МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 31371.3— 2008 (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

ISO 6974-3:2000
Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography — Part 3: Determination of hydrogen, helium, oxigen, nitrogen, carbon dioxide and hydrocarbons up to C_8 using two packed columns (MOD)

Издание официальное

БЗ 9—2007/299

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 6974-3:2000 «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» (ISO 6974-3:2000 «Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography — Part 3: Determination of hydrogen, helium, oxigen, nitrogen, carbon dioxide and hydrocarbons up to C_8 using two packed columns»). При этом дополнительные положения, включенные в текст стандарта для учета потребностей национальной экономики 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 31371.3—2008 (ИСО 6974-3:2000) 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 Принцип анализа 2
4 Материалы 2
5 Аппаратура 3
6 Методика проведения анализа 5
7 Выражение результатов 7
8 Протокол анализа 7
Приложение А (справочное) Газохроматографическая система из двух колонок в одном термостате. 8
Приложение В (справочное) Типичные значения прецизионности 10
Приложение С (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам 11

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 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.

В настоящем стандарте описан прецизионный метод анализа, который позволяет проводить определение состава природного газа. Полученные данные по составу используют для вычисления теплоты сгорания, относительной плотности и числа Воббе.

Данный метод предусматривает применение двух колонок, устанавливаемых в один или два газовых хроматографа. Компоненты элюента первой колонки определяются детектором по теплопроводности (ДТП), а компоненты элюента второй колонки — ДТП и пламенно-ионизационным детектором (ПИД), соединенными последовательно.

Если обе колонки установлены в одном газовом хроматографе, условия проведения газохроматографического анализа приведены в приложении А.

В настоящем стандарте представлен один из методов, который можно использовать для определения состава природного газа в соответствии с ГОСТ 31371.1 и ГОСТ 31371.2.

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

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

Natural gas. Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography method. Part 3. Determination of hydrogen, helium, oxigen, nitrogen, carbon dioxide and hydrocarbons up to C_8 using two packed columns

Дата введения — 2010—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод количественного газохроматографического определения содержания гелия, водорода, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов от C_1 до C_8 в пробах природного газа с использованием двух насадочных колонок. Метод применим к определениям, выполняемым лабораторным методом или с использованием потоковых хроматографов. Он применим для анализа газов, содержащих компоненты в диапазонах молярной доли, приведенных в таблице 1 и не содержащих углеводородный конденсат. Приведенные диапазоны могут быть уже, чем реализуемые на конкретных хроматографах, и ограничены областью, для которой оценена неопределенность. Метод может быть применен, если один или несколько компонентов в пробе этим методом не обнаруживаются.

Настоящий стандарт следует применять совместно с ГОСТ 31371.1 и ГОСТ 31371.2.

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

Компонент	Диапазон молярной доли, %	Компонент	Диапазон молярной доли, %
Водород	0,01 — 0,5	Этан	0,1 — 15
Гелий	0,01 — 0,5	Пропан	0,001 — 5
Кислород	0,1 — 0,5	Бутаны	0,0001 — 2
Азот	0,1 — 40	Пентаны	0,0001 — 1
Диоксид углерода	0,1 — 30	Гексаны — октаны	0,0001 — 0,5
Метан	50 — 100		

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 5632—72 Стали высоколегированные и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки

ГОСТ 31371.1—2008 (ИСО 6974-1:2000, MOD) Газ природный. Определение состава газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 1. Руководство по проведению анализа

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 31371.7—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 в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым 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 Принцип анализа

Определение содержания азота, диоксида углерода и углеводородов от C_1 до C_8 проводят методом газовой хроматографии с использованием двух колонок. Колонку с молекулярным ситом 13Х, соединенную с детектором по теплопроводности (ДТП), используют для разделения и детектирования водорода, гелия, кислорода и азота, а колонку с Porapak R, которая подключена к последовательно соединенным ДТП и пламенно-ионизационным детектором (ПИД), используют для разделения и детектирования азота, диоксида углерода и углеводородов от C_1 до C_8. Эти анализы выполняют независимо, а их результаты объединяют.

Если при проведении измерений на колонке с молекулярным ситом значение молярной доли кислорода в анализируемой пробе превышает 0,02 %, то содержание азота следует определять на этой же колонке. Если значение молярной доли кислорода в пробе менее 0,02 % и предполагают, что водород в пробе газа отсутствует, содержание азота можно определять на колонке с Porapak R.

Количественные результаты получают посредством определения отклика ДТП с применением рабочих эталонных газовых смесей (государственных стандартных образцов — ГСО) и с помощью относительных коэффициентов чувствительности для ПИД.

Полученный состав природного газа нормализуют до 100 %.

4 Материалы

4.1 Для определения гелия, водорода, кислорода и азота (разделение на колонке с молекулярным ситом 13Х) используют:

4.1.1 Газ-носитель аргон с содержанием основного компонента не менее 99,99 %, без примесей кислорода и воды.

Если содержание основного компонента меньше указанного, то необходимо проверить, что присутствующие примеси не влияют на результат анализа. Кроме того, даже если газы-носители аргон и/или гелий соответствуют требованию по степени чистоты, тем не менее они могут содержать примеси, мешающие анализу. В этих случаях важна соответствующая их очистка.

4.1.2 ГСО, представляющие собой:

4.1.2.1 Газовые смеси, содержащие гелий и водород в азоте или аргоне как матричном газе.

4.1.2.2 Газовые смеси, содержащие кислород и азот в аргоне как матричном газе.

Примечание 1 — Следует соблюдать меры безопасности для предотвращения взрыва газовых смесей.

[1)] *На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 8.563—96.*

Примечание 2 — При анализе только на одном приборе ГСО с кислородом и азотом в качестве компонентов и аргоном в качестве матричного газа газовые смеси могут быть заменены кислородом в азоте.[1)] Для ежедневной градуировки также можно использовать ГСО кислорода в гелии.

4.2 Для определения азота, диоксида углерода и углеводородов от C_1 до C_8 (разделение на колонке с Porapak R) используют:

4.2.1 Газ-носитель гелий (He) с содержанием основного компонента не менее 99,99 %, без примесей кислорода и воды.

4.2.2 ГСО, представляющие собой многокомпонентные газовые смеси, содержащие: азот, диоксид углерода и углеводороды от C_1 до C_3 (возможно, до C_4) в метане.

Примерный состав ГСО приведен в таблице 2.

Таблица 2 — Пример состава рабочей эталонной газовой смеси

Компонент	Молярная доля, %
Азот	6
Метан	80,5
Диоксид углерода	9
Этан	4
Пропан	0,5
н-Бутан (необязательный)	0,5

4.2.3 Газы для ПИД, представляющие собой:

a) водород с содержанием основного компонента не менее 99,99 %, без примесей коррозионных газов и органических соединений;

b) воздух, очищенный от углеводородных примесей.

5 Аппаратура

5.1 Лабораторная газохроматографическая (ГХ) система, состоящая из двух колонок: колонки с молекулярным ситом 13X и колонки с Porapak R, находящихся в раздельных термостатах или в одном термостате.

Газ вводят в каждую колонку с помощью 6-ходового крана ввода пробы. Отклики на компоненты в газовой пробе детектируются с помощью ДТП и/или ПИД.

Примечание — Газовую пробу можно вводить в эти колонки последовательно с помощью переключающих клапанов.

5.1.1 Для определения гелия, водорода, кислорода и азота используют аппаратуру со следующими блоками и характеристиками.

5.1.1.1 Газовый хроматограф с программированием температуры, с ДТП и следующим специальным оборудованием:

a) термостат колонок и регулятор температуры, состоящий из:

- термостата колонок, позволяющего поддерживать температуру колонки в пределах ± 0,5 °C в диапазоне от 35 °C до 350 °C;

Примечание 1 — Для установки температуры колонки 35 °C при высокой температуре окружающей среды может понадобиться устройство для охлаждения, например устройство для охлаждения с помощью жидкого диоксида углерода или жидкого азота.

Примечание 2 — Альтернативные методики анализа на колонке с молекулярным ситом 13X приведены в приложении А;

- регулятора температуры, состоящего из линейного программатора, пригодного для обеспечения скорости подъема температуры 30 °C/мин в установленном диапазоне;

b) регулятор потока, обеспечивающий поддержание требуемого расхода газа-носителя.

5.1.1.2 Устройство ввода пробы (кран-дозатор), состоящее из крана ввода газовой пробы с объемом дозы 1 мл и выдерживающее нагрев до 110 °C.

Объем пробы при каждом вводе должен воспроизводиться с погрешностью не более 1 % по каждому компоненту.

[1)] Использование ГСО кислорода в азоте не рекомендуется из-за большого отличия содержания этих компонентов в ГСО и анализируемой смеси.

5.1.1.3 Две колонки с одинаковым типом сорбента и одинаковых размеров.

Вторую колонку обычно используют для компенсации дрейфа во время программирования температуры. Если дрейф компенсируют с помощью электронного интегратора, то использование второй колонки не обязательно.

Колонки должны удовлетворять следующим требованиям:

а) металлическая трубка, имеющая следующие характеристики:

- материал: нержавеющая сталь, номер 20 (AISI тип 316)[1)], очищенная и обезжиренная;
- длина: 1 м;
- внутренний диаметр: 2 мм;
- форма: подходящая для хроматографа;
- радиус: подходящий для хроматографа.

Примечание — Если используется колонка длиной 3 м, температуру колонки следует повысить до 40 °С (приложение А);

b) насадка, молекулярное сито 13Х, размер частиц от 150 до 180 мкм (от 80 до 100 меш):

- метод заполнения: любой подходящий метод, обеспечивающий равномерное заполнение колонки;
- кондиционирование: в течение 8 ч при температуре около 350 °С в потоке тщательно осушенного газа-носителя.

Примечание — Некоторые устройства ввода не предназначены для работы при температуре выше 250 °С, и поэтому могут возникнуть проблемы кондиционирования колонок.

5.1.1.4 Детектор по теплопроводности (ДТП).

5.1.2 Для определения азота, диоксида углерода и углеводородов от C_1 до C_6 используют аппаратуру со следующими блоками и характеристиками.

5.1.2.1 Газовый хроматограф, пригодный для работы с двумя колонками и оборудованный последовательно соединенными ДТП и ПИД.

а) термостат колонок и регулятор температуры, состоящий из:

- термостата, позволяющего поддерживать температуру колонки в пределах ± 0,5 °С в диапазоне от 35 °С до 350 °С.

Примечание — Для установки температуры 35 °С при высокой температуре окружающей среды может понадобиться устройство для охлаждения, например устройство для охлаждения с помощью жидкого диоксида углерода или жидкого азота;

- регулятора температуры, состоящего из линейного программатора, способного обеспечивать скорость подъема температуры 15 °С/мин в установленном диапазоне;

b) регулятор потока, позволяющий поддерживать соответствующие скорости потока газа-носителя.

5.1.2.2 Устройство ввода пробы (кран-дозатор), состоящее из крана ввода проб газа с объемом дозы 1 мл и выдерживающее нагрев до 110 °С.

5.1.2.3 Две колонки с одинаковым типом сорбента и одинаковых размеров.

Вторую колонку обычно используют для компенсации дрейфа во время программирования температуры. Если дрейф компенсируют с помощью электронного интегратора, то использование второй колонки не обязательно.

Колонки должны удовлетворять следующим требованиям:

а) металлическая трубка, имеющая следующие характеристики:

- материал: нержавеющая сталь, номер 20 (AISI тип 316)[1)], очищенная и с удаленной смазкой;
- длина: 3 м;
- внутренний диаметр: 2 мм;
- форма: подходящая для хроматографа;
- радиус: подходящий для хроматографа;

b) сорбент — Porapak R, фракция 150 — 180 мкм (100 — 80 меш);

- метод заполнения: любой подходящий метод, обеспечивающий однородное заполнение колонки;
- кондиционирование: в течение 8 ч при температуре 230 °С в потоке тщательно осушенного газа-носителя.

[1)] *Аналогом является нержавеющая сталь 12Х18Н10Т по ГОСТ 5632.*

5.1.2.4 Детекторы:

- для углеводородных компонентов до C_3 включительно — детектор теплопроводности (ДТП);
- для углеводородов от C_4 до C_8 — пламенно-ионизационный детектор (ПИД).

Этан и пропан можно детектировать с помощью ПИД, если значение их молярной доли не превышает 1 %. В любом случае постоянная времени не должна превышать 0,1 с. Если в качестве сравнительного компонента используется C_3, то его следует детектировать с помощью ПИД;

- ДТП и ПИД следует соединять последовательно.

Примечание — Если значение молярной доли кислорода менее 0,02 %, то значение молярной доли азота можно получить при анализе на колонке с Porapak R, предполагая, что водород отсутствует в газовой пробе.

6 Методика проведения анализа

6.1 Условия работы газового хроматографа

6.1.1 Определение гелия, водорода, кислорода и азота

Должны соблюдаться следующие условия работы аппаратуры (5.1.1):

a) термостат и колонка:

- начальная температура: 35 °С в течение 7 мин;
- скорость подъема температуры до 250 °С: 30 °С/мин;
- конечная температура: 250 °С, поддерживают в течение 10 мин.

Примечание — Альтернативные методики анализа на колонке с молекулярным ситом 13Х приведены в приложении А. Изменения параметров программирования температуры могут привести к лучшему разделению;

b) расход газа-носителя аргона: 10 мл/мин;

c) детектор — ДТП:

- детектор устанавливают в соответствии с инструкциями изготовителя;
- температура: от 140 °С до 160 °С;
- газ-носитель: аргон.

6.1.2 Определение азота, диоксида углерода и углеводородов C_1—C_8

6.1.2.1 Условия работы газового хроматографа

Должны соблюдаться следующие условия работы аппаратуры (5.1.2):

a) термостат и колонка:

- начальная температура: 35 °С в течение 3 мин;
- скорость подъема температуры до 200 °С: 15 °С/мин;
- конечная температура: 200 °С, поддерживают в течение 30 мин;

b) расход газа-носителя гелия: 35 мл/мин;

c) детектор:

- детектор устанавливают в соответствии с инструкциями изготовителя;
- детектор ПИД:
  i) температура: от 290 °С до 310 °С;
  ii) газ-носитель: гелий;
- детектор теплопроводности ДТП:
  i) температура: от 240 °С до 260 °С;
  ii) газ-носитель: гелий.

6.1.2.2 Проверка стабильности колонки

Стабильность нулевой линии колонки проверяют с помощью холостых опытов.

Не должно возникать индивидуального пика, соответствующего компоненту с молярной долей, превышающей 0,04 %. Если есть более высокие пики, то холостые опыты повторяют до получения удовлетворительной хроматограммы. При необходимости заполняют новые колонки, используя Porapak R предпочтительно из другой партии.

Примечание 1 — Разные партии Porapak R могут иметь различную эффективность. Например, последовательность удерживания бензола и циклогексана может стать обратной. Поэтому рекомендуется время от времени определять значения времени удерживания бензола и циклогексана, а также проводить эту процедуру после установки новой колонки.

Примечание 2 — Стабильность нулевой линии можно проверить следующим образом:

a) поднимают температуру термостата до конечной температуры, чтобы очистить газовый тракт от накопленных загрязнений;

b) понижают температуру до начального значения;

c) вводят ГСО с низким значением молярной доли бутана и запускают температурную программу;

d) после окончания опыта с ГСО понижают температуру термостата до начального значения. Проводят холостой опыт, вводя газ-носитель вместо пробы, и запускают температурную программу;

e) значения молярной доли компонентов C_5—C_8 определяют посредством сравнения их пиков с пиком бутана в ГСО.

6.2 Требования к аналитическим характеристикам газохроматографической системы

6.2.1 Эффективность разделения

6.2.1.1 Колонка с молекулярным ситом 13Х

При выбранных условиях работы системы высота впадины между пиками, измеренная от нулевой линии, должна быть не более 10 % высоты большего пика, полученного при введении пробы, содержащей эквивалентные количества (молярная доля — около 0,4 %) водорода и гелия (таблица 3). Если этот критерий не выполняется, сорбент регенерируют в течение более продолжительного времени или готовят новую колонку.

Таблица 3 — Необходимое разрешение пиков

Компонент 1	Компонент 2	Разрешение
Водород	Гелий	Не менее 0,1

Разрешение пиков оценивают *как наименьшую разность для идентифицируемого компонента между показаниями регистрирующего или отображающего устройства, которая может быть достоверно различена.*

6.2.1.2 Колонка с Porapak R

При выбранных условиях работы системы высота впадины между пиками 2-метилбутана и пентана над нулевой линией должна быть не более 10 % высоты большего пика, полученного после введения пробы. Если этот критерий не выполняется, сорбент регенерируют в течение более продолжительного времени или готовят новую колонку.

6.2.2 Отклик

Определяют характеристики отклика для каждого из газов в соответствии с ГОСТ 31371.2, не реже чем один раз в год[1)].

6.2.3 Относительный коэффициент чувствительности

Относительные коэффициенты чувствительности определяют в соответствии с ГОСТ 31371.2.

6.3 Выполнение измерений

6.3.1 Схема анализа

Анализ выполняют следующим образом:

a) анализируют ГСО и газовую пробу в соответствии с ГОСТ 31371.1, раздел 11;

b) измеряют содержание метана, этана, пропана, возможно бутана, азота и диоксида углерода методом прямых измерений с использованием построенных градуировочных характеристик;

c) измеряют содержание кислорода, водорода и гелия с помощью двух аттестованных ГСО;

d) группы соединений не определяют;

e) обратную продувку не проводят;

f) измеряют содержание более тяжелых углеводородов от C_3 и выше, используя относительные коэффициенты чувствительности. В качестве сравнительного компонента используют пропан (возможно — бутан).

Примеры типичных хроматограмм такого анализа в качестве справочного материала приведены на рисунках А.1 и А.2 (приложение А).

6.3.2 Оценка содержания других компонентов

Молярную долю других компонентов оценивают в соответствии с ГОСТ 31371.1.

Обратную продувку не проводят.

[1)] *Процедуру проводят для контроля стабильности градуировочной характеристики. Периодичность контроля устанавливают в конкретной методике выполнения измерений.*

7 Выражение результатов

7.1 Вычисление

7.1.1 Молярные доли

Значения молярной доли компонентов в газовой пробе вычисляют в соответствии с ГОСТ 31371.1.

7.1.2 Поправка на присутствие кислорода

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:

a) проба содержит более 0,02 % кислорода. В этом случае исправленное значение молярной доли азота вычисляют по формуле

$$x_{N_{2,c}} = x_{N_2} - \frac{78}{21} \cdot x_{O_2}, \quad (1)$$

где $x_{N_{2,c}}$ — значение молярной доли азота после введения поправки на молярную долю из-за загрязнения воздухом, %;

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

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

В формуле (1) предполагается, что отклики ДТП для азота и кислорода равны;

b) проба содержит менее 0,02 % кислорода. В этом случае, исправленное значение молярной доли азота вычисляют по формулам (1) или (2).

1) Если анализ азота выполняют на колонке с молекулярным ситом 13X, применяют формулу (1).

2) Если анализ азота выполняют на колонке с Porapak R, то применяют формулу (2)

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

В формуле (2) предполагается, что отклики ДТП для азота и кислорода равны.

Значение молярной доли j-го компонента в пробе $x_{j,c}$, выраженное в процентах, исправленное с учетом содержания кислорода, нормализуется до 100 % в соответствии с формулой

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

где $x_{j,s}$ — 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, определенных отдельно как на колонке с молекулярным ситом 13X, так и на колонке с Porapak R.

7.2 Прецизионность и точность

Оценку прецизионности и точности результатов измерений проводят в соответствии с ГОСТ 31371.2.

Типичные значения прецизионности приведены в приложении В.

8 Протокол анализа

Прокол анализа должен содержать информацию в соответствии с ГОСТ 31371.1, раздел 14.

Приложение А
(справочное)

Газохроматографическая система из двух колонок в одном термостате

Обе аналитические колонки размещаются в одном термостате колонок с линейным программатором температуры, обеспечивающим скорость подъема температуры 30 °С/мин в установленном диапазоне.

Колонку с молекулярным ситом 13Х используют для определения гелия, водорода, кислорода. Детектирование этих компонентов выполняется ДТП. Газовую пробу вводят с помощью крана-дозатора с объемом дозы 1 мл. Для установления необходимого расхода аргона применяют регуляторы потока.

Колонку с Porapak R используют для определения азота, диоксида углерода, углеводородов от метана до нормального октана. Детектирование выполняют с помощью ДТП, последовательно соединенного с ПИД. Газовую пробу вводят с помощью крана-дозатора с объемом дозы 1 мл. Для установления необходимого расхода гелия применяют регуляторы потока.

Характеристики такой хроматографической системы приведены в таблице А.1

Таблица А.1 — Характеристики хроматографической системы

Определение	Гелий, водород, кислород	Азот, диоксид углерода, метан до нормального октана
Колонка		
Неподвижная фаза	Молекулярное сито 13Х	Porapak R
Длина, м	3	3
Внутренний диаметр, мм	2	2
Размер, меш	80 — 100	80 — 100
Металлическая трубка	Нержавеющая сталь	Нержавеющая сталь
Газ-носитель (расход, мл/мин)	Аргон (30)	Гелий (30)
Детектор	ДТП	ДТП и ПИД
Устройство ввода пробы		
Дозируемый объем, мл	1	1
Температура крана, °С	110	110
Температурный режим		
Начальная температура, °С	40	40
Продолжительность, мин	12	12
Скорость подъема, °С/мин	15	15
Конечная температура, °С	200	200
Продолжительность, мин	30	30

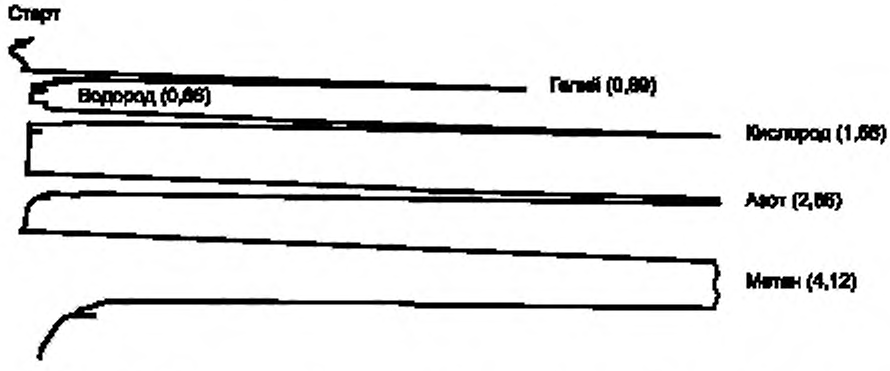


Рисунок А.1 — Типичная хроматограмма гелия, водорода, кислорода и азота на колонке с молекулярным ситом 13Х (указано абсолютное время удерживания в минутах)

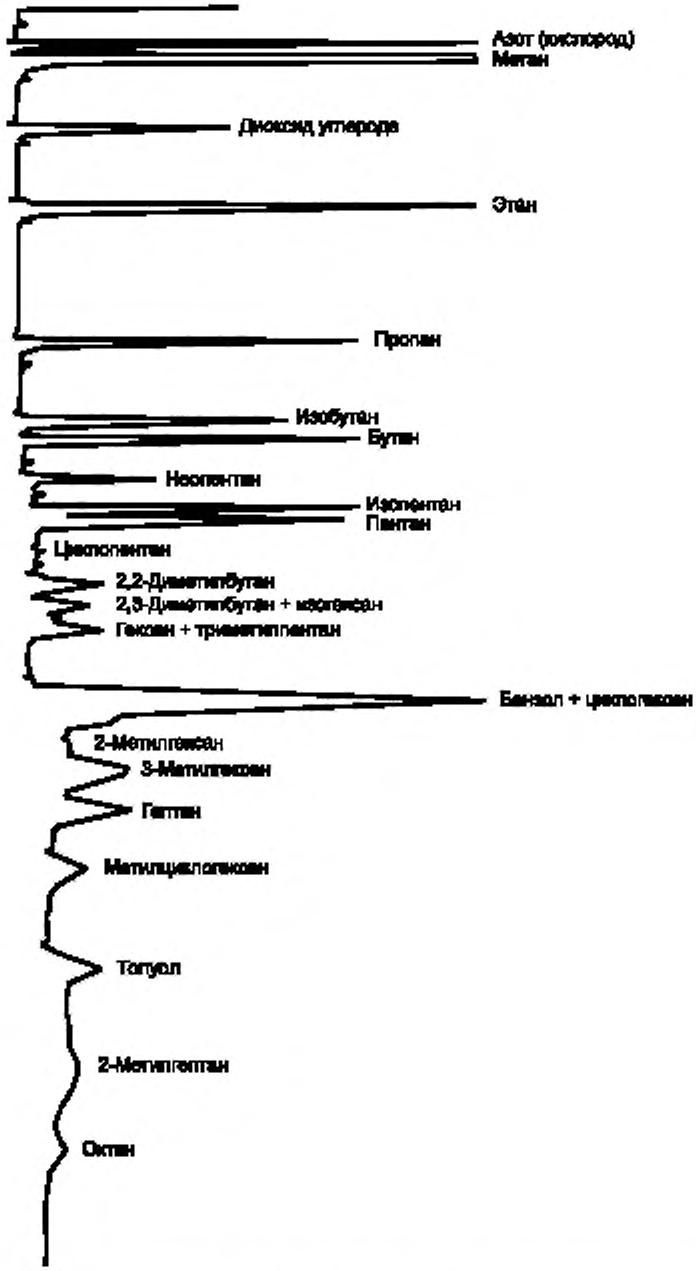


Рисунок А.2 — Типичная хроматограмма азота (кислорода), диоксида углерода и углеводородов от C_1 до C_8 на колонке с Porapak R

Приложение В
(справочное)

Типичные значения прецизионности

Типичные значения сходимости и воспроизводимости, которые были оценены при межлабораторном испытании в рамках проекта ИСО/ТК 158/ПК 2 в октябре 1986 г. с участием производящих, поставляющих, отгружающих газовых компаний и коммерческих лабораторий из Бельгии, Германии, Норвегии, Нидерландов и Соединенного Королевства, приведены в таблице В.1.

Таблица В.1 — Сходимость и воспроизводимость результатов измерений

В процентах

Молярная доля x	Сходимость		Воспроизводимость	
	абсолютная	относительная	абсолютная	относительная
$x < 0,1$	0,003	—	0,006	—
$0,1 < x < 1$	—	3	—	6
$1 < x < 50$	—	1	—	3
$50 < x < 100$	—	0,1	—	0,2

Примечание — Приведенные значения были получены экспериментально и указывают на эффективность метода. Их нельзя сравнивать со значениями по прецизионности, упомянутыми в приложениях других частей комплекса стандартов, поскольку они получены, исходя из качества ГСО и навыков персонала лабораторий.

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 6974-1:2000 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 1. Руководство по проведению анализа»	MOD	ГОСТ 31371.1—2008 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 1. Руководство по проведению анализа»
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 6974-4:2000 «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»

УДК 662.767:658.562:006.354 МКС 75.060 Б19

Ключевые слова: природный газ, компонентный состав, хроматографический метод анализа, насадочные колонки, водород, гелий, кислород, азот, диоксид углерода, углеводороды

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *Р.А. Ментова*
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Сдано в набор 17.03.2009. Подписано в печать 29.04.2009. Формат 60×84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,50. Тираж 288 экз. Зак. 276.

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