МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 31371.1— 2008 (ИСО 6974-1:2000)

Газ природный

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ОЦЕНКОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ

Часть 1

РУКОВОДСТВО ПО ПРОВЕДЕНИЮ АНАЛИЗА

ISO 6974-1:2000
Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography — Part 1: Guidelines for tailored analysis (MOD)

Издание официальное

БЗ 9—2007/297



Москва
Стандартинформ
2009

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—97 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Порядок разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Открытым акционерным обществом «Газпром» и Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева» (ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева») на основе собственного аутентичного перевода стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 33 от 6 июня 2008 г.)

За принятие стандарта проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызстан	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Российская Федерация	RU	Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Туркменистан	TM	Главгосслужба «Туркменстандартлары»
Узбекистан	UZ	Узстандарт
Украина	UA	Госпотребстандарт Украины

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ИСО 6974-1:2000 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 1. Руководство по проведению анализа» (ISO 6974-1:2000 «Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography — Part 1: Guidelines for tailored analysis»). При этом дополнительные положения, включенные в текст стандарта для учета потребностей национальной экономики страны и/или особенностей межгосударственной стандартизации, выделены курсивом

5 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 3 декабря 2008 г. № 340-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 31371.1—2008 (ИСО 6974-1:2000) введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2010 г.

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта публикуется в указателе «Национальные стандарты».

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в указателе «Национальные стандарты», а текст изменений — в информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована в информационном указателе «Национальные стандарты»

© Стандартинформ, 2009

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 2
3 Термины и определения . . . 2
4 Обозначения . . . 4
5 Принципы анализа . . . 4
6 Материалы . . . 5
7 Аппаратура . . . 5
8 Требования к методам анализа . . . 5
9 Отбор проб . . . 5
10 Методика анализа . . . 6
11 Проведение анализа и обработка результатов измерений . . . 7
12 Контрольная карта . . . 8
13 Неопределенность молярной доли для нормализованных компонентов . . . 8
14 Протокол анализа . . . 8
Приложение А (справочное) Сравнительные характеристики типичных методов анализа, приведенные в ГОСТ 31371.3 — ГОСТ 31371.6 . . . 10
Приложение В (справочное) Применение контрольных карт . . . 11
Приложение С (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам . . . 13
Библиография . . . 14

Введение

Комплекс межгосударственных стандартов ГОСТ 31371.1—2008 (ИСО 6974-1:2000) — ГОСТ 31371.6—2008 (ИСО 6974-6:2002) и ГОСТ 31371.7—2008 под общим наименованием «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности» (далее — комплекс стандартов) состоит из следующих частей:

- Часть 1. Руководство по проведению анализа;
- Часть 2. Характеристики измерительной системы и статистические оценки данных;
- Часть 3. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов до C_8 с использованием двух насадочных колонок;
- Часть 4. Определение азота, диоксида углерода и углеводородов C_1 — C_5 и C_{6+} в лаборатории и с помощью встроенной измерительной системы с использованием двух колонок;
- Часть 5. Определение азота, диоксида углерода и углеводородов C_1 — C_5 и C_{6+} в лаборатории и при непрерывном контроле с использованием трех колонок;
- Часть 6. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов C_1 — C_8 с использованием трех капиллярных колонок;
- Часть 7. Методика выполнения измерений молярной доли компонентов.

Комплекс стандартов распространяется на измерения молярной доли компонентов природного газа хроматографическим методом с оценкой неопределенности результатов измерений.

Части 1 — 6 являются модифицированными по отношению к соответствующим международным стандартам ИСО 6974-1 — ИСО 6974-6.

В части 7 приведена методика выполнения измерений молярной доли компонентов природного газа, адаптирующая положения международных стандартов ИСО 6974-1 — ИСО 6974-6 с учетом потребностей национальной экономики стран СНГ и особенностей межгосударственной стандартизации.

Настоящий стандарт представляет собой руководство по проведению анализа природного газа с целью определения значений молярных долей основных компонентов.

Весь комплекс стандартов описывает методы анализа природного газа с оценкой неопределенности. Этот подход можно использовать для вычисления теплоты сгорания и других аддитивных физических свойств газа с оценкой неопределенности.

Часть 2 описывает определение характеристик измерительных систем и статистический подход к обработке данных с целью получения оценки неопределенностей значений молярной доли компонентов.

Часть 3 и последующие части описывают различные методы анализа, которые можно применять только вместе с частями 1 и 2.

Части 1 и 2 представляют основную часть комплекса стандартов. Выбранный метод, описанный в части 3 или в других частях настоящего стандарта или взятый из любого другого источника, должен соответствовать частям 1 и 2.

В приложении А приведено сравнение характеристик типичных методов анализа, описанных в части 3 и последующих частях.

Все части разработаны для измерений содержания H_2, He, O_2, N_2, CO_2, отдельных углеводородов и/или общего числа углеводородов, например выше C_5, определенных как C_{6+}. Они неприменимы к другим второстепенным компонентам, когда их вклад в физические свойства незначителен или может считаться постоянным. Среди них есть компоненты потенциально природного происхождения, такие как Ar, H_2O и соединения серы, и компоненты, появляющиеся в результате обработки газа, такие как метанол, гликоли и амины.

Описанный метод позволяет обнаружить и измерить содержание попавшего в пробу воздуха в случае точечного отбора проб и лабораторного анализа, но не является обязательным для поточного метода анализа.

Хотя анализ сам по себе относительно прост, с его помощью можно получить результат с высокой точностью при условии, что он выполняется по тщательно разработанной методике. Она включает краткое описание этапов проведения анализа, задание рабочих параметров и установление аналитической процедуры. Однако на практике при разработке метода, удовлетворяющего требованиям конкретного применения, устанавливают ограниченное число этапов. После этого необходимый объем работы и необходимые вычисления будут соответственно уменьшены.

В настоящем стандарте описаны все важные этапы подготовки к анализу.

Предполагая, что совокупность результатов анализа подчиняется нормальному распределению, с помощью контрольных карт можно получить информацию о том, удовлетворительно ли работают изме-

рительная система и применяемый метод. По этой причине применение контрольных карт описывается в приложении В настоящего стандарта.

Все части можно использовать в каждодневной практике лаборатории и для потоковых измерений, они охватывают следующие вопросы и варианты их решения:

- прямолинейные или полиномиальные градуировочные зависимости;
- градуировку по одной точке или многоуровневую градуировку;
- изменение порядка выхода компонентов с помощью обратной продувки для сброса, изменение порядка выхода компонентов с помощью обратной продувки для измерения или прямое элюирование всех компонентов;
- абсолютную градуировку или с помощью относительных коэффициентов чувствительности;
- применение детектора по теплопроводности — ДТП (катарометра), а в некоторых случаях дополнительно возможно применение пламенно-ионизационного детектора (ПИД).

При разработке методики выполнения измерений следует выбрать конкретный вариант из предложенного набора. Следует оценить последствия выбранной комбинации. Процедура такой оценки описывается в настоящем стандарте. Если при оценке полученные характеристики оказались хуже требуемых, можно выбрать другую комбинацию, в таком случае следует полностью повторить процедуру оценки.

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

Газ природный

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ОЦЕНКОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ

Часть 1

РУКОВОДСТВО ПО ПРОВЕДЕНИЮ АНАЛИЗА

Natural gas. Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography method.
Part 1. Guidelines for tailored analysis

Дата введения — 2010—01—01

1 Область применения

В настоящем стандарте приведены руководящие указания по количественному анализу компонентов природного газа, диапазоны молярной доли которых приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Диапазоны молярной доли компонентов, на которые распространяется настоящий стандарт

Компонент	Диапазон молярной доли, %
Водород	0,001—0,5
Гелий	0,001—0,5
Кислород	0,001—5
Азот	0,001—60
Диоксид углерода	0,001—35
Метан	40—100
Этан	0,02—15
Пропан	0,001—25
Бутаны	0,0001—5
Пентаны	0,0001—1
Гексаны и более тяжелые углеводороды	0,0001—0,5

Конкретные методы, описанные в ГОСТ 31371.3 — ГОСТ 31371.7, могут иметь более узкие диапазоны значений молярной доли компонентов природного газа, чем приведенные в таблице 1, но во всех случаях они должны находиться в этой области.

Настоящий стандарт следует применять как руководство для создания рабочих процедур в соответствии с ГОСТ 8.010 для конкретных измерительных задач с учетом норм точности, приведенных в ГОСТ 31371.7.

Примечание — Дополнительное положение направлено на обеспечение разработки нормативных документов по анализу компонентного состава природного газа в конкретных условиях применения, значительно отличающихся от условий, установленных в комплексе стандартов, и с учетом современного парка приборов.

Издание официальное

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 8.010—99[1)] Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. Основные положения

ГОСТ 8.578—2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах

ГОСТ 31370—2008 (ИСО 10715:1997, MOD) Газ природный. Руководство по отбору проб

ГОСТ 31371.2—2008 (ИСО 6974-2:2001, MOD) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 2. Характеристики измерительной системы и статистические оценки данных

ГОСТ 31371.3—2008 (ИСО 6974-3:2000, MOD) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 3. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов до C_8 с использованием двух насадочных колонок

ГОСТ 31371.4—2008 (ИСО 6974-4:2000, MOD) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 4. Определение азота, диоксида углерода и углеводородов C_1 — C_5 и C_{6+} в лаборатории и с помощью встроенной измерительной системы с использованием двух колонок

ГОСТ 31371.5—2008 (ИСО 6974-5:2000, MOD) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 5. Определение азота, диоксида углерода и углеводородов C_1 — C_5 и C_{6+} в лаборатории и при непрерывном контроле с использованием трех колонок

ГОСТ 31371.6—2008 (ИСО 6974-6:2002, MOD) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 6. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов C_1 — C_8 с использованием трех капиллярных колонок

ГОСТ 31371.7—2008 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика выполнения измерений молярной доли компонентов

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по указателю «Национальные стандарты», составленному по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **отклик** (response): Выходной сигнал измерительной системы для компонента в виде площади или высоты пика хроматограммы, выраженный в единицах счета.

3.2 **сравнительный компонент** (reference component): Компонент, присутствующий в рабочем эталоне — в рабочей эталонной газовой смеси (ГСО, 3.9), который используют для градуировки хроматографа на другие похожие компоненты в пробе, которые сами не присутствуют в рабочей эталонной газовой смеси.

Примечание — Например, если ГСО содержит углеводороды вплоть до *н*-бутана, но не пентаны или более тяжелые углеводороды, то тогда *н*-бутан, содержащийся в ГСО, можно использовать как сравнительный компонент для количественного определения пентанов и более тяжелых компонентов в пробе. Как правило, градуировочная функция, построенная по сравнительному компоненту, будет описываться полиномом первого порядка с нулевым свободным членом, т.е. будет представлять прямую линию, проходящую через начало координат.

3.3 **относительный коэффициент чувствительности K_j** (relative response factor): Отношение молярной доли *j*-го компонента к молярной доле сравнительного компонента, при котором отклики детектора одинаковы.

[1)] *На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 8.563—96 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений».*

3.3.1 **относительный коэффициент чувствительности пламенно-ионизационного детектора (ПИД)** [relative response factor for flame ionisation detector (FID)]: Коэффициент, который вычисляется как отношение числа атомов углерода сравнительного компонента к числу атомов углерода компонента пробы[1)].

Примечание — Значения относительных коэффициентов чувствительности приведены в ГОСТ 31371.2.

3.3.2 **относительный коэффициент чувствительности детектора по теплопроводности (ДТП)** [relative response factor for thermal conductivity detector (TCD)]: Коэффициент, который определяется с помощью эталонов сравнения — газовых смесей, как описано в ГОСТ 31371.2.

3.4 **прочие компоненты** (other components): Компоненты газовой пробы, которые не определяются посредством анализа в соответствии с ГОСТ 31371.2 — ГОСТ 31371.7 и/или которые могут рассматриваться как присутствующие при неизменном содержании.

Примечание — Молярная доля этих компонентов, за исключением метанола и соединений серы, может определяться путем расширенного анализа в соответствии с [1].

3.5 **группа компонентов** (group of components): Компоненты, молярная доля которых так мала, что измерение их содержания по отдельности может быть достаточно трудоемким, и которые измеряются как группа[2)].

Примечание — Содержание группы компонентов можно оценить с помощью специальных хроматографических методик, таких как обратная продувка, или с помощью специальных приемов обработки данных, таких как интегрирование последовательности компонентов, таким образом, как если бы они были одним компонентом.

3.6 **точность** (accuracy): Близость результата измерения к истинному значению измеряемой величины.

Примечание — Термин «точность», когда он применен к совокупности результатов измерений, означает сочетание случайных составляющих и общей систематической погрешности или смещения результата.

3.7 **неопределенность** (uncertainty): Оценка, приписанная результату измерения, которая характеризует диапазон значений, внутри которого, как можно ожидать, лежит истинное значение.

Примечание — В общем случае неопределенность измерений включает много составляющих. Некоторые из них могут быть оценены из статистического распределения результатов ряда измерений и охарактеризованы стандартным отклонением (среднеквадратическим отклонением — СКО). Оценки других составляющих могут основываться только на предыдущем опыте или другой информации.

3.8 **аттестованные эталонные газовые смеси (ЭС)[3)]** [(certified-reference gas mixtures (CRM)]: Смеси, которые используют для определения градуировочной характеристики измерительной системы.

Примечание — Аттестованные эталонные газовые смеси можно приготовить гравиметрически в соответствии с [2] или аттестовать и подтвердить посредством сравнения с первичными эталонными газовыми смесями близкого состава в соответствии с [3] (см. [4]).

3.9 **рабочие эталонные газовые смеси (ГСО)[4)]** [working-reference gas mixtures (WRM)]: Смеси, которые используют как рабочие эталоны для периодической градуировки системы измерений.

Примечание — Рабочие эталонные газовые смеси можно приготовить гравиметрически в соответствии с [2] или аттестовать и подтвердить посредством сличения с ЭС близкого состава в соответствии с [3].

[1)] Использование относительных коэффициентов чувствительности вносит существенный вклад в суммарную неопределенность результата измерений молярной доли компонента и может быть рекомендовано только при оценочных определениях уровня содержания компонента при разработке методики измерений.

[2)] *На практике принято объединение групп С6+, С7+, С8+, что отражено в ГОСТ 31371.7 комплекса стандартов .*

[3)] *В качестве аттестованных эталонных газовых смесей в соответствии с ГОСТ 8.578 должны использоваться эталоны сравнения (ЭС).*

[4)] *В качестве рабочих эталонных газовых смесей в соответствии с ГОСТ 8.578 должны использоваться государственные стандартные образцы состава (ГСО). В качестве ГСО применяют государственные стандартные образцы — имитаторы природного газа (ГСО-ИПГ) или государственные стандартные образцы на основе природного газа магистрального (ГСО-ПГМ).*

3.10 **прямое измерение** (direct measurement): Измерение, посредством которого отдельные компоненты и/или группы компонентов определяются путем сравнения с идентичными компонентами в рабочей эталонной газовой смеси (ГСО).

3.11 **косвенное измерение** (indirect measurement): Измерение, при котором отдельные компоненты и/или группы компонентов, которые сами не присутствуют в рабочей эталонной газовой смеси, определяются, используя относительные коэффициенты чувствительности по отношению к компоненту в ГСО.

3.12 **сходимость** (repeatability): Значение, ниже которого, как можно ожидать, с заданной доверительной вероятностью находится абсолютная разность между результатами двух одиночных измерений, полученных с помощью одного и того же метода на идентичном измеряемом материале, одним и тем же оператором, использующим одну и ту же аппаратуру, в одной и той же лаборатории, за короткий промежуток времени (условия сходимости); при отсутствии других указаний доверительная вероятность составляет 95 %.

3.13 **контрольный газ** (control gas): Газовая смесь известного состава в баллоне под давлением, содержащая все компоненты, присутствующие в ГСО.

Примечание 1 — Контрольный газ может быть либо газовой пробой с составом, определенным в соответствии с [3], либо многокомпонентной газовой смесью, приготовленной в соответствии с [2]. Контрольный газ используют для вычисления среднего значения (μ) и стандартного отклонения (σ) значений молярной доли компонентов, полученных при подготовке соответствующих контрольных карт.

Примечание 2 — При потоковом анализе в качестве контрольного газа можно использовать ГСО.

3.14 **рабочий диапазон** (working range): Ограниченный пределами, приведенными в таблице 1, диапазон измерений молярной доли, который является характеристикой конкретной методики выполнения измерений.

4 Обозначения

4.1 Символы

a_j, b_j, c_j, d_j — полиномиальные постоянные j-го компонента;

K_j — относительный коэффициент чувствительности j-го компонента;

R — отклик, выраженный в единицах счета;

x — нормализованное значение молярной доли;

x^* — ненормализованное значение молярной доли.

4.2 Нижние индексы

c — загрязнение пробы воздухом;

j — j-й компонент;

mc — основные компоненты, анализируемые методом прямых измерений;

oc — компоненты, которые не анализируются и/или могут рассматриваться как присутствующие при постоянном содержании;

rcwrm — сравнительный компонент рабочей эталонной газовой смеси;

rrf — компоненты или группы компонентов, анализируемые методом косвенных измерений;

s — проба;

wrm — рабочая эталонная газовая смесь (ГСО).

5 Принципы анализа

Все значимые компоненты или группы компонентов, подлежащие определению в газовой пробе, физически разделяются методом газовой хроматографии, и их молярная доля измеряется посредством сличения с данными градуировки, полученными при тех же условиях. Поэтому градуировочный(е) газ(ы) и газовую пробу следует анализировать с помощью той же самой системы измерений и при тех же условиях. Значения молярной доли прочих (неанализируемых) компонентов, которые влияют на точность метода, должны быть известны.

После определения диапазонов значений молярной доли всех компонентов в реальных пробах необходимо их оценить и определить, какие компоненты следует принимать во внимание при анализе:

- компоненты или группы компонентов, которые подлежат анализу с помощью метода прямых измерений по отношению к идентичным компонентам или их группам в ГСО (x_{mc});

- компоненты или группы компонентов, которые подлежат анализу с помощью метода косвенных измерений по отношению к другому сравнительному компоненту в ГСО (x_{nt});

- прочие компоненты, которые не подлежат измерению, и можно считать, что их молярная доля постоянна (x_{oc}).

Сумма значений молярной доли компонентов, измеренных методами прямых и косвенных измерений, а также всех прочих компонентов равняется 1:

$$x_{mc} + x_{nt} + x_{oc} = 1.$$

6 Материалы

6.1 Аттестованные эталонные газовые смеси (ЭС), состоящие из компонентов, значения молярной доли которых охватывают диапазон измерений (10.2.1, этап 1), которые используются для определения градуировочной характеристики измерительной системы.

В зависимости от диапазона измерений и требуемой точности может потребоваться более одного ЭС.

Диапазон измерений необязательно должен охватывать весь диапазон измерений, приведенный в настоящем стандарте.

6.2 Рабочая эталонная газовая смесь (ГСО), состоящая из компонентов, значения молярной доли которых соответствуют диапазону измерений, установленному в конкретной методике выполнения измерений.

7 Аппаратура

7.1 Измерительная система, состоящая из блока ввода и передачи пробы, блока разделения, блока детектирования и системы обработки данных.

В ГОСТ 31371.3 — ГОСТ 31371.7 приведены различные конфигурации лабораторных и потоковых измерительных систем, которые соответствуют поставленной задаче.

Примечание — В приложении А приведены сравнительные характеристики методов анализа, описанных в ГОСТ 31371.3 — ГОСТ 31371.6.

8 Требования к методам анализа

Для получения результата анализа газовой пробы с заданным уровнем неопределенности метод анализа должен удовлетворять следующим требованиям:

- подлежащий анализу газ не должен содержать углеводородный конденсат, воду или технологические жидкости, такие как метанол и гликоли;

- описанный метод не предназначен для газов, находящихся под давлением, при котором возможно появление жидкой фазы тяжелых углеводородов;

- диапазон измерений не должен выходить за пределы диапазона, приведенного в таблице 1;

- все компоненты или группы компонентов в анализируемой газовой пробе, ожидаемое значение молярной доли которых превышает 0,1 %, подлежат измерению;

- все компоненты, для которых верхний предел установленного диапазона измерений молярной доли меньше 1 %, можно анализировать с помощью метода косвенных измерений в качестве альтернативы методу прямых измерений. В ГСО должен присутствовать сравнительный компонент. Градуировочные функции отклика для сравнительного компонента и компонентов пробы, которые измеряются по отношению к нему, должны быть линейными и проходить через начало координат, т.е. быть полиномом первого порядка с нулевым свободным членом. Методика определения градуировочной функции отклика приведена в ГОСТ 31371.2.

9 Отбор проб

Отбор представительной пробы проводят таким образом, чтобы она соответствовала составу газа в газопроводе во время отбора пробы. Отбор пробы и ее передача должны выполняться в соответствии с ГОСТ 31370.

10 Методика анализа

10.1 Общие положения

Методика анализа состоит из 12 последовательных этапов. Однако выполняют все 12 этапов обычно только в особых случаях, например при установке новых измерительных систем. Некоторые этапы можно исключить, если было доказано, что их исключение не влияет на результат измерения.

10.2 Последовательность этапов

10.2.1 Этап 1 — Диапазон измерений

Диапазон измерений можно определить на основе анализа накопленных ранее данных, если они имеются. Такой анализ должен базироваться на имеющемся опыте.

Диапазон измерений также можно определить с помощью выполнения расширенного анализа нескольких представительных газовых проб в соответствии с [1]. При определении диапазона измерений следует учитывать возможные изменения в составе анализируемого газа.

10.2.2 Этап 2 — Схема проведения анализа

Определяют основные вопросы, которые должны быть поставлены и решены:

- какие компоненты следует определять методом прямых измерений;
- какие компоненты следует определять методом косвенных измерений;
- какие компоненты следует определять в виде групп;
- какие компоненты не следует определять;
- необходимость проведения обратной продувки;
- какие компоненты являются мешающими.

10.2.3 Этап 3 — Оборудование и условия проведения измерений

Выбирают необходимое оборудование и определяют условия проведения измерений.

Типовые примеры приведены в ГОСТ 31371.3 — ГОСТ 31371.6.

10.2.4 Этап 4 — Градуировочные характеристики

Систему измерений градуируют с помощью ЭС и строят градуировочную характеристику для каждого компонента в ГОСТ 31371.2.

Установленные градуировочные характеристики используют для измерений содержания главных компонентов прямым методом. Константы установленных градуировочных характеристик и их вариации определяют в соответствии с ГОСТ 31371.2.

Определяют состав необходимых ГСО.

10.2.5 Этап 5 — Стабильность измерительной системы

Определяют период времени, в течение которого градуировочная характеристика измерительной системы не выходит за установленные пределы. Период времени между последовательными градуировками может быть изменен (дополнительную информацию — см. в [5]).

Контрольный газ следует подавать следующим образом:

- продувают кран отбора пробы контрольным газом или ГСО, при этом объем продуваемого газа должен быть равен не менее чем 20-кратному объему дозирующих петель крана и подводящих трубок;
- прекращают продувку для того, чтобы газ достиг температуры крана-дозатора и давления окружающей атмосферы;
- подают газ на вход измерительной системы.

10.2.6 Этап 6 — Относительные коэффициенты чувствительности

При необходимости находят относительные коэффициенты чувствительности для тех соединений, которые подлежат определению методом косвенных измерений. Если группа компонентов, например C_{6+}, определяется методом косвенных измерений, следует использовать расширенный анализ типичной пробы в соответствии с [1], чтобы получить количественную оценку общего содержания C_{6+}, а также сравнительного компонента, например C_3 или $н$-C_4. Последующее сравнение площади пика хроматограммы сравнительного компонента и определенного по методике выполнения измерений отклика группы компонентов дает возможность вычислить относительный коэффициент чувствительности.

Относительный коэффициент чувствительности можно определить в соответствии с ГОСТ 31371.2.

Примечание — Предполагая, что большую часть доли C_{6+} можно приписать гексанам и бензолу, относительный коэффициент чувствительности C_6 можно принять для доли C_{6+}.

10.2.7 Этап 7 — Оценка доли других компонентов

На основе анализа накопленных ранее данных или расширенных анализов можно получить информацию о неанализируемых компонентах, используя настоящий стандарт.

Метод вычисления — см. в 11.2.3.

Примечание — Состав неанализируемых компонентов зависит от типа используемого процесса переработки газа и его продолжительности.

10.2.8 Этап 8 — Градуировка

Периодическую градуировку выполняют с помощью ГСО, которые выбирают в соответствии с 10.2.4.

10.2.9 Этап 9 — Ввод пробы

Ввод пробы выполняют в соответствии с 11.1.

10.2.10 Этап 10 — Вычисление молярной доли компонентов пробы

На основе результатов определения молярной доли компонентов методами прямых и косвенных измерений вычисляют ненормализованный состав пробы. Вычисления выполняют в соответствии с 11.2.

10.2.11 Этап 11 — Нормализация

Поскольку оценивается содержание компонентов, необходимо выполнить нормализацию в соответствии с 11.3.

10.2.12 Этап 12 — Вычисление неопределенности нормализованного состава

Оценку неопределенности нормализованного состава выполняют в соответствии с ГОСТ 31371.2.

11 Проведение анализа и обработка результатов измерений

11.1 Ввод пробы

Продувают кран отбора пробы анализируемым газом, при этом объем продуваемого газа должен быть равен не менее чем 20-кратному объему дозирующих петель крана и подводящих трубок.

Прекращают продувку для того, чтобы газ достиг температуры крана и давления окружающей среды. Подают газовую пробу на вход измерительной системы.

Вычисляют состав газовой пробы в соответствии с 11.2.

Примечание — Анализ пробы газа можно выполнять в соответствии с ГОСТ 31371.3 или ГОСТ 31371.4 — ГОСТ 31371.6.

11.2 Вычисление ненормализованных значений молярной доли

11.2.1 Компоненты, содержание которых определено методом прямых измерений

Ненормализованное значение молярной доли $x^*_{j,s}$ j-го компонента в пробе вычисляют, исходя из откликов прибора на этот компонент в пробе и ГСО, а также известного значения молярной доли этого компонента в ГСО по формуле

$$x^*_{j,s} = \frac{a_j R^3_{j,s} + b_j R^2_{j,s} + c_j R_{j,s} + d_j}{a_j R^3_{j,wrm} + b_j R^2_{j,wrm} + c_j R_{j,wrm} + d_j} \cdot x_{j,wrm}, \quad (1)$$

где a_j, b_j, c_j, d_j — полиномиальные коэффициенты j-го компонента (для определения этих констант — см. ГОСТ 31371.2);

$R_{j,s}$ — отклик прибора на j-й компонент в пробе;

$R_{j,wrm}$ — отклик прибора на j-й компонент в ГСО;

$x_{j,wrm}$ — известная молярная доля j-го компонента в ГСО.

Примечание — Чаще всего на практике достаточно проведение градуировки по одной точке. Тогда формулу (1) можно упростить, поскольку полиномиальные коэффициенты a, b и d считаются равными нулю.

11.2.2 Компоненты, содержание которых определено методом косвенных измерений

Ненормализованное значение молярной доли j-го компонента в пробе $x^*_{j,s}$, которое может быть измерено косвенным методом, используя относительный коэффициент чувствительности, вычисляют по формуле

$$x^*_{j\,s} = K_j \cdot \frac{R_{j\,s}}{R_{rcwrm}} \cdot x_{rcwrm}, \qquad (2)$$

где K_j — относительный коэффициент чувствительности детектора;

$R_{j\,s}$ — отклик прибора на j-й компонент в пробе;

R_{rcwrm} — отклик прибора на сравнительный компонент в ГСО;

x_{rcwrm} — известная молярная доля сравнительного компонента в ГСО.

11.2.3 Оценка прочих (неанализируемых) компонентов

Исходя из данных нескольких расширенных анализов или анализа накопленных ранее данных, можно оценить долю неанализируемых компонентов.

Посредством сравнения данных проведенного анализа и расширенного анализа типичной газовой пробы можно идентифицировать компоненты, которые отсутствуют в данных проведенного анализа. Различие в результатах анализов может происходить из-за хроматографических условий (например, из-за качества гелия, используемого в качестве газа-носителя) или ограничения анализируемого числа компонентов в пробе (например, применяемый метод ограничен определением углеводородов от C_1 до C_8 и не измеряет следы углеводородов C_9 и C_{10}).

Идентифицировав неанализируемый компонент, выполняют несколько повторных расширенных анализов типичной газовой пробы и записывают среднюю сумму этих компонентов как x_{oc}.

11.3 Нормализация[1)]

Вычисляют нормализованную молярную долю $x_{j\,s}$ j-го компонента в пробе по формуле (3).

Нормализацию выполняют следующим образом

$$x_{j\,s} = \frac{x^*_{j\,s}}{\sum_{j\,1}^{n} x^*_{j\,s}} \cdot (1 - x^*_{oc}), \qquad (3)$$

где $x^*_{j\,s}$ — ненормализованное значение молярной доли j-го компонента в пробе;

x^*_{oc} — ненормализованное значение молярной доли прочих (неанализируемых) компонентов в пробе.

12 Контрольная карта

Для определения качества работы системы используют контрольные карты. Применение контрольных карт описано в приложении В.

13 Неопределенность молярной доли для нормализованных компонентов

Вычисление оценки неопределенности значений молярной доли нормализованных компонентов приведено в ГОСТ 31371.2.

Неопределенность должна удовлетворять нормам, приведенным в ГОСТ 31371.7.

14 Протокол анализа[2)]

Протокол анализа должен включать следующую информацию:

a) ссылку на соответствующий стандарт и наименование использованного метода анализа;

b) идентификацию пробы, включающую:

- время/дату отбора пробы;
- точку отбора пробы (местоположение);
- идентификацию баллона (для точечного отбора пробы);

[1)] *В странах СНГ, как правило, молярная доля метана определяется без использования нормализации как разность 100 и суммы молярных долей всех остальных компонентов.*

[2)] Протокол анализа при проведении арбитражных измерений должен полностью соответствовать требованиям настоящего раздела. В рабочем протоколе пункты d, f и g могут отсутствовать.

c) состав пробы: значения молярной доли компонентов, выраженные в процентах, включающий:

- нормализованный состав пробы с перечислением компонентов, значение молярной доли которых не менее 0,01 %, результат определения молярной доли компонентов должен быть записан с числом значащих цифр, соответствующих паспорту на ГСО или значению погрешности, а также должен включать результат вычисления неопределенности и диапазон измерений (раздел 1);

d) любые следующие комментарии:

- любую идентификацию загрязнений пробы воздухом или другими газами и введенные поправки;
- любое отклонение от конкретной методики;
- любые проблемы, касающиеся пробы;

e) дату анализа, наименование лаборатории и подпись аналитика;

f) ссылку на отчет, содержащий самые последние данные по контролю стабильности и отклику для измерительной системы;

g) информацию о градуировке, включающую:

- прослеживаемость ЭС, использованных для градуировки;
- дату последней градуировки и ее периодичность;
- виды градуировочных зависимостей и число ЭС, использованных для вычисления этих зависимостей;
- ссылку на контрольные карты, использованные для валидации градуировочных зависимостей;
- состав ГСО, использованного(ых) для определения состава пробы.

Приложение А
(справочное)

Сравнительные характеристики типичных методов анализа, приведенные в ГОСТ 31371.3 — ГОСТ 31371.6

Таблица А.1

Измеряемые компоненты	ГОСТ Р 31371.3	ГОСТ Р 31371.4	ГОСТ Р 31371.5	ГОСТ Р 31371.6
Гелий	x			x
Водород	x			x
Кислород	x			x
Азот	x	x	x	x
Диоксид углерода	x	x	x	x
Метан	x	x	x	x
Этан	x	x	x	x
Пропан	x	x	x	x
Изобутан	x	x	x	x
н-Бутан	x	x	x	x
Неопентан	x	x	x	x
Изопентан	x	x	x	x
н-Пентан	x	x	x	x
Гексаны+		x	x	
Общие C_6	x			x
Общие C_7	x			x
Общие C_8	x			x
Хроматографические условия				
Число колонок	2	2	3	3
Температура колонки	a) От 35 °С до 200 °С при 15 °С/мин b) От 30 °С до 250 °С при 30 °С /мин	Изотермические	Изотермические	a) От 30 °С до 120 °С при 12 °С/мин b) От 35 °С до 240 °С при 8 °С/мин
Газ-носитель	a) Гелий b) Аргон	Гелий	Гелий	a) Аргон b) Азот
Детекторы	a) ДТП и ПИД b) ДТП	ДТП	ДТП	a) ДТП и ПИД b) ПИД
Переключение колонок	Нет	Да	Да	Да
Время анализа	a) 44 мин b) 24 мин	Не более 20 мин	7—12 мин	a) 43 мин b) 40 мин
Время цикла	60 мин	Не более 20 мин	7—12 мин	55 мин
Примечание — Указания a) и b) относятся к соответствующим частям аналитического метода.				

Приложение В
(справочное)

Применение контрольных карт

В.1 Контрольные карты

Контроль градуировочных характеристик может дать информацию о том, сохраняются ли в допустимых пределах метрологические характеристики измерительной системы и правильно ли проводится анализ. Однако градуировка предназначается для определения отклика прибора на компоненты, присутствующие в ГСО, и поэтому не пригодна для применения этих же самых данных для контроля правильности проведения анализа. Для этого требуется баллон с контрольным газом известного состава, который является типичным для анализируемого природного газа.

Контрольный газ анализируют с каждой партией проб. Его состав является неизменным, и, таким образом, результат его анализа можно использовать в качестве критерия того, что процедура проведения анализа стала хуже или произошел сдвиг градуировки, или произошло и то, и другое. Перед первым применением контрольный газ должен быть проанализирован в соответствии с применяемой методикой выполнения измерений; при этом число единичных измерений должно быть не менее 10[1)] для вычисления показателей прецизионности данных. Для каждого компонента контрольного газа вычисляют среднеарифметическое значение молярной доли и его стандартное отклонение. Полученные значения должны воспроизводиться при последующих анализах в пределах допускаемых отклонений.

Предполагая, что результаты анализа контрольного газа соответствуют нормальному распределению, 68,3 % любой совокупности повторных результатов должны попадать в область ± 1 СКО (среднеквадратическое отклонение) от среднего значения, 95,4 % должно попадать в область ± 2 СКО и 99,7 % должны попадать в область ± 3 СКО. Другими словами, если измерительная система ведет себя нормально, индивидуальный результат по контрольному газу может выйти за пределы области ± 3 СКО только в трех случаях из 1000. Это достаточно редкий случай, и появление такого результата можно рассматривать как изменение аналитической процедуры или градуировки, что требует принятия мер по устранению неисправностей; при этом считается, что контрольный газ стабилен и не является причиной ошибочных показаний.

Любой индивидуальный результат может выйти за пределы области ± 2 СКО в одном случае из двадцати. Такой результат следует рассматривать как предупреждение, не требующее корректирующих действий до тех пор, пока следующий результат не превысит этот предел.

В.2 Применение контрольных карт

Для каждого компонента контрольного газа создают контрольную карту, нанося на нее среднеарифметическое значение молярной доли компонента и линии, параллельные оси *x*, на расстояниях ± 2 СКО и ± 3 СКО от этого среднего значения по оси *y*. При каждом анализе контрольного газа полученный результат откладывают на графике, используя ось *x* как шкалу времени.

Если известно, что СКО для компонента может изменяться с изменением молярной доли и при этом диапазон изменения молярной доли может оказаться достаточно широким, чтобы эти изменения были значимыми, то может потребоваться создание двух контрольных карт для такого компонента, представляющих поведение системы для контрольных газов различных составов.

Нанесенные на контрольную карту значения молярной доли компонента контрольного газа при каждом анализе сравнивают с соответствующим средним значением и определяют положение нанесенной точки по отношению к линиям ± 2 СКО и ± 3 СКО. На рисунке В.1 приведен типичный пример для молярной доли азота порядка 2,5 %. Из рисунка видно, что рассеяние результатов около среднего значения относительно мало, и поэтому можно сделать вывод об удовлетворительном качестве проводимых измерений для этого компонента.

Если единичные результаты измерений выходят за пределы области ± 2 СКО чаще, чем один из двадцати раз, это может проявиться в виде систематической тенденции получения результатов измерений (слишком высоких или слишком низких), которые в результате могут пересечь верхний или нижний предупреждающий предел, либо появление результатов измерений (слишком высоких и слишком низких) носит случайный характер (при условии, что оба предупреждающих предела пересекаются редко).

На рисунке В.2 показана контрольная карта для диоксида углерода. Видно, что результаты за первые несколько дней остаются близкими к среднему значению, но затем появляется явная тенденция к их снижению (дрейф). Хотя предел минус 3 СКО не был перейден, можно предположить, что постепенно появляется некоторая систематическая погрешность, что приводит к недооценке содержания диоксида углерода.

[1)] 10 анализов делаются последовательно в условиях сходимости. Частота контроля указывается в конкретной методике измерений.

Рисунок В.3 иллюстрирует появление повышенной случайной погрешности при измерении содержания этана. Результаты, полученные с 5-го по 8-й день, кажутся нормальными, но в период с 9-го по 13-й день появляются гораздо бо́льшие, но не систематические вариации. И снова ни один результат не выходит за пределы области ± 3 СКО, но явно требуется определенное внимание к выполнению аналитических процедур.

Первоначально, до составления контрольной карты, установленные предельные значения были оценены на основе обработки результатов, полученных в условиях сходимости. При использовании контрольной карты становится доступной наглядная информация, и разумно повторно оценить установленные пределы, например по результатам 25 или 50 измерений. Это предполагает, что все составляющие аналитической процедуры оставались стабильными. Результаты, которые явно указывают на некоторый промах, не следует использовать для пересмотра контрольных карт.

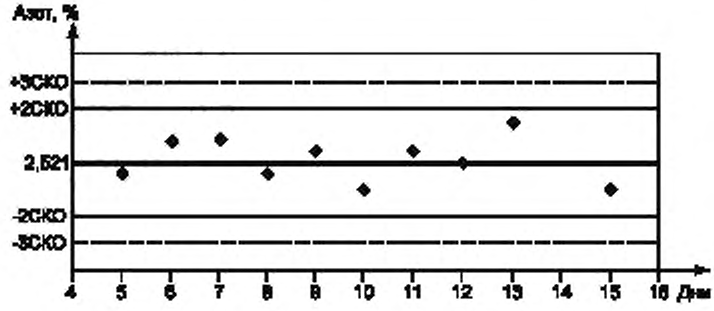


Рисунок В.1 — Контрольная карта. Типичный пример для азота

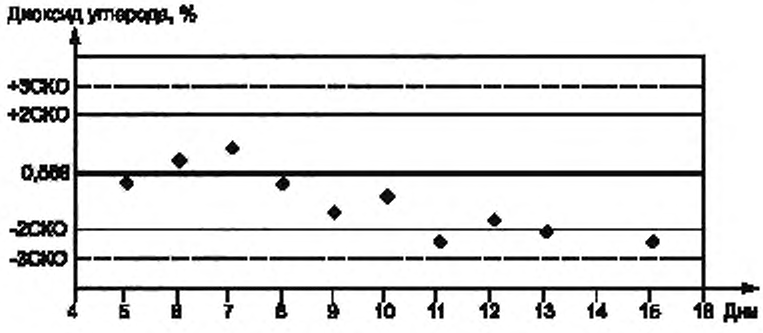


Рисунок В.2 — Контрольная карта. Типичный пример для диоксида углерода

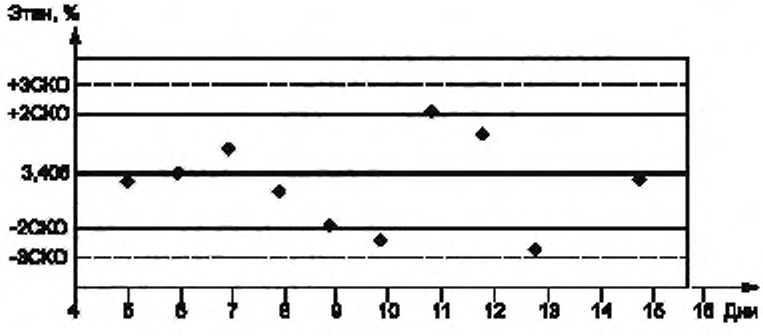


Рисунок В.3 — Контрольная карта. Типичный пример для этана

Приложение С
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам

Таблица С.1

Обозначение и наименование международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование межгосударственного стандарта
ИСО 6974-2:2001 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 2. Характеристики измерительной системы и статистические оценки данных»	MOD	ГОСТ 31371.2—2008 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 2. Характеристики измерительной системы и статистические оценки данных»
ИСО 6974-3:2000 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 3. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов до C_8 с использованием двух насадочных колонок»	MOD	ГОСТ 31371.3—2008 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 3. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов до C_8 с использованием двух насадочных колонок»
ИСО 6974-4:2000 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 4. Определение азота, диоксида углерода и углеводородов C_1 — C_5 и C_{6+} в лаборатории и с помощью встроенной измерительной системы с использованием двух колонок»	MOD	ГОСТ 31371.4—2008 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 4. Определение азота, диоксида углерода и углеводородов C_1 — C_5 и C_{6+} в лаборатории и с помощью встроенной измерительной системы с использованием двух колонок»
ИСО 6974-5:2000 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 5. Определение азота, диоксида углерода и углеводородов C_1 — C_5 и C_{6+} в лаборатории и при непрерывном контроле процесса с использованием трех колонок»	MOD	ГОСТ 31371.5—2008 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 5. Определение азота, диоксида углерода и углеводородов C_1 — C_5 и C_{6+} в лаборатории и при непрерывном контроле процесса с использованием трех колонок»
ИСО 6974-6:2002 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 6. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов C_1 — C_8 с использованием трех капиллярных колонок»	MOD	ГОСТ 31371.6—2008 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 6. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов C_1 — C_8 с использованием трех капиллярных колонок»
ИСО 6975:1997 «Газ природный. Расширенный анализ. Метод газовой хроматографии»	—	*
ИСО 10715:1997 «Газ природный. Руководство по отбору проб»	MOD	ГОСТ 31370—2008 «Газ природный. Руководство по отбору проб»

* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта. Перевод данного международного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

Библиография[1)]

[1]	ИСО 6975:1997	Газ природный. Расширенный анализ. Метод газовой хроматографии
	(ISO 6975:1997)	(Natural gas — Extended analysis — Gas-chromatographic method)
[2]	ИСО 6142:2001	Газовый анализ. Приготовление калибровочных газовых смесей. Гравиметрический метод
	(ISO 6142:2001)	(Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures — Gravimetric method)
[3]	ИСО 6143:2001	Газовый анализ. Определение состава калибровочных газовых смесей. Сравнительные методы
	(ISO 6143:2001)	(Gas analysis — Determination of the composition of calibration gas mixtures — Comparison methods)
[4]	ИСО 14111:1997	Газ природный — Руководящие указания по обеспечению прослеживаемости при анализах
	(ISO 14111:1997)	(Natural gas — Guidelines to traceability in analysis)
[5]	ИСО 10723:1995	Газ природный — Оценка рабочих характеристик аналитических систем для газопроводов в рабочем режиме
	(ISO 10723:1995)	(Natural gas — Performance evaluation for on-line analytical systems)

[1)] *Переводы данных международных стандартов находятся в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.*

УДК 662.767:658.562:006.354 МКС 75.060 Б19

Ключевые слова: природный газ, компонентный состав, хроматографический метод анализа, методика анализа, обработка и оформление результатов измерений

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Е.Д. Дульнева*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 27.02.2009. Подписано в печать 04.05.2009. Формат 60×84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная. Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 1,80. Тираж 323 экз. Зак. 292.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru