	2,979
Октадеканы (C18)	251	2,88	2,696
Нонадеканы (C19)	263	2,757	2,463
Эйкозаны (C20)	275	2,691	2,300
Генэйкозаны (C21)	291	2,563	2,070
Докозаны (C22)	305	2,492	1,920
Трикозаны (C23)	318	2,353	1,739
Тетракозаны (C24)	331	2,224	1,579
Пентакозаны (C25)	345	2,103	1,432
Гексакозаны (C26)	359	2,019	1,322

Гептакозаны (С27)	374	1,945	1,222
Октакозаны (С28)	388	1,87	1,133
Нонакозаны (С29)	402	1,775	1,038
Триаконтаны (С30)	416	1,691	0,955
Гентриаконтаны (С31)	430	1,586	0,867
Дотриаконтаны (С32)	444	1,461	0,773
Тритриаконтаны (С33)	458	1,396	0,716
Тетратриаконтаны (С34)	472	1,298	0,646
Пентатриаконтаны (С35)	486	1,176	0,569
Гексатриаконтаны (С36+)	626	25,173	9,443
Всего		100,000	100,000
С5+		99,504	97,806
С6+		98,614	94,907
С7+		97,242	91,069
Молярная масса нефти			235

## Контрольные вопросы

- 1) Газовая хроматография – это?
- 2) Хроматограмма – это?
- 3) Пик хроматографический – это?
- 4) Площадь пика – это?
- 5) Ширина пика – это?
- 6) Скорректированная площадь хроматограммы пробы – это?
- 7) Метод внутреннего стандарта – это?
- 8) Нелетучий остаток – это?
- 9) Теоретическая общая площадь хроматограммы – это?
- 10) Неподвижная жидкая фаза – это?
- 11) Пламенно-ионизационный детектор – это?
- 12) Как определить массовую долю внутреннего стандарта  $X_{ст}$ ?
- 13) Методология проведения хроматографического анализа?
- 14) Условия проведения измерений?
- 15) Как приготовить градуировочную смесь?
- 16) Как подготовить пробу нефти с внутренним стандартом и без?
- 17) Как вычислить теоретическую общую площадь  $S_T$  хроматограммы пробы нефти?
- 18) Как вычислить массовую долю нелетучего остатка RES?

## 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) Katz D. L. et al. Predicting phase behavior of condensate/crude-oil systems using methane interaction coefficients //Journal of Petroleum Technology. – 1978. – Т. 30. – №. 11. – С. 1,649-1,655.
- 4) ГОСТ Р 54291-2010. Нефть сырая. Газохроматографический метод определения распределения компонентов по диапазону температур кипения. – Москва: Изд-во стандартиформ, 2010. – 20 с.