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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 31371.7— 2008

Газ природный

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ОЦЕНКОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ

Часть 7

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МОЛЯРНОЙ ДОЛИ КОМПОНЕНТОВ

Издание официальное

БЗ 9—2007/303



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 РАЗРАБОТАН Открытым акционерным обществом «Газпром» и Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева» (ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»)

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 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

4 Настоящий стандарт разработан с учетом основных нормативных положений следующих международных стандартов:

- 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», NEQ);
- ИСО 6974-2:2001 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 2. Характеристики измерительной системы и статистические оценки данных» (ISO 6974-2:2001 «Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography — Part 2: Measuring-system characteristics and statistics for processing of data», NEQ);
- 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, oxygen, nitrogen, carbon dioxide and hydrocarbons up to C_8 using two packed columns», NEQ);
- 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» (ISO 6974-4:2000 «Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography — Part 4: Determination of nitrogen, carbon dioxide and C_1 to C_5 and C_{6+} hydrocarbons for a laboratory and on-line measuring system using two columns», NEQ);

- 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 с использованием трех колонок» (ISO 6974-5:2000 «Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography — Part 5: Determination of nitrogen, carbon dioxide and C_1 to C_5 and C_{6+} hydrocarbons for a laboratory and on-line process application using three columns», NEQ);

- 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 to C_8 с использованием трех капиллярных колонок» (ISO 6974-6:2002 «Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography — Part 6: Determination of hydrogen, helium, oxygen, nitrogen, carbon dioxide and C_1—C_5 hydrocarbons using three capillary columns», NEQ)

5 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 3 декабря 2008 г. № 340-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 31371.7—2008 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 Показатели точности . . . 2
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы . . . 3
4.1 Основные средства измерений и материалы . . . 3
4.2 Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы . . . 4
5 Метод измерений . . . 5
6 Требования безопасности . . . 6
7 Требования к квалификации оператора . . . 6
8 Условия проведения хроматографического анализа . . . 6
8.1 Общие условия выполнения хроматографических измерений . . . 6
8.2 Условия хроматографического разделения компонентов ГГП . . . 7
9 Подготовка к выполнению измерений . . . 10
9.1 Установка хроматографических колонок . . . 10
9.2 Регенерация хроматографических колонок . . . 10
9.3 Монтаж и подготовка аппаратуры . . . 10
9.4 Настройка хроматографа . . . 10
9.5 Градуировка хроматографа . . . 11
10 Выполнение измерений . . . 12
11 Обработка и оформление результатов измерений . . . 13
12 Контроль качества измерений . . . 14
Приложение А (справочное) Оценка неопределенности результатов измерений молярной доли компонентов ГГП . . . 16
Приложение Б (обязательное) Требования к метрологическим характеристикам средств градуировки хроматографов, предназначенных для анализа природных газов . . . 18
Приложение В (справочное) Метод Б. Пример задания условий работы хроматографической системы при проведении измерений молярной доли кислорода, азота, диоксида углерода, углеводородов C_2—C_5 индивидуально и $C_{6+высшие}$ . . . 19
Библиография . . . 21

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 первой части приведены термины и определения, принцип метода измерений, установлены требования к методам анализа.

Во второй части приведены определения характеристик систем измерений и статистический подход к обработке данных с целью получения оценки неопределенности измерения.

В частях с третьей по шестую описаны различные методы анализов, которые можно применять только вместе с первой и второй частями.

В настоящем стандарте приведена методика выполнения измерений молярной доли компонентов природного газа, адаптирующая положения международных стандартов ИСО 6974-1:2000 — ИСО 6974-6:2002 с учетом потребностей национальной экономики стран СНГ и особенностей межгосударственной стандартизации.

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

Газ природный

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ОЦЕНКОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ

Часть 7

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МОЛЯРНОЙ ДОЛИ КОМПОНЕНТОВ

Natural gas. Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography method.
Part 7. Measurement procedure of the mole fraction of components

Дата введения — 2010—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методику выполнения измерений (МВИ) молярной доли компонентов осушенного газа горючего природного (ГГП) газохроматографическим методом в диапазонах, приведенных в таблице 1.

МВИ предназначена для применения в аналитических (испытательных) лабораториях и на узлах учета, контролирующих физико-химические показатели качества ГГП.

Таблица 1 — Диапазоны молярной доли компонентов ГГП

Наименование компонента	Диапазон молярной доли, %
Метан	40—99,97
Этан	0,001—15
Пропан	0,001—6,0
Изобутан	0,001—4,0
н-Бутан	0,001—4,0
Изопентан	0,001—2,0
н-Пентан	0,001—2,0
Неопентан	0,0005—0,05
Гексаны	0,001—1,0
Гептаны	0,001—0,25
Октаны	0,001—0,05
Бензол	0,001—0,05
Толуол	0,001—0,05
Диоксид углерода	0,005—10,00
Гелий	0,001—0,5
Водород	0,001—0,5
Кислород	0,005—2,0
Азот	0,005—15

Издание официальное

Окончание таблицы 1

Примечания

1 Суммарное значение молярной доли углеводородов $C_{6+высшие}$ не должно превышать 1,5 %.

2 Приведенные диапазоны молярной доли ограничены областью, для которой оценена неопределенность. Измерение молярной доли компонентов в соответствии с данной МВИ могут проводиться в более широких диапазонах, в этом случае неопределенность результатов измерений молярной доли компонентов может быть определена по формулам, приведенным в приложении А.

Настоящая МВИ может служить основой для проведения коммерческих расчетов за ГГП.

2 Нормативные ссылки

В настоящей рекомендации использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 12.1.005—88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007—76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 949—73 Баллоны стальные малого и среднего объема для газов на $P \leq 19{,}6$ МПа (200 кгс/см^2). Технические условия

ГОСТ 13861—89 Редукторы для газопламенной обработки. Общие технические условия

ГОСТ 17433—80 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности

ГОСТ 26703—93 Хроматографы аналитические газовые. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 28498—90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

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

ГОСТ 31371.1—2008 (ИСО 6974-1:2000, MOD) Газ природный. Определение состава методом 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 31371.3—2008 (ИСО 6974-3:2000, MOD) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 3. Определение водорода, гелия, кислорода, 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

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 Показатели точности

3.1 Расхождение двух результатов измерений молярной доли метана r_{CH_4}, %, в условиях повторяемости не должно превышать значения, вычисленного по формуле

$$r_{CH_4} = 0{,}166 - 0{,}0016 \cdot x_{CH_4}, \quad (1)$$

где x_{CH_4} — молярная доля метана[1], %.

3.2 Расширенная неопределенность результатов измерений (коэффициент охвата равен 2) молярной доли компонентов в анализируемой пробе ГГП $U(x)$ по настоящей МВИ указана в таблице 2.

Таблица 2 — Значения расширенной абсолютной неопределенности результатов измерений молярной доли компонентов в ГГП

Наименование компонента	$U(x)$[1], %
Метан	$-0{,}0187 \cdot x + 1{,}88$[2] $-0{,}0023 \cdot x + 0{,}29$[3]
Этан	$0{,}04 \cdot x + 0{,}00026$
Пропан	$0{,}06 \cdot x + 0{,}00024$
Изобутан	$0{,}06 \cdot x + 0{,}00024$
н-Бутан	$0{,}06 \cdot x + 0{,}00024$
Изопентан	$0{,}06 \cdot x + 0{,}00024$
н-Пентан	$0{,}06 \cdot x + 0{,}00024$
Неопентан	$0{,}06 \cdot x + 0{,}00024$
Гексаны	$0{,}06 \cdot x + 0{,}00024$
Гептаны	$0{,}06 \cdot x + 0{,}00024$
Октаны	$0{,}08 \cdot x + 0{,}00022$
Бензол	$0{,}08 \cdot x + 0{,}00022$
Толуол	$0{,}08 \cdot x + 0{,}00022$
Диоксид углерода	$0{,}06 \cdot x + 0{,}0012$
Гелий	$0{,}06 \cdot x + 0{,}00024$
Водород	$0{,}06 \cdot x + 0{,}00024$
Кислород + Аргон	$0{,}06 \cdot x + 0{,}0012$
Азот	$0{,}04 \cdot x + 0{,}0013$

[1] Расширенная абсолютная неопределенность $U(x)$ в процентах при коэффициенте охвата $k = 2$ соответствует границе абсолютной погрешности при доверительной вероятности $P = 0{,}95$.
[2] Формула применяется при определении молярной доли метана по разности.
[3] Формула применяется при измерении молярной доли метана впрямую.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

4.1 Основные средства измерений и материалы

4.1.1 Хроматографы газовые лабораторные и потоковые

4.1.1.1 Общие характеристики

Хроматографы должны быть оснащены:

а) блоком управления хроматографом;

б) хроматографическими колонками (насадочными или капиллярными), изготовленными из инертного по отношению к компонентам ГГП материала и заполненными сорбентом, обеспечивающим удовлетворительное разделение конкретных компонентов пробы газа при условиях проведения анализа.

Для заполнения хроматографических колонок могут использоваться:

- твердые адсорбенты: молекулярные сита 5А (CaA) или 13Х (NaX), Porapak N, Porapak R, HayeSep N, HayeSep R, полисорбы и др.;

[1] Формулу применяют при определении молярной доли метана по разности.

- твердые инертные носители: Silcoport-P, Chrom P, Porasil C, Chromaton, инертон, сферохром и др.;
- неподвижные жидкие фазы: полифенилметилсилоксан (ПФМС), полиэтиленгликоль, Carbowax, SE-30, SE-54, SF-96, оксидипропионитрил (ODPN), оксипропионитрил (OPN) и др.;

в) комплектом детекторов. Комплект детекторов должен формироваться из детекторов по теплопроводности (ДТП) или из одного или более ДТП и пламенно-ионизационного детектора (ПИД).

Детекторы должны обеспечивать предел обнаружения молярной доли компонентов:

- по кислороду, азоту и диоксиду углерода — не более 0,0010 %,
- по углеводородам: не более 0,00005 % — для ПИД и не более 0,0005 % — для ДТП,
- по гелию и водороду — не более 0,0005 %;

г) термостатом, обеспечивающим программируемое регулирование скорости подъема температуры и поддержание заданной температуры с погрешностью не более 0,1 °С во всем интервале рабочих температур. Количество термостатов в одном хроматографе может быть более одного;

д) дозирующим устройством, обеспечивающим ввод пробы газа. Объем дозируемой пробы выбирают в зависимости от конкретной комплектации хроматографа (комплект детекторов, тип применяемых хроматографических колонок и прочее) и содержания компонентов в пробе газа; количество дозирующих устройств может быть более одного. Для потоковых хроматографов использование автоматического дозирующего устройства является обязательным, для лабораторных хроматографов — предпочтительным;

е) предпочтительно внешним или встроенным блоком обработки и хранения хроматографической информации;

ж) при необходимости, краном обратной продувки для обеспечения измерений суммарной молярной доли группы тяжелых углеводородов в виде $C_{6+высшие}$.

4.1.2 Средства градуировки

Средствами градуировки являются государственные стандартные образцы (ГСО) состава природного газа с метрологическими характеристиками, приведенными в таблице Б.1 (приложение Б).

4.2 Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы

4.2.1 Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы для лабораторных хроматографов:

- пробоотборники переносные или стационарные пробоотборные системы в соответствии с ГОСТ 31370 (ИСО 10715:1997);
- вентиль тонкой регулировки расхода газа (натекатель), например ВТР-1 или Н-12 по [1], [2];
- манометр образцовый кл. 0,4, например типа МО-160-0,6 МПа по [3];
- термометр с диапазоном измерений от 0 °С до 55 °С и ценой деления 0,1 °С по ГОСТ 28498;
- барометр-анероид с диапазоном измерений от 79,5 до 106,5 кПа и ценой деления 0,1 кПа по [4];
- гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 30 % до 90 % и погрешностью по [5];
- баллон из углеродистой стали марки 150у вместимостью 40 дм^3 по ГОСТ 949;
- редуктор баллонный, например типа БКО-25-2 или БКО-50-2 по ГОСТ 13861;
- расходомер (мыльно-пенный с вместимостью бюретки 15—25 см^3, ротаметр или электронный регулятор расхода газа) с погрешностью не более 1 %;
- гелий газообразный марки А по [6];
- водород газообразный высокой чистоты по [7];
- воздух сжатый класса 0 по ГОСТ 17433;
- аргон газообразный высокой чистоты по [8].

Примечание — Не рекомендуется использовать для ввода пробы редукторы, имеющие трубку Бурдона.

4.2.2 Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы для потоковых хроматографов:

- система непрерывного отбора проб;
- система подготовки проб, обеспечивающая очистку пробы газа от механических частиц, капельной жидкости и водяных паров;
- регулятор давления;
- обогреваемая линия подачи проб;
- байпасная линия подачи пробы;
- пробоотборники переносные в соответствии с ГОСТ 31370 (ИСО 10715:1997);
- вентиль тонкой регулировки расхода газа, например ВТР-1 или Н-12 по [1], [2];
- баллон из углеродистой стали марки 150у вместимостью 40 дм^3 по ГОСТ 949;

- редуктор баллонный типа БКО-25-2 или БКО-50-2 по ГОСТ 13861;
- расходомер (ротаметр или электронный регулятор расхода газа) с погрешностью не более 1 %;
- термометр с диапазоном измерений от 0 °С до 55 °С и ценой деления 0,1 °С по ГОСТ 28498;
- барометр-анероид с диапазоном измерений от 79,5 до 106,5 кПа и ценой деления 0,1 кПа по [4];
- гелий газообразный марки А по [6];
- водород газообразный высокой чистоты по [7];
- воздух сжатый класса 0 по ГОСТ 17433;
- аргон газообразный высокой чистоты по [8].

4.2.3 Допускается использование других вспомогательных средств измерений и устройств аналогичного назначения, технические характеристики которых не уступают указанным, а также материалов, обеспечивающих нормативы точности при проведении измерений. Допускается использование генераторов водорода, воздуха и азота, обеспечивающих получение чистых газов с содержанием основного компонента в соответствии с указанными в 4.2.1 и 4.2.2 нормативными документами.

5 Метод измерений

5.1 Измерения молярной доли компонентов в пробе ГГП выполняют газохроматографическим методом, основанным на разделении компонентов в газоадсорбционном и/или газожидкостном вариантах хроматографии.

5.2 Для измерений молярной доли компонентов ГГП используют лабораторные или потоковые хроматографы.

Градуировку хроматографов проводят методом абсолютной градуировки с использованием государственных стандартных образцов состава (приложение А).

5.3 В зависимости от требований к анализу компонентного состава ГГП используют один из следующих методов:

- метод А — метод измерений молярной доли всех компонентов, перечисленных в таблице 1;
- метод Б — метод измерений молярной доли азота, кислорода, диоксида углерода и углеводородов от C_1 до C_5 и $C_{6+высшие}$.

Метод А позволяет измерить содержание в ГГП всех основных компонентов. Учитывая незначительное содержание гелия и водорода в газе, допускается не проводить их определение при рутинных измерениях, а учитывать молярную долю указанных компонентов как условно-постоянную на определенный период времени.

Примечание — При измерении молярной доли изомеры гексана, гептана и октана определяются суммарно (группами) в виде C_6, C_7, C_8.

Методы А и Б позволяют зафиксировать и измерить содержание попавшего в пробу воздуха. В том случае, если не требуется измерение молярной доли кислорода, проводят измерение суммарной молярной доли азота и кислорода как одного компонента со свойствами азота.

Примечание — Определение молярной доли кислорода и азота суммарно будет давать небольшой вклад в погрешность результата из-за незначительной разности между откликами детектора на кислород и азот.

По методу Б все углеводороды, более тяжелые, чем *н*-пентан, рассматриваемые как единый «псевдокомпонент» $C_{6+высшие}$, измеряют как один компонент со свойствами *н*-гексана.

Метод Б может быть дополнен измерением молярной доли гелия и водорода.

5.4 В случае, если используемый метод не позволяет проводить измерение молярной доли отдельных компонентов (неанализируемые компоненты, к числу которых могут относиться: гелий, водород, серосодержащие компоненты, оксид углерода, метанол и др.), информация об их содержании должна быть получена из других источников и учтена при расчете компонентного состава пробы природного газа. Информация о содержании неанализируемых компонентов должна проверяться с установленной периодичностью и приниматься в течение установленного периода времени как условно-постоянная.

Примечание — Источником информации о содержании неанализируемых компонентов могут быть: накопленный объем статистических данных о содержании компонентов для анализируемого потока газа, результаты измерений, полученные в аккредитованной лаборатории, и пр.

5.5 При использовании любого из методов молярная доля метана (%) может быть рассчитана как разность между 100 % и суммой молярных долей (%) компонентов природного газа (измеренных и неанализируемых, принятых как условно постоянные) или измерена прямым методом.

5.6 Отбор проб

5.6.1 Отбор проб газа для анализа проводят в соответствии с ГОСТ 31370 (ИСО 10715:1997);

5.6.2 Отбор проб газа для периодических анализов осуществляют в баллоны, изготовленные из материалов, инертных по отношению к компонентам природного газа, методом точечного отбора проб или с использованием оборудованных линий подачи газа и систем подготовки пробы непосредственно из газопровода к месту установки лабораторного хроматографа.

Пробу газа в дозирующее устройство лабораторного хроматографа подают через фильтры, обеспечивающие очистку газа от механических примесей и паров воды. Для осушки пробы газа используют патрон с осушителем — гранулированным обезвоженным хлористым кальцием ($CaCl_2$) квалификации ч. [9].

5.6.3 Отбор проб газа при непрерывном анализе потоковыми хроматографами осуществляют с помощью специально оборудованного узла отбора газа и линий подачи газа непосредственно из газопровода к месту установки хроматографа. Система подготовки проб газа должна иметь фильтр, обеспечивающий очистку пробы от механических частиц, капельной жидкости и паров воды.

6 Требования безопасности

6.1 К работе на хроматографе приступают только после ознакомления с мерами безопасности, изложенными в соответствующих разделах руководства по эксплуатации применяемого хроматографа.

6.2 При работе с газами и газовыми смесями в баллонах под давлением должны соблюдаться правила [10].

6.3 По токсикологической характеристике согласно ГОСТ 12.1.007 горючие природные газы относятся к веществам 4-го класса опасности (вещества малоопасные), но при концентрациях, снижающих содержание кислорода в атмосфере до 15 %—16 %, природный газ вызывает удушье. Предельно допустимые концентрации в воздухе рабочей зоны по гигиеническим нормативам [11]:

- метана — 7000 мг/м^3 (максимальная разовая);
- углеводородов алифатических предельных C_{2-10} (в пересчете на С) — 900/300 мг/м^3 (максимальная разовая/среднесменная).

6.4 Горючие природные газы относятся к группе веществ, образующих с воздухом взрывоопасные смеси. Концентрационные пределы распространения пламени для метана в смеси с воздухом составляют: нижний концентрационный предел распространения пламени — 4,4 %, верхний концентрационный предел распространения пламени — 17 % по [12].

6.5 Общие правила по взрыво- и пожарной безопасности, меры предупреждения и средства защиты работающих от воздействия природного газа, требования к их личной гигиене, оборудованию и помещениям регламентируются системой стандартов безопасности труда, утвержденных в установленном порядке.

7 Требования к квалификации оператора

7.1 К выполнению измерений и обработке результатов допускаются лаборанты и лица, имеющие среднее специальное или высшее техническое образование, владеющие техникой газохроматографического анализа и процедурами обработки результатов, ознакомившиеся с руководством по эксплуатации применяемого хроматографа и настоящим стандартом.

8 Условия проведения хроматографического анализа

8.1 Общие условия выполнения хроматографических измерений

8.1.1 При выполнении хроматографических измерений должны выполняться условия в соответствии с ГОСТ 26703.

Содержание химических веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать санитарно-гигиенические нормативы по ГОСТ 12.1.005.

8.1.2 Диапазоны измерений применяемых вспомогательных средств измерений (термометра, гигрометра, барометра) должны соответствовать диапазонам измерений контролируемых параметров окружающей среды.

8.1.3 Вспомогательные средства измерений применяют в соответствии с требованиями руководства по эксплуатации и безопасности их применения.

8.1.4 Вспомогательные средства измерений (раздел 4) применяют при положительных результатах их поверки, которые подтверждены действующими свидетельствами о поверке и/или клеймением.

8.1.5 Соотношение регистрируемого выходного сигнала (высота пика) компонента и сигнала шума нулевой линии на участке хроматограммы, соответствующей времени выхода компонента, должно быть не менее 10.

8.1.6 При настройке хроматографа в соответствии с конкретной измерительной задачей с целью обеспечения надежного измерения молярной доли индивидуально определяемых компонентов устанавливают норматив на приемлемое разрешение для двух соседних пиков. Разрешение R_{AB} двух соседних пиков рассчитывают по формуле, аналогичной формуле, приведенной в [13],

$$R_{AB} = 2 \cdot \frac{\tau_A - \tau_B}{\lambda_A + \lambda_B}, \quad (2)$$

где τ_A и τ_B — значения времени удерживания компонентов А и В, соответственно, с;

λ_A и λ_B — значения ширины пиков А и В в основании, с.

Норматив на приемлемое разрешение устанавливают для пар: водород — гелий, азот — метан, метан — диоксид углерода, диоксид углерода — этан, пропан — изобутан, изобутан — *н*-бутан или других пар компонентов и контролируют при проведении периодической поверки.

8.2 Условия хроматографического разделения компонентов ГГП

В общем случае условия хроматографического разделения компонентов пробы ГГП определяются реализуемым на хроматографе методом анализа.

Указанные в 5.3 методы анализа могут быть реализованы с помощью различных вариантов условий хроматографического разделения компонентов газа (тип, размер и количество хроматографических колонок, температурный режим и т. д.) и конфигураций лабораторного или потокового хроматографа.

При поставке «под ключ» хроматографических комплексов, предназначенных для анализа природного газа по одному из методов настоящего стандарта, поставщик должен представить сопроводительную документацию, содержащую следующую информацию:

- перечень применяемых хроматографических колонок с указанием типа и марки материала колонок и их размеров, например колонки, изготовленные из нержавеющей стали; покрытие silcosteel, длина 10" (254 мм), ∅ нар. × ∅ внутр. 1/16" × 0.04" (1,59 мм × 1,02 мм);
- перечень адсорбентов с указанием для твердых сорбентов и инертных носителей типа и фракционного состава; для неподвижных жидких фаз — типа и количественного содержания, например HayeSep N, фракция 80/100 меш или 20 % SF-96 на Silcoport-P, фракция 80/100 меш;
- температурный режим термостата колонок (в случае использования режима программирования температуры термостата колонок: начальная температура термостата колонок, в градусах Цельсия; время поддержания начальной температуры термостата колонок; временные интервалы промежуточных изотерм термостата колонок; конечная температура термостата колонок; время поддержания конечной температуры термостата колонок; скорости подъема температуры термостата колонок), включая рекомендации по регенерации;
- рабочая температура детектора, °С;
- рабочая сила тока на ДТП, мА;
- рабочая температура дозирующего устройства, °С;
- тип и требования к качеству газа-носителя;
- расход газа-носителя, $см^3$/мин;
- объем дозы, $см^3$;
- время анализа, мин;
- образцы хроматограмм стандартного образца состава при рекомендуемых условиях проведения анализа.

8.2.1 Условия хроматографического разделения компонентов пробы газа. Метод А

Молярную долю азота, кислорода, гелия, водорода, диоксида углерода, предельных углеводородов до C_5, бензола и толуола измеряют индивидуально для каждого компонента, а молярную долю тяжелых углеводородов измеряют в виде псевдокомпонентов C_6, C_7 и C_8.

Метод применяют для анализа газов, не содержащих углеводородного конденсата.

Метод А может быть реализован как на лабораторных, так и на потоковых хроматографах.

Метод А может быть использован также в тех случаях, когда один или несколько компонентов в пробе не измеряют. В этом случае информация о значении молярной доли неизмеряемого компонента должна быть получена из другого источника.

Хроматографическое разделение компонентов пробы газа может быть проведено с использованием насадочных или капиллярных колонок.

8.2.1.1 Хроматографическое разделение компонентов пробы газа с использованием насадочных колонок

Ниже приведены примеры задания условий для хроматографического разделения компонентов:

а) измерение молярной доли гелия, водорода, кислорода и азота:

- хроматографическая колонка:
  - материал: нержавеющая сталь;
  - внутренний диаметр: 0,002 м;
  - наружный диаметр: 0,003 м;
  - длина: 2—3 м;
- адсорбент:
  - тип: молекулярное сито 5А или 13Х;
  - фракция: 80/100 меш;
- температурный режим термостата колонок: изотермический;
- рабочая температура термостата колонок: 40 °С;
- рабочая температура детектора: 100 °С;
- тип газа-носителя: аргон (≥ 99,99 % без примесей кислорода и воды);
- расход газа-носителя: 10—15 см^3/мин;
- тип детектора: ДТП;
- объем дозы: 1—2 см^3;
- время анализа: 5—10 мин;

б) измерение молярной доли кислорода и азота проводят при тех же условиях с использованием в качестве газа-носителя гелия с содержанием основного компонента не менее 99,99 %;

в) измерение молярной доли диоксида углерода и углеводородов C_1—C_8:

- хроматографическая колонка:
  - материал: нержавеющая сталь;
  - внутренний диаметр: 0,002 м;
  - наружный диаметр: 0,003 м;
  - длина: 2—3 м;
- адсорбент:
  - тип: Porapak R или HayeSep R;
  - фракция: 80/100 меш;
- температурный режим термостата колонок: программируемый;
- начальная рабочая температура:
  - термостата колонок: 40 °С;
- конечная рабочая температура:
  - термостата колонок: 240 °С;
- рабочая температура детектора: 300 °С;
- тип газа-носителя: гелий (≥ 99,99 %);
- расход газа-носителя: 10—15 см^3/мин;
- тип детектора: ДТП;
- объем дозы: 1—2 см^3;
- время анализа: 35—45 мин.

Измерения в соответствии с условиями, приведенными в перечислениях б) и в) настоящего подпункта, можно проводить на одном хроматографе в режиме программирования температуры, объединяющем условия обоих анализов. Проба газа при этом подается одновременно на обе хроматографические колонки.

Полученные результаты измерений молярной доли компонентов объединяют.

Примеры типичных хроматограмм, полученных с использованием газохроматографической системы из двух насадочных колонок в одном термостате при конкретных условиях проведения анализа, указанных в перечислениях а) и б) настоящего подпункта, приведены в ГОСТ 31371.3 (приложение А).

Условия разделения компонентов природного газа, приведенные в перечислениях а), б) и в), являются наиболее распространенными для лабораторных и потоковых хроматографов.

Измерения молярной доли углеводородов можно проводить с использованием детектора ПИД. Детектор ПИД устанавливают на выходе дополнительной хроматографической колонки в этом же или отдельном хроматографе либо применяют последовательное соединение детекторов ДТП и ПИД на выходе из хроматографической колонки.

Хроматографическое разделение указанных компонентов природного газа по методу А может быть обеспечено различными комбинациями условий проведения анализа (хроматографических колонок, схем их соединения и переключения потоков анализируемых газов, температурных режимов и т. д.).

8.2.1.2 Хроматографическое разделение компонентов пробы газа с использованием капиллярных колонок

Для определения водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов C_2—C_8 используют метод с разделением компонентов природного газа на трех капиллярных колонках. Для разделения диоксида углерода (CO_2) и этана (C_2H_6) используют PLOT[1)] колонку.

Для разделения постоянных газов: гелия, водорода, кислорода и азота используют PLOT колонку с молекулярным ситом.

Допускается использовать любые другие типы колонок, которые обеспечат требования по разделению и эффективности.

Для разделения углеводородов C_3—C_8 (и более тяжелых) используют WCOT[2)] колонку с неполярной фазой.

Постоянные газы определяют с помощью детектора ДТП. Углеводороды C_1—C_8 определяют с помощью детектора ПИД.

Примечание — Допускается применение вместо ПИД других детекторов, например микрокатарометров, обеспечивающих требования по чувствительности, установленные в 4.1.1.1.

Подробное описание методик разделения, реализуемых с использованием трех капиллярных колонок, и примеры типичных хроматограмм приведены в ГОСТ 31371.6.

8.2.2 Условия хроматографического разделения компонентов пробы газа. Метод Б

Метод применяют для измерений молярной доли азота, кислорода, диоксида углерода и углеводородов от C_1 до C_5 индивидуально, а все более тяжелые углеводороды в виде одного суммарного компонента $C_{6+высшие}$ в природном газе, не содержащем углеводородного конденсата.

Метод Б может быть использован также в тех случаях, когда один или несколько компонентов в пробе не измеряют, например гелий и водород. В этом случае информация о значении молярной доли неанализируемых компонентов должна быть получена дополнительно и учтена при обработке данных о составе пробы газа.

Метод Б может быть использован также в тех случаях, когда молярную долю кислорода в пробе не измеряют индивидуально, а проводят определение суммарного содержания кислорода и азота.

Метод Б может быть реализован как на лабораторных, так и на потоковых хроматографах.

В случае суммарного определения азота и кислорода удовлетворительное хроматографическое разделение всех указанных компонентов может быть обеспечено при изотермических условиях.

Определение азота, диоксида углерода и углеводородов от C_1 до $C_{6+высшие}$ проводят методом газовой хроматографии на трех колонках с использованием приемов переключения потока газа-носителя и обратной продувки. Для управления вводом пробы и операциями по обратной продувке используют один или два многопортовых крана. Для детектирования компонентов используют ДТП.

Проба газа попадает в соединенные между собой хроматографические колонки, разделяющие компоненты по их температурам кипения: углеводороды C_6 и более тяжелые удерживаются короткой колонкой 1; длинная колонка 2 удерживает углеводороды C_3—C_5. Более легкие компоненты (азот, метан, диоксид углерода и этан) в неразделенном виде проходят в колонку с полимерной насадкой, пригодной для их разделения. Краном-переключателем автоматически изменяется направление движения газа-носителя. При обратной продувке колонки 1, расположенной как можно ближе к детектору, тяжелые углеводороды C_{6+} выходят в первую очередь и количественно определяются как один пик. Затем выходят разделенные на колонке 2 углеводороды C_3—C_5 и определяются количественно. Наконец, с помощью повторного направления газа-носителя в колонку с полимерной насадкой проводят разделение легких компонентов, т. е. азота, диоксида углерода, метана и этана, которые количественно определяются с помощью детектора. Шестипортовый кран соединяет эту колонку с потоком газа-носителя или направляет его в обход во время определения компонентов C_3—C_5.

При необходимости раздельного определения кислорода и азота устанавливают дополнительную хроматографическую колонку 4 с молекулярным ситом 5А или 13Х.

Примеры схем соединения колонок приведены в ГОСТ 31371.6 (рисунки 1—3).

[1)] Капиллярная колонка с пористым сорбентом, нанесенным на внутреннюю поверхность.

[2)] Капиллярная колонка с жидкой фазой, нанесенной на внутреннюю поверхность.

В общем виде схема хроматографического разделения компонентов по методу Б может быть представлена следующим образом:

- колонка 1 удерживает компоненты C_{6+}, готовые для обратной продувки, в виде одного неразделенного пика. Регистрация пика осуществляется с помощью детектора ДТП 1;
- колонка 2 разделяет пропан, изобутан, *н*-бутан, неопентан, изопентан и *н*-пентан (которые элюируются после того, как C_{6+} вышел из колонки\1). Регистрация сигналов отдельных компонентов осуществляется с помощью детектора ДТП 1;
- колонка 3 удерживает и разделяет азот, метан, диоксид углерода и этан, которые элюируются после того, как *н*-пентан вышел из колонки 2. Регистрация сигналов отдельных компонентов осуществляется с помощью детектора ДТП 1;
- колонка 4 разделяет кислород, азот и метан. Регистрация сигналов отдельных компонентов осуществляется с помощью детектора ДТП 2.

Пример задания условий и типичная хроматограмма разделения пробы газа на трех колонках приведены в ГОСТ 31371.5.

В приложении В приведены пример задания условий и типичная хроматограмма разделения пробы газа на четырех колонках.

9 Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

- установку хроматографических колонок (в случае, если монтаж хроматографических колонок не проведен предприятием-изготовителем);
- регенерацию (кондиционирование) хроматографических колонок;
- монтаж и подготовку аппаратуры;
- настройку хроматографа;
- градуировку хроматографа.

9.1 Установка хроматографических колонок

Хроматографические колонки могут входить в комплект поставки и устанавливаться непосредственно в хроматограф на предприятии-изготовителе.

Замену хроматографической колонки проводит сервис-инженер или оператор в соответствии с указаниями, приведенными в руководстве по эксплуатации хроматографа.

9.2 Регенерация хроматографических колонок

9.2.1 Регенерацию колонок проводят:

- при запуске прибора в эксплуатацию;
- при превышении в процессе эксплуатации значения уровня шумов нулевой линии, приведенного в методике поверки;.
- при ухудшении в процессе эксплуатации разделительных характеристик хроматографических колонок, при котором разрешение пиков (R_{AB}) выходит за установленные стандартом пределы;
- при изменении в процессе эксплуатации времени удерживания компонентов более границ временных окон, определенных при первичной настройке хроматографа и установленных в программе сбора и обработки хроматографических данных.

9.2.2 Регенерацию хроматографических колонок лабораторных хроматографов проводят непосредственно в рабочем хроматографе.

Регенерацию хроматографических колонок потоковых хроматографов проводят в соответствии с инструкциями предприятия-изготовителя или заменяют на новые.

9.3 Монтаж и подготовка аппаратуры

Монтаж электрических и газовых линий и подготовку аппаратуры к измерениям осуществляют согласно соответствующим разделам эксплуатационных документов предприятия-изготовителя.

Все линии подачи градуировочного и анализируемого газа должны быть изготовлены из инертных по отношению к компонентам ГГП материалов; предпочтительной является трубка из нержавеющей стали.

С целью предохранения поверхностей крана-дозатора от повреждений на линии подачи газов должен устанавливаться фильтр для улавливания механических примесей (металлических частиц, которые могут образовываться при трении металла о металл в моменты подсоединения/отсоединения к аналитической системе баллонов с анализируемым или градуировочным газами).

9.4 Настройка хроматографа

9.4.1 Настройку хроматографа проводят согласно эксплуатационной документации на хроматограф.

9.4.2 Первичную настройку хроматографа проводят на предприятии-изготовителе. Согласно условиям поставки хроматографа сервис-инженер поставщика при сдаче в эксплуатацию может осуществить проверку настроек и их коррекцию для конкретного состава природного газа.

9.4.3 После ремонта хроматографа или замены хроматографических колонок настройку хроматографа осуществляет сервис-инженер поставщика или владелец самостоятельно.

9.5 Градуировка хроматографа

9.5.1 Общие положения

9.5.1.1 Градуировку хроматографа проводят методом абсолютной градуировки (по одной точке), используя ГСО состава природного газа — газовые смеси в баллонах под давлением (4.1.2 и приложение Б) (далее — градуировочный газ).

9.5.1.2 После подсоединения баллона с градуировочным газом продувают кран-дозатор градуировочным газом, при этом объем продуваемого газа должен быть равен не менее чем 20-кратному объему дозирующих петель крана и подводящих трубок. Продувку проводят с расходом градуировочного газа, равным 45—50 мл/мин (или в течение не менее трех минут с расходом 20—25 мл/мин). Измерение расхода градуировочной газовой смеси проводят с помощью расходомера.

С целью удаления атмосферного воздуха из системы подачи градуировочного газа в потоковый хроматограф рекомендуется при начальной установке баллона с градуировочным газом, а также после замены баллона с градуировочной смесью на новый провести продувку системы в ручном режиме в течение 5 мин с расходом градуировочной смеси не менее 100 мл/мин.

Градуировку лабораторного хроматографа проводят вручную или с использованием автоматического дозирующего устройства. Регистрируют хроматограммы градуировочной смеси не менее трех раз в начале каждой серии измерений, но не реже чем один раз в сутки.

Градуировку потокового хроматографа в штатном режиме проводят автоматически в соответствии с программным обеспечением метода анализа. Регистрируют хроматограммы градуировочной смеси не менее трех раз. Градуировку потокового хроматографа проводят не реже чем один раз в сутки.

9.5.1.3 При обработке хроматограмм градуировочной смеси с помощью программного обеспечения автоматически проводится расчет градуировочных коэффициентов $K_j^{\text{град}}$ для каждого j-го компонента по формуле (3) и значений относительного размаха градуировочных коэффициентов.

$$K_j^{\text{град}} = \frac{x_j^{\text{град}}}{A_j^{\text{град}}}, \tag{3}$$

где $x_j^{\text{град}}$ — молярная доля j-го компонента в градуировочной газовой смеси;

$A_j^{\text{град}}$ — значение сигнала детектора от j-го компонента в градуировочной смеси, выраженное в единицах счета.

Значение относительного размаха градуировочных коэффициентов R_{K_j} рассчитывают по формуле

$$R_{K_j} = \frac{(K_{j\max}^{\text{град}} - K_{j\min}^{\text{град}})}{K_{j\text{ср}}^{\text{град}}} \cdot 100, \tag{4}$$

где $K_{j\max}^{\text{град}}$ и $K_{j\min}^{\text{град}}$ — максимальное и минимальное значения градуировочных коэффициентов для j-го компонента.

$K_{j\text{ср}}^{\text{град}}$ — среднеарифметическое значение градуировочных коэффициентов, вычисляемое по формуле

$$K_{j\text{ср}}^{\text{град}} = \frac{\sum_n K_j^{\text{град}}}{n}, \tag{5}$$

где n — число измерений.

Результат градуировки хроматографа принимают, если относительные значения размаха R_{K_j} полученных значений $K_j^{\text{град}}$ не превышают пределов допускаемых значений $R_{K_j}^*$, рассчитываемых для каждого j-го компонента по формуле

$$R^{+}_{K_j} = 0{,}8 \cdot \sqrt{(U_{oj})^2 - 2{,}0 \cdot (U^{град}_{oj})^2}, \quad (6)$$

где U_{oj} — относительная приписанная расширенная неопределенность результата измерений по данной МВИ для значения молярной доли j-го компонента, равного значению его молярной доле в градуировочной смеси, %;

$U^{град}_{oj}$ — относительная расширенная неопределенность значения молярной доли j-го компонента в градуировочной смеси, %.

Значения относительных расширенных неопределенностей U_o и $U^{град}_o$ вычисляют по формулам:

$$U_o = \frac{U}{x} \cdot 100 \quad \text{и} \quad U^{град}_o = \frac{U^{град}}{x} \cdot 100, \quad (7)$$

где U — расширенная абсолютная неопределенность результата измерения молярной доли компонента (таблица 2), %;

$U^{град}$ — расширенная абсолютная неопределенность молярной доли компонента в градуировочной газовой смеси, указанная в паспорте [таблица Б.1 (приложение Б)], %.

Проверку приемлемости градуировки лабораторного хроматографа проводит оператор.

Проверка приемлемости градуировки потокового хроматографа должна проводиться автоматически блоком управления хроматографом.

Если по результатам трех измерений не получен результат, удовлетворяющий требованиям норматива размаха, проводят дополнительное измерение и рассчитывают размах значений градуировочного коэффициента по результатам трех последовательно полученных значений.

За результат определения градуировочного коэффициента принимают среднеарифметическое значение из трех последовательно полученных значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости, $\overline{K}^{град}_j$.

В случае, если в серии из пяти измерений для лабораторного или потокового хроматографа не получено удовлетворяющее нормативам значение градуировочного коэффициента, измерения прекращают, выясняют причину нестабильности показаний хроматографа и предпринимают мероприятия по ее устранению.

Примечание — При подтверждении стабильности рабочих характеристик хроматографа может быть принято решение, при необходимости согласованное с контрагентом, об изменении периодичности градуировки хроматографа.

10 Выполнение измерений

10.1 После получения положительных результатов градуировки хроматографа приступают к выполнению измерений молярной доли компонентов анализируемого газа.

10.2 Дозирование пробы анализируемого природного газа в потоковый хроматограф осуществляется в автоматическом программируемом режиме.

После переключения линии подачи с градуировочного газа на анализируемый проводят продувку (9.5.1.2).

10.3 Дозирование пробы анализируемого природного газа в лабораторный хроматограф осуществляют в ручном или автоматическом режиме.

К входу дозирующего устройства лабораторного хроматографа подключают пробоотборник с пробой газа.

Проводят продувку (9.5.1.2).

После завершения продувки дозирующего устройства поток анализируемого газа перекрывают, закрывая вентиль тонкой регулировки; выжидают 1—2 с, необходимые для выравнивания давления газа в дозирующей петле с атмосферным, и переключают дозирующее устройство для ввода пробы газа в хроматографические колонки хроматографа.

10.4 После завершения регистрации хроматограммы с помощью встроенного или внешнего блока обработки данных автоматически осуществляется расчет значений молярной доли компонентов в ГГП.

Результаты расчета значений молярной доли компонентов пробы природного газа должны быть заархивированы и доступны для просмотра на мониторе компьютера или на распечатке отчета.

10.5 Градуировка хроматографа и анализ должны проводиться при одинаковых условиях, указанных в 8.2.1.1.

10.6 При режиме непрерывного анализа газа потоковым хроматографом выполнение измерений молярной доли компонентов проводится согласно заданному алгоритму работы хроматографа.

10.7 При периодическом анализе состава газа по точечным пробам, отобранным в пробоотборник, проводят два измерения молярной доли компонентов в пробе.

Проверяют приемлемость полученных результатов измерений. Проверку приемлемости двух последовательных измерений проводят по значению расхождения r

$$r_j = |x_{j1} - x_{j2}|, \tag{8}$$

где x_1 и x_2 — значения молярной доли компонента, полученные при двух измерениях, %.

Результаты считают приемлемыми, если r_j не превышает допускаемых значений r_j^*, рассчитываемых по формуле

$$r_j^* = 1{,}4 \cdot \sqrt{(U_j)^2 - 2{,}0 \cdot (U_j^{\text{град}})^2}, \tag{9}$$

где U_j — приписанная расширенная неопределенность результата измерений по данной МВИ для значения молярной доли j-го компонента, равного значению его молярной доли в градуировочной смеси, %.

При несоответствии полученных результатов измерений молярной доли требованиям приемлемости проводят еще одно измерение. Проверку приемлемости полученных результатов измерений проводят по результатам двух последовательно проведенных измерений.

В случае, если при проведении пяти измерений не получены удовлетворительные результаты, измерения прекращают. Пробу признают нестабильной и бракуют.

11 Обработка и оформление результатов измерений

11.1 Первичную обработку результатов хроматографических измерений молярной доли компонентов в пробе ГГП осуществляют с помощью встроенного или внешнего блока обработки данных.

11.2 Отчет блока обработки данных должен содержать следующую информацию:

- значения молярной доли компонентов x_j, %;
- значение молярной доли метана x_{CH_4}, %.

11.3 Значение молярной доли компонента x_j в пробе ГГП вычисляется автоматически с использованием программного обеспечения после завершения анализа в соответствии с формулой

$$x_j^{\text{ан}} = \overline{K}_j^{\text{град}} \cdot A_j^{\text{ан}}, \tag{10}$$

где $x_j^{\text{ан}}$ — молярная доля j-го компонента в анализируемой газовой смеси;

$\overline{K}_j^{\text{град}}$ — значение градуировочного коэффициента j-го компонента;

$A_j^{\text{ан}}$ — значение сигнала детектора j-го компонента в анализируемой газовой смеси, выраженное в единицах счета.

11.4 Определение молярной доли метана

Молярная доля метана может быть определена прямым измерением (далее — метан по анализу) или рассчитана (далее — метан по расчету).

11.4.1 Метан по анализу

При определении молярной доли всех компонентов по анализу полученные значения рассматриваются как ненормализованные значения молярной доли компонентов и обозначаются x_j^* (%).

В этом случае проводят нормализацию полученных при измерениях значений молярной доли компонентов в соответствии с ГОСТ 31371.2 (подраздел 5.6).

Проведение нормализации допускается только в случаях, когда сумма молярных долей компонентов (измеренных и неанализируемых, принятых как условно-постоянные) находится в пределах от 98 % до 102 %.

В случае если данное требование не соблюдается, следует провести расширенный анализ природного газа для уточнения значения молярной доли компонентов, которые не анализируются и рассматриваются как компоненты с условно постоянным значением молярной доли x_{oc}.

Нормализованное значение молярной доли x_j j-го компонента вычисляют по формуле

$$x_j = \frac{x_j^*}{\sum_{j=1}^{q} x_j^*} \cdot (100 - x_{oc}). \quad (11)$$

За результат измерения молярной доли компонента принимают нормализованное значение молярной доли.

11.4.2 Метан по разности

Молярную долю метана x_{CH_4}, %, в пробе газа рассчитывают как разность между 100 % и суммой молярных долей компонентов по формуле

$$x_{CH_4} = 100 - \sum_{j=2}^{q} x_j - x_{oc}. \quad (12)$$

При расчете молярной доли метана должна быть учтена молярная доля всех компонентов (измеренных и неанализируемых).

За результат измерения молярной доли компонентов (кроме метана) принимают значения:

- при непрерывном контроле (потоковые хроматографы) — полученное в данный момент единичное значение или среднеарифметическое значение, рассчитанное из всех полученных единичных значений за определенный промежуток времени;
- при периодическом контроле (лабораторные хроматографы) — среднеарифметическое значение из двух последовательно полученных результатов, удовлетворяющих требованиям 10.7.

11.5 Результат измерения молярной доли j-го компонента в анализируемой пробе газа записывают в виде

$$[x_j \pm U(x_j)] \ \%, \quad (13)$$

где $U(x_j)$ — расширенная неопределенность при коэффициенте охвата k, равном 2, результата измерения молярной доли компонента ГГП, выраженная в % (соответствует границе абсолютной погрешности при $P = 0,95$).

$U(x_j)$ для молярной доли компонента вычисляют по формулам, приведенным в таблице 2.

Значение относительной расширенной неопределенности результата измерения молярной доли $U_o(x_j)$ компонента пробы газа вычисляют по формуле

$$U_o(x_j) = \frac{U(x_j)}{x_j} \cdot 100. \quad (14)$$

11.6 Результат определения молярной доли компонента округляют до значащей цифры.

Округление до значащей цифры проводят следующим образом.

Сначала проводят округление вычисленного значения расширенной неопределенности $U(x_j)$ до значащей цифры, при этом сохраняют:

- две цифры, если первая значащая цифра равна 1 или 2;
- одну цифру, если первая значащая цифра равна 3 и более.

Затем проводят округление результата. Результат округляют до того же десятичного знака, которым заканчивается округленное значение абсолютной неопределенности $U(x_j)$.

11.7 Полученные результаты оформляют в виде протокола, форма которого приведена в ГОСТ 31371.1.

В протоколе дополнительно должна быть отражена следующая информация:

- источник данных по неанализируемым компонентам;
- способ определения молярной доли метана (по анализу или по разности);
- измерялся ли азот индивидуально или суммарно с кислородом.

12 Контроль качества измерений

12.1 При градуировке хроматографов проводят проверку приемлемости значений градуировочного коэффициента по 9.5.1.3.

Целесообразно следить за характером изменений среднего значения градуировочного коэффициента для каждого компонента $\overline{K}_j^{град.}$ при последующих градуировках. Настораживающими признаками являются:

- постоянное возрастание или убывание $\overline{K}_j^{град}$;

- отличие текущего $\overline{K}_j^{град}$ более чем на 30 % от значения, установленного при первичной градуировке.

12.2 При анализе проб природного газа проводят проверку приемлемости результатов измерений молярной доли компонента по 10.7.

12.3 В соответствии с планом межлабораторного контроля, а также в арбитражных ситуациях проводят контроль точности измерений с использованием контрольного образца состава природного газа в баллоне под давлением (ГСО-ИПГ или ГСО-ПГМ 1-го разряда с метрологическими характеристиками, приведенными в таблице Б.1 приложения Б).

Результаты контроля считают удовлетворительными при выполнении (для всех компонентов) двух условий:

- расхождение результатов двух параллельных измерений молярной доли компонента в контрольном образце не превышает допускаемого значения, вычисленного по формуле (9) для среднеарифметического значения;

- отклонение среднеарифметического значения результатов двух параллельных измерений молярной доли компонента от значения молярной доли, указанного в паспорте на контрольный образец, не превышает значения неопределенности, вычисленного по формулам таблицы 2 для значения, указанного в паспорте.

Приложение А
(справочное)

Оценка неопределенности результатов измерений молярной доли компонентов ГГП

В общем случае, оценка неопределенности результата измерений молярной доли компонентов включает в себя оценку стандартной неопределенности по типу А (U_A), стандартной неопределенности по типу В (U_B) и на их основе — расширенной стандартной неопределенности результата измерения молярной доли компонента.

А.1 Оценка неопределенности результатов измерений молярной доли компонентов природного газа, включая метан

А.1.1 Оценка стандартной неопределенности по типу А результата измерения молярной доли компонентов ГГП

Оценку стандартной неопределенности по типу А результата измерения молярной доли *j*-го компонента ($U_{A_{x_j}}$, % молярной доли) проводят по формуле

$$U_{A_{x_j}} = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_{ji} - x_j)^2}{n-1}, \qquad (A.1)$$

где x_{ji} — молярная доля *j*-го компонента при *i*-м измерении в пробе ГГП, %;

x_j — результат измерения молярной доли *j*-го компонента, %, рассчитанный по формуле

$$x_j = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_{ji}}{n}, \qquad (A.2)$$

где n — число измерений (не менее 5).

А.1.2 Оценка стандартной неопределенности по типу В результата измерения молярной доли компонента ГГП

Оценку относительной стандартной неопределенности по типу В результата измерения молярной доли *j*-го компонента $U_{\text{оВ}_{x_j}}$ проводят путем построения композиции неопределенностей средств измерений, метода измерений и неопределенностей от влияющих факторов.

При допущении о равновероятном распределении неопределенностей и условии, что число учитываемых составляющих равно четырем или менее четырех, $U_{\text{оВ}}$ вычисляют по формуле

$$U_{\text{оВ}} = \sqrt{\sum_{k=1}^{m} U^2_{\text{оВ}_k}}, \qquad (A.3)$$

где m — число учитываемых составляющих.

При оценке относительной стандартной неопределенности по типу В учитывают вклад следующих составляющих:

- относительной неопределенности, обусловленной неточностью измерений молярной доли компонента в градуировочной смеси, %;
- относительных неопределенностей, обусловленных изменениями барометрического давления и температуры окружающего воздуха за время измерений, %,
- относительной неопределенности, обусловленной нелинейностью детектора хроматографа или неточностью построения градуировочной зависимости, или неточностью определения относительных коэффициентов чувствительности, или др.

Примечание — При использовании электронных регуляторов расхода газа-носителя, компенсирующих зависимость расхода от температуры и давления окружающей среды, при оценке неопределенности по типу В $U_{\text{оВ}_p}$ и $U_{\text{оВ}_T}$ могут не учитываться.

Стандартная неопределенность по типу В результата измерений молярной доли *j*-го компонента может быть рассчитана на основании относительных значений неопределенностей учитываемых составляющих по формуле

$$U_{\text{В}_{x_j}} = \frac{U_{\text{оВ}}}{100} \cdot x_j. \qquad (A.4)$$

А.1.3 Оценка суммарной стандартной и расширенной неопределенностей результата измерения молярной доли *j*-го компонентов ГГП

Оценку суммарной стандартной $u_{c_{x_j}}$ и расширенной U_{x_j} неопределенностей результата измерения молярной доли *j*-го компонента ГГП (без учета знака) вычисляют по формулам:

$$u_{c_{x_j}} = \sqrt{(U_{A_{x_j}})^2 + \frac{(U_{B_{x_j}})^2}{3}}; \quad (A.5)$$

$$U_{x_j} = K \cdot u_{c_{x_j}}. \quad (A.6)$$

где K — коэффициент охвата, принимаемый равным 2 при оценке неопределенности результатов измерений (данная оценка соответствует границам погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$).

А.2 Оценка неопределенности результата измерения молярной доли метана при его определении по разности

А.2.1 Молярную долю метана x_{CH_4} рассчитывают по формуле

$$x_{CH_4} = 100 - \sum_{j=2}^{q} x_j, \quad (A.7)$$

где x_j — молярная доля j-го компонента природного газа;

q — количество компонентов в природном газе.

А.2.2 Оценку стандартной неопределенности по типу А результата измерений молярной доли метана $U_{A_{x\,CH_4}}$ проводят по формуле

$$U_{A_{x\,CH_4}} = \sqrt{\sum_{j=2}^{q} U^2_{A_{x_j}}}. \quad (A.8)$$

А.2.3 Оценку стандартной неопределенности по типу В результата измерения молярной доли метана $U_{B_{x\,CH_4}}$ рассчитывают по формуле

$$U_{B_{x\,CH_4}} = \sqrt{\sum_{j=2}^{q} U^2_{B_{x_j}}}. \quad (A.9)$$

А.2.4 Оценку суммарной стандартной $u_{c_{x\,CH_4}}$ и расширенной $U_{x\,CH_4}$ неопределенностей результата измерений молярной доли метана (без учета знака) вычисляют по формулам:

$$u_{c_{x\,CH_4}} = \sqrt{U^2_{A_{x\,CH_4}} + \frac{U^2_{B_{x\,CH_4}}}{3}}; \quad (A.10)$$

$$U_{x\,CH_4} = K \cdot u_{c_{x\,CH_4}}. \quad (A.11)$$

Приложение Б
(обязательное)

Требования к метрологическим характеристикам средств градуировки хроматографов, предназначенных для анализа природных газов

Б.1 Метрологические характеристики государственных стандартных образцов состава природного газа приведены в таблице Б.1.

Таблица Б.1

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов, %	Расширенная абсолютная неопределенность $U(x)$[1], %, при коэффициенте охвата $k = 2$
Метан	40—99,97	$-0,0093 \cdot x + 0,939$[2] $-0,0012 \cdot x + 0,150$[3]
Этан	0,001—15	$0,02 \cdot x + 0,00008$
Пропан	0,001—6,0	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Изобутан	0,001—4,0	$0,03 \ x + 0,00008$
н-Бутан	0,001—4,0	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Изопентан	0,001—2,0	$0,03 \cdot x + 0,00008$
н-Пентан	0,001—2,0	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Неопентан[4]	0,0005—0,05	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Гексаны	0,001—1,0	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Гептаны[4]	0,001—0,25	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Октаны[4]	0,001—0,05	$0,04 \cdot x + 0,00008$
Бензол[4]	0,001—0,05	$0,04 \cdot x + 0,00008$
Толуол[4]	0,001—0,05	$0,04 \cdot x + 0,00008$
Диоксид углерода	0,005—10,00	$0,03 \cdot x + 0,0004$
Гелий[4]	0,001—0,5	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Водород[4]	0,001—0,5	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Кислород[4]	0,005—2,0	$0,03 \cdot x + 0,0004$
Азот	0,005—15	$0,02 \cdot x + 0,0004$

[1] Расширенная неопределенность $U(x)$ в процентах при коэффициенте охвата $k = 2$ соответствует границе абсолютной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$.
[2] Формула применяется при определении молярной доли метана по разности.
[3] Формула применяется при измерении молярной доли метана впрямую.
[4] Указанные компоненты допускается не включать в состав градуировочной смеси, если измерения их молярной доли не проводят.

Б.2 Относительное отклонение значения молярной доли компонента в градуировочной смеси и пробе не должно превышать значений, указанных в ГОСТ 31371.6 (таблица 2).

Б.3 При использования хроматографа с краном обратной продувки и регистрации площадей пиков тяжелых углеводородов в виде суммарного пика $C_{6+высшие}$ в состав градуировочной смеси должны входить углеводородные компоненты от C_1 до *н*-C_6H_{14}.

Ориентировочное содержание тяжелых углеводородов устанавливают при периодическом определении полного компонентного состава или на основании статистических данных за предшествующий период.

Б.4 Для псевдокомпонентов C_6, C_{6+}, C_7 и C_8 градуировочные коэффициенты принимаются равными градуировочным коэффициентам, установленным для углеводорода нормального строения с таким же числом углеродных атомов. Допускается градуировочный коэффициент неопентана принимать равным градуировочному коэффициенту, установленному для изопентана.

Приложение В
(справочное)

Метод Б. Пример задания условий работы хроматографической системы при проведении измерений молярной доли кислорода, азота, диоксида углерода, углеводородов C_2—C_5 индивидуально и $C_{6+высшие}$

Таблица В.1 — Условия работы хроматографической системы

Характеристика колонки	Колонка 1	Колонка 2	Колонка 3	Колонка 4
Неподвижная фаза (массовая доля, %)	DC-200 (25)	DC-200 (25)	Porapak N	Молекулярное сито 5А
Носитель	Хромосорб	Хромосорб	—	—
Фракция, меш	50—80	50—80	50—80	50—80
Длина, м	0,3	2,0	1,7	2,0
Диаметр, мм	Наружный ∅ 4, внутренний ∅ 3			
Материал	Нержавеющая сталь			
Условия работы газового хроматографа				
Температура термостата колонок, °С	70			
Газ-носитель	Гелий			
Расход газа-носителя, $см^3$/мин	40			
Температура детектора, °С	100			
Объем пробы, $см^3$	1,5			
Время анализа, мин	20—25			
Детектор	ДТП			

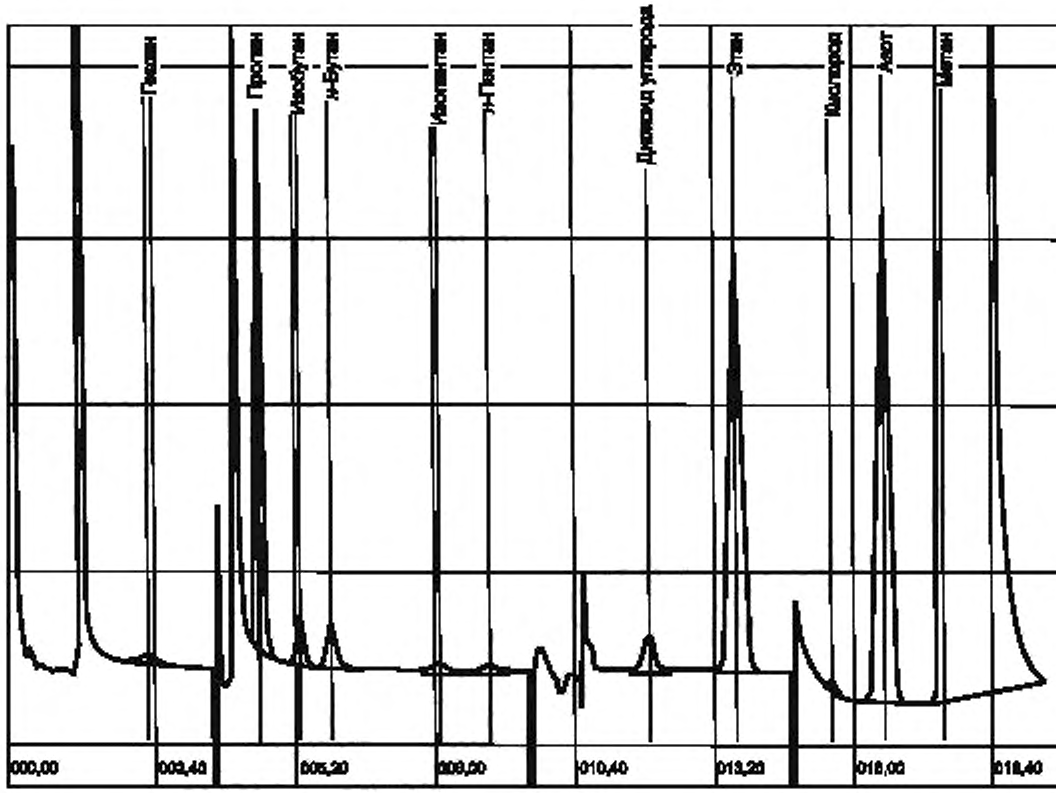

Рисунок В.1 — Пример типичной хроматограммы, полученной на четырех хроматографических колонках

Библиография

[1] ЛНПК4.463.000 ТУ — Вентили точной регулировки ВТР-1. Технические условия

[2] ТУ 3742-004-533-73-468—2006 — Натекатель Н-12. Технические условия

[3] ТУ 25-05-1664—74 — Манометры образцовые типа МО-160. Технические условия

[4] ТУ 25-11-1316—76 — Барометр-анероид М-98. Технические условия

[5] ТУ 25-11.1645—84 — Гигрометр психрометрический типа ВИТ-2. Технические условия

[6] ТУ 51-940—80 — Гелий газообразный. Технические условия

[7] ТУ 301-07-27—91 — Водород газообразный высокой чистоты. Технические условия

[8] ТУ 6-21-12—94 — Аргон газообразный высокой чистоты. Технические условия

[9] ТУ 6094711—81 — Кальций хлористый гранулированный обезвоженный. Технические условия

[10] Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением, утвержденные постановлением Госгортехнадзора № 91 от 01.06.2003 г.

[11] ГН 2.2.5.1313-03 — Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы

[12] ГОСТ Р 51330.19—99 (МЭК 60079-20—96) — Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 20. Данные по горючим газам и парам, относящиеся к эксплуатационному оборудованию

[13] ИСО 6975:1997[1)] — Природный газ. Расширенный анализ. Метод газовой хроматографии (ISO 6975:1997 Natural gas — Extended Analysis. Gas-Chromatographic Method)

[1)] Перевод стандарта — в базе данных ФГУП «Стандартинформ», рег. № ПСТ $\frac{28\ \ 99}{10}$.

УДК 662.767:658.562:006.354 МКС 75.060 Б19

Ключевые слова: природный газ, компонентный состав, хроматографический метод анализа, оценка неопределенности

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.С. Кабашова*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 07.04.2009. Подписано в печать 08.07.2009. Формат 60×84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная. Усл. печ. л. 3,26. Уч.-изд. л. 2,80. Тираж 303 экз. Зак. 399.

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