ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 56835— 2015

ГАЗ ПРИРОДНЫЙ СЖИЖЕННЫЙ. ГАЗ ОТПАРНОЙ ПРОИЗВОДСТВА ГАЗА ПРИРОДНОГО СЖИЖЕННОГО

Определение компонентного состава методом газовой хроматографии

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Обществом с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий — Газпром ВНИИГАЗ» (ООО «Газпром ВНИИГАЗ»)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 52 «Природный и сжиженные газы»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 23 декабря 2015 г. № 2195-ст

4 Методика измерений компонентного состава отпарного газа методом газовой хроматографии, изложенная в настоящем стандарте, аттестована в ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Свидетельство об аттестации от 18 мая 2015 г. № 11/РОСС RU.0001.310294—2015

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

6 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Октябрь 2019 г.

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, оформление, 2016, 2019

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 . . . 1
3 Термины и определения . . . 3
4 Требования безопасности . . . 3
5 Требования охраны окружающей среды . . . 4
6 Требования к квалификации персонала . . . 4
7 Метод измерений . . . 4
8 Условия выполнения измерений . . . 4
9 Требования к средствам измерений, испытательному и вспомогательному оборудованию, материалам и реактивам . . . 5
10 Отбор проб . . . 6
11 Подготовка к выполнению измерений . . . 7
12 Выполнение измерений . . . 7
13 Нормы погрешности (показатели точности) . . . 10
14 Обработка и оформление результатов измерений . . . 10
15 Контроль точности результатов измерений . . . 11
Приложение А (справочное) Типовая хроматограмма азота, метана, диоксида углерода и этана в отпарном газе . . . 12
Приложение Б (справочное) Типовая хроматограмма гелия, водорода, кислорода, азота и метана в отпарном газе . . . 13
Приложение В (справочное) Пример состава модулей и параметры работы газового хроматографа . . . 14
Библиография . . . 15

Введение

При производстве, хранении и транспортировании сжиженного природного газа неизбежно образуется отпарной газ как результат влияния более высокой температуры окружающей среды, работы резервуарных насосов, а также колебаний атмосферного давления. При этом по экологическим и экономическим соображениям выброс отпарного газа в атмосферу или факельное его сжигание нежелательны.

Как правило, отпарной газ возвращают в цикл сжижения природного газа путем компримирования при последующем охлаждении в рекуперативном теплообменнике или используют в качестве топливного газа для собственных нужд. При этом требуется учет количества и анализ качественных характеристик (например, числа Воббе, плотности и объемной теплоты сгорания) отпарного газа, для чего необходимо определение его компонентного состава.

Разработка настоящего стандарта обусловлена необходимостью стандартизации методики определения компонентного состава отпарного газа для расчета его физико-химических показателей. Компонентный состав отпарного газа является важной характеристикой, достоверное знание которой позволяет принимать обоснованные технологические решения и повышать эффективность утилизации отпарного газа, увеличивая тем самым энергетическую и экологическую эффективность процессов производства, хранения и транспортирования сжиженного природного газа.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГАЗ ПРИРОДНЫЙ СЖИЖЕННЫЙ. ГАЗ ОТПАРНОЙ ПРОИЗВОДСТВА ГАЗА ПРИРОДНОГО СЖИЖЕННОГО

Определение компонентного состава методом газовой хроматографии

Liquefied natural gas.Boil-off gas of liquefied natural gas production.
Determination of composition by gas chromatography method

Дата введения — 2017—01—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт распространяется на отпарной газ производства сжиженного природного газа, образующийся в технологическом оборудовании в процессах производства, хранения и транспортирования сжиженного природного газа.

Таблица 1 — Диапазоны молярной доли определяемых компонентов

Наименование компонента	Диапазон молярной доли*, %
Метан	70,00—99,97
Этан	0,001—2,0
Диоксид углерода	0,005—0,5
Гелий	0,001—0,5
Водород	0,001—0,5
Кислород	0,005—0,5
Азот	0,005—30
* Приведенные диапазоны молярной доли ограничены областью, для которой оценена неопределенность. Измерение молярной доли компонентов в соответствии с данным стандартом могут проводиться в более широких диапазонах, в этом случае неопределенность результатов измерений молярной доли компонентов может быть определена по формулам, приведенным в ГОСТ 31371.7—2008 (приложение А, п. А.1).	

1.2 Настоящий стандарт устанавливает хроматографический метод определения молярной доли компонентов отпарного газа производства сжиженного природного газа в диапазонах, приведенных в таблице 1.

1.3 Настоящий стандарт применяют в аналитических (испытательных) лабораториях, а также при использовании потоковых аналитических систем в процессах производства, хранения и транспортирования сжиженного природного газа.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты и документы:

ГОСТ 12.0.004 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.1.004 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

Издание официальное

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

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

ГОСТ 12.1.019 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.1.044 Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения

ГОСТ 12.4.009 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 12.4.021 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 17.2.3.02 Правила установления допустимых выбросов загрязняющих веществ промышленными предприятиями

ГОСТ 949 Баллоны стальные малого и среднего объема для газов на $P_р$ = 19,6 МПа (200 кгс/см^2). Технические условия

ГОСТ 3022 Водород технический. Технические условия

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

ГОСТ 13045 Ротаметры. Общие технические условия

ГОСТ 13861 Редукторы для газопламенной обработки. Общие технические условия

ГОСТ 14162 Трубки стальные малых размеров (капиллярные). Технические условия

ГОСТ 17433 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности

ГОСТ 17567 Хроматография газовая. Термины и определения

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

ГОСТ 30852.0—2002 (МЭК 60079-0:1998) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 0. Общие требования

ГОСТ 30852.1 (МЭК 60079-1:1998) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 1. Взрывозащита вида «взрывонепроницаемая оболочка»

ГОСТ 30852.5 (МЭК 60079-4:1975) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 4. Метод определения температуры самовоспламенения

ГОСТ 30852.10 (МЭК 60079-11:1999) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 11. Искробезопасная электрическая цепь i

ГОСТ 30852.19 (МЭК 60079-20:1996) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 20. Данные по горючим газам и парам, относящиеся к эксплуатации электрооборудования

ГОСТ 31370 (ИСО 10715:1997) Газ природный. Руководство по отбору проб

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

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

ГОСТ 31371.3 (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

ГОСТ 31371.4 (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

ГОСТ 31371.5 (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

ГОСТ 31371.6—2008 (ИСО 6974-6:2000) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 6. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов C_1—C_8 с использованием трех капиллярных колонок

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

ГОСТ ISO/IEC 17025 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

ГОСТ Р 8.563 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-1 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р ИСО 7870-2 Статистические методы. Контрольные карты Шухарта

ГОСТ Р 53521 Переработка природного газа. Термины и определения

СП 5.13130 Системы противопожарной защиты. Установки пожарной сигнализации и пожаротушения автоматические. Нормы и правила проектирования

СП 30.13330 Внутренний водопровод и канализация зданий. Актуализированная редакция

СП 31.13330 Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. Актуализированная редакция

СП 60.13330 Отопление, вентиляция и кондиционирование. Актуализированная редакция

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 ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ 31370, ГОСТ 17567, ГОСТ Р ИСО 5725-1, ГОСТ Р 53521, [1], а также следующий термин с соответствующим определением:

отпарной газ; ОГ: Газообразная смесь, состоящая преимущественно из метана и азота с примесью этана, водорода, гелия, кислорода, диоксида углерода, которая образуется в емкостях со сжиженным природным газом вследствие внешнего теплопритока, в процессах производства, хранения и транспортировки сжиженного природного газа.

4 Требования безопасности

4.1 Отпарной газ является газообразным малотоксичным пожаровзрывоопасным продуктом. По токсикологической характеристике ОГ относят к веществам 4-го класса опасности по ГОСТ 12.1.007.

4.2 При работе с ОГ учитывают предельно допустимые концентрации вредных веществ ОГ в воздухе рабочей зоны, установленные в ГОСТ 12.1.005.

4.3 Концентрацию вредных веществ в воздухе рабочей зоны при работе с ОГ определяют газоанализаторами, отвечающими требованиям ГОСТ 12.1.005.

4.4 Отпарной газ образует с воздухом взрывоопасные смеси. Концентрационные пределы воспламенения ОГ в смеси с воздухом, выраженные в процентах объемной доли метана: нижний — 4,4, верхний — 17,0 по ГОСТ 30852.19. Для ОГ конкретного состава концентрационные пределы воспламенения определяют по ГОСТ 12.1.044. Категория взрывоопасности и группа взрывоопасных смесей для смеси ОГ с воздухом — IIA и Т1 по ГОСТ 30852.5 соответственно.

4.5 При работе с ОГ соблюдают требования безопасности, отвечающие требованиям ГОСТ 12.1.004 и Федеральным нормам и правилам [2].

4.6 При отборе проб ОГ и проведении испытаний соблюдают требования ГОСТ 12.1.019.

4.7 Работающие с ОГ должны быть обучены правилам безопасности труда в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

4.8 Санитарно-гигиенические требования к показателям микроклимата и допустимому содержанию вредных веществ в воздухе рабочей зоны должны соответствовать ГОСТ 12.1.005 и гигиеническим нормативам [3].

4.9 Все операции с ОГ проводят в зданиях и помещениях, обеспеченных вентиляцией, отвечающей требованиям ГОСТ 12.4.021 и СП 60.13330.2012, соответствующих требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и имеющих средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

4.10 Искусственное освещение и электрооборудование зданий и помещений должны соответствовать требованиям взрывобезопасности ГОСТ 30852.0. В зданиях и помещениях также должен быть предусмотрен комплекс противопожарных мероприятий в соответствии с СП 30.13330, СП 31.13330 и СП 5.13130.

4.11 При выполнении измерений персоналом содержание в воздухе рабочей зоны вредных веществ, а также уровни электромагнитных излучений и прочие вредные производственные факторы не должны превышать санитарных норм.

4.12 Электронные блоки средств измерений (далее — СИ) и хроматографа, находящиеся во взрывоопасной зоне, должны быть выполнены во взрывозащищенном исполнении по ГОСТ 30852.1, ГОСТ 30852.10. Уровень и вид взрывозащиты СИ, вспомогательных и дополнительных устройств должны соответствовать классу взрывоопасных зон, категории и группе взрывоопасных смесей.

4.13 В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов безопасности, связанных с его применением. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за установление соответствующих правил по технике безопасности и охране здоровья персонала, а также определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием.

5 Требования охраны окружающей среды

5.1 Правила установления допустимых выбросов ОГ в атмосферу — по ГОСТ 17.2.3.02.

5.2 При проведении работ с ОГ соблюдают гигиенические требования к охране атмосферного воздуха населенных мест, регламентированные [4].

6 Требования к квалификации персонала

6.1 Операции, предшествующие выполнению измерений в соответствии с настоящим стандартом, проводят лица, имеющие квалификацию не ниже оператора 3-го разряда в соответствии со справочником [5].

6.2 Выполнение измерений и обработку результатов в соответствии с настоящим стандартом проводят лица, имеющие квалификацию не ниже лаборанта химического анализа 4-го разряда в соответствии со справочником [6], изучившие руководства по эксплуатации используемых средств измерений, а также требования настоящего стандарта.

6.3 Лица, указанные в 6.2, должны пройти обучение методам, изложенным в настоящем стандарте, применяемым методам анализа и обработки результатов измерений, изложенным в серии стандартов ГОСТ 31371.1-7, а также должны пройти обязательный инструктаж по охране труда и иметь допуск к работе с горючими газами, газовыми баллонами и иными сосудами, находящимися под давлением.

7 Метод измерений

7.1 Определение компонентного состава ОГ проводят методом газовой хроматографии с использованием лабораторных хроматографов или хроматографов потокового типа (промышленных). Общие принципы и методы анализа соответствуют требованиям, указанным в серии стандартов ГОСТ 31371.1-7. Методики (методы) измерений, используемые для целей данного стандарта, должны соответствовать требованиям ГОСТ Р 8.563.

7.2 Методы отбора проб должны соответствовать ГОСТ 31370 в части применяемых методов наполнения пробоотборных контейнеров. В части используемых материалов необходимо выполнять требования раздела 10 настоящего стандарта.

8 Условия выполнения измерений

8.1 При выполнении измерений методами газовой хроматографии соблюдают условия, указанные в эксплуатационной документации на хроматографическое оборудование.

8.2 При выполнении измерений соблюдают требования, установленные в эксплуатационной документации на используемые средства измерений.

Механические и прочие внешние воздействия, влияющие на работу используемых средств измерений, не должны превышать допустимые пределы, указанные в эксплуатационной документации на данные средства измерений.

8.3 При применении методов измерений, изложенных в серии стандартов ГОСТ 31371.3-6, соблюдают соответствующие требования (см. пункт 6 указанных стандартов) к условиям проведения анализа, а также учитывают требования ГОСТ 31371.2—2008 (подраздел 8.2) к условиям хроматографического разделения компонентов, приведенные в таблице 1 настоящего стандарта.

9 Требования к средствам измерений, испытательному и вспомогательному оборудованию, материалам и реактивам

9.1 Средства измерений применяют только при положительных результатах их поверки или калибровки, которые подтверждаются действующими свидетельствами о поверке (протоколами калибровки) или/и поверительными (калибровочными) клеймами.

СИ, результаты измерений которых используют в сфере распространения государственного регулирования обеспечения единства измерений, должны быть поверены.

СИ, результаты измерений которых не используют в сфере распространения государственного регулирования обеспечения единства измерений, допускается калибровать.

В сфере распространения государственного регулирования обеспечения единства измерений применяют СИ и стандартные образцы только утвержденного типа, которые должны быть зарегистрированы в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений и иметь соответствующие действующие свидетельства.

9.2 Диапазоны измерений применяемых СИ должны перекрывать диапазоны возможных значений измеряемых величин.

9.3 СИ должны быть укомплектованы эксплуатационной документацией, необходимой для правильной и безопасной эксплуатации данных СИ.

9.4 При измерении молярной доли компонентов ОГ используют следующие СИ, вспомогательные устройства и запасные принадлежности.

9.4.1 Газовый хроматограф потокового или лабораторного типа, удовлетворяющий требованиям 9.1 и 9.3, включающий:

а) детекторы по теплопроводности (далее — ДТП) или ДТП совместно с пламенно-ионизационным детектором с пределом обнаружения молярной доли компонентов:

1) по кислороду, азоту и диоксиду углерода — не более 0,0010 % для ДТП,

2) по углеводородам: не более 0,00005 % для пламенно-ионизационного детектора и не более 0,0005 % для ДТП,

3) по гелию и водороду — не более 0,0005 % для ДТП;

б) термостат колонок, способный поддерживать заданную температуру с погрешностью регулирования в пределах ± 0,1°С в рабочем диапазоне температур.

Примечание — В состав хроматографа может входить более одного термостата;

в) колонки насадочные и/или микронасадочные и/или капиллярные, обеспечивающие степень разделения в соответствии с требованиями 11.6.

Примечание — Параметры колонок и их наполнение — в соответствии с требованиями, изложенными в серии стандартов ГОСТ 31371.3-7;

г) обогреваемое дозирующее устройство (кран-дозатор), обеспечивающее ввод проб газа в хроматографические колонки.

Примечание — В состав хроматографа может входить более одного дозирующего устройства;

д) обогреваемое устройство переключения потока (кран обратной продувки).

Примечание — В состав хроматографа может входить более одного устройства переключения потока;

е) блок управления хроматографом;

ж) встроенный или внешний блок обработки и хранения хроматографической информации.

9.4.2 СИ температуры с диапазоном измерений от 0 °С до 55 °С и пределом допускаемой погрешности не более 0,2 °С (например, термометр ртутный стеклянный I класса по ГОСТ 28498).

9.4.3 СИ температуры с диапазоном измерений от минус 20°С до 40 °С и пределом допускаемой погрешности не более 0,5 °С.

9.4.4 СИ давления, обеспечивающее измерение атмосферного давления в диапазоне от 80 до 169 кПа с пределом допускаемой основной погрешности не более 0,7 кПа.

Пример — барометр-анероид БАММ-1.

9.4.5 СИ относительной влажности, обеспечивающее измерение относительной влажности воздуха в диапазоне от 30 % до 90 % с пределом абсолютной погрешности не более 6 % в интервале значений температуры по «сухому» термометру от 10 °С до 30 °С.

Пример — психрометр аспирационный МВ-4-2М.

9.4.6 Для градуировки хроматографа применяют градуировочную газовую смесь — стандартный образец природного газа или аттестованную газовую смесь, приготовленную в соответствии с указаниями методики (метода) измерений, удовлетворяющую следующим требованиям:

- относительные отклонения значений молярной доли компонентов в градуировочной смеси и соответствующих анализируемых компонентов в пробе не должны превышать значения, указанные в ГОСТ 31371.6—2008 (таблица 2);
- расширенные неопределенности молярной доли компонентов в градуировочной смеси не должны превышать значения, определяемые по формулам ГОСТ 31371.7—2008 (приложение Б, таблица Б.1).

9.4.7 СИ расхода газа с приведенной погрешностью измерения не более 1 % от верхнего предела измерений.

Пример — ротаметр по ГОСТ 13045.

Примечание — В случае применения системы регулирования расхода газа указанные СИ также должны удовлетворять требованиям, установленным в эксплуатационной документации данной системы.

9.4.8 Пробоотборники или стационарная система отбора проб в соответствии с положениями ГОСТ 31370.

9.4.9 Регулятор давления двухступенчатый.

9.4.10 Обогреваемая линия подачи проб. Обогрев организовывают в соответствии с требованиями ГОСТ 31370.

9.4.11 Баллон из углеродистой стали марки 150у вместимостью 40 дм^3 по ГОСТ 949.

9.4.12 Редуктор баллонный типа БКО-25-2 или БКО-50-2 по ГОСТ 13861.

9.4.13 Гелий газообразный высокой чистоты, с объемной долей основного компонента не менее 99,999 %.

9.4.14 Аргон газообразный высокой чистоты, с объемной долей основного компонента не менее 99,998 %.

9.4.15 Водород по ГОСТ 3022, марка А, или водород электролитический.

9.4.16 Воздух сжатый класса 0 по ГОСТ 17433.

Примечание — Допускается использовать другие СИ, испытательное и вспомогательное оборудование, материалы и реактивы, не уступающие по своим метрологическим и квалификационным характеристикам СИ, испытательному и вспомогательному оборудованию, материалам и реактивам, перечисленным в 9.4.1—9.4.16.

10 Отбор проб

10.1 Отбор проб ОГ проводят таким образом, чтобы состав ОГ в пробе соответствовал его составу в точке отбора. Методы и средства, используемые для отбора и хранения проб ОГ, должны соответствовать ГОСТ 31370.

10.2 Для отбора проб ОГ в пробоотборники из газопроводов и емкостей хранения СПГ в них оборудуют точку отбора, оснащенную пробоотборным устройством, исключающим отбор проб потока, содержащего жидкую фазу.

10.3 Элементы пробоотборной системы, непосредственно контактирующие с ОГ, должны быть изготовлены из нержавеющей стали марок 08Х18Н10Т, 12Х18Н10Т по ГОСТ 5632 или других, аналогичных им по свойствам, рассчитанных на работу в условиях криогенных температур.

10.4 В качестве пробоотборных линий используют стальные трубки по ГОСТ 14162. Пробоотборные линии должны быть по возможности короткими и малого внутреннего диаметра, но не менее 3 мм.

10.5 Перед отбором пробы ОГ необходимо убедиться, что температура ОГ на выходе пробоотборной системы до его передачи в анализатор или пробоотборник не ниже температуры окружающей среды (или места предполагаемого хранения пробы) более чем на 10 °С.

10.6 В том случае, если используемая пробоотборная система не позволяет обеспечить требование согласно 10.5, ее необходимо снабдить подогревающим устройством в соответствующем взрывозащищенном исполнении по ГОСТ 30852.1, ГОСТ 30852.10.

10.7 В том случае, если требуемая температура ОГ (по 10.5) на выходе из пробоотборной системы обеспечена, пробу ОГ можно направлять далее непосредственно в анализатор или в пробоотборник.

10.8 Прямой отбор проб ОГ на хроматограф потокового типа проводят по ГОСТ 31370 с учетом требований руководства по эксплуатации хроматографа и настоящего стандарта.

10.9 Косвенный отбор проб ОГ проводят в баллоны-пробоотборники или в поршневые пробоотборники с учетом требований настоящего стандарта и ГОСТ 31370.

10.10 При использовании поршневых пробоотборников (постоянного давления) отбор проб ОГ выполняют с учетом требований эксплуатационной документации пробоотборника.

11 Подготовка к выполнению измерений

11.1 Подготовку к определению компонентного состава ОГ проводят в соответствии с требованиями настоящего стандарта и руководства по эксплуатации хроматографа.

11.2 Установку и кондиционирование хроматографических колонок проводят в соответствии с паспортами на колонки.

11.3 Хроматографическое разделение компонентов пробы ОГ проводят с использованием разделительных колонок, расположенных в термостате, работающем в изотермическом режиме или в режиме температурного программирования.

11.4 Для детектирования компонентов используют ДТП или ДТП совместно с пламенно-ионизационным детектором.

11.5 Необходимо убедиться, что отношение высоты пика определяемого компонента к уровню флуктуационных шумов нулевого сигнала на участке хроматограммы вблизи данного компонента — не менее 10.

11.6 Для обеспечения надежного измерения молярной доли определяемых компонентов убеждаются, что значение степени разделения двух соседних пиков R_{AB} более или равно 1. Степень разделения двух соседних пиков рассчитывают по формуле

$$R_{AB} = 2 \cdot \frac{\tau_A - \tau_B}{\lambda_A + \lambda_B}, \quad (1)$$

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

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

11.7 Степень разделения двух соседних пиков контролируют для пар компонентов метан — диоксид углерода, диоксид углерода — этан.

12 Выполнение измерений

12.1 Определение компонентного состава ОГ проводят с учетом требований настоящего стандарта и руководства по эксплуатации хроматографа.

12.2 Измерения молярной доли компонентов ОГ проводят с учетом требований ГОСТ 31371.1 и ГОСТ 31371.2. При измерении молярной доли компонентов ОГ применяют методы, изложенные в серии стандартов ГОСТ 31371.3-7 в части состава аналитического оборудования и условий хроматографического анализа.

12.3 Молярную долю гелия, водорода, азота, кислорода, диоксида углерода, углеводородов C_1—C_2 измеряют индивидуально для каждого из перечисленных компонентов. Типовые хроматограммы разделения пробы ОГ на данных модулях приведены в приложениях А и Б.

12.4 Примеры состава модулей хроматографа для разделения компонентов ОГ и параметры работы хроматографа приведены в таблицах В.1 и В.2 (см. приложение В).

12.5 Перед анализом пробы ОГ проводят градуировку хроматографа методом абсолютной градуировки (по одной точке) с использованием газовой смеси, удовлетворяющей требованиям 9.4.5.

12.6 Баллон с газовой смесью подсоединяют к инжектору-дозатору (крану-дозатору) хроматографа, при этом используют по возможности короткие подводящие линии. В качестве соединительных линий используют трубки или капилляры, изготовленные из нержавеющей стали по ГОСТ 14162. На линии баллон с газовой смесью — дозатор хроматографа устанавливают фильтр от механических примесей с размерами пор от 1 до 10 мкм. Материал фильтра не должен изменять состав подаваемой на хроматограф газовой смеси или пробы ОГ.

12.7 Продувают газовой смесью подводящую линию и кран-дозатор или подводящую линию к инжектору-дозатору со скоростью от 45 до 55 $см^3$/мин. Измерение расхода газовой смеси проводят с помощью СИ расхода. Необходимый объем газа продувки — не менее 20-кратного суммарного объема соединительных линий и дозирующих петель.

12.8 Градуировку хроматографа проводят не реже чем один раз в сутки. При этом регистрируют не менее трех хроматограмм газовой смеси.

12.9 Построение градуировочной зависимости сигнала детектора от молярной доли компонента проводят с использованием программного обеспечения. Градуировочные коэффициенты $K_j^{\text{град}}$ для каждого j-го компонента рассчитывают по формуле

$$K_j^{\text{град}} = \frac{x_j^{\text{град}}}{A_j^{\text{град}}}, \tag{2}$$

где $x_j^{\text{град}}$ — молярная доля определяемого j-го компонента;

$A_j^{\text{град}}$ — площадь пика j-го компонента, выраженная в единицах счета.

12.10 Относительный размах градуировочных коэффициентов R_{K_j} рассчитывают по формуле

$$R_{K_j} = \frac{\left(K_{j\max}^{\text{град}} - K_{j\min}^{\text{град}}\right)}{K_{jcp}^{\text{град}}} \cdot 100, \tag{3}$$

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

$K_{jcp}^{\text{град}}$ — среднеарифметическое значение градуировочных коэффициентов, которое рассчитывают по формуле

$$K_{jcp}^{\text{град}} = \frac{\sum_n K_j^{\text{град}}}{n}, \tag{4}$$

где n — число измерений.

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

$$R_{K_j}^* = 0{,}8 \cdot \sqrt{\left(U_{oj}\right)^2 - 2{,}0 \cdot \left(U_{oj}^{\text{град}}\right)^2}, \tag{5}$$

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

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

12.12 Значения относительных расширенных неопределенностей U_{oj} и $U_{oj}^{\text{град}}$ рассчитывают по формулам:

$$U_{oj} = \frac{U_j}{x_j} \cdot 100, \tag{6}$$

где U_j — расширенная абсолютная неопределенность результата измерения молярной доли компонента, %, указанная в таблице 2;

$$U_{oj}^{\text{град}} = \frac{U_j^{\text{град}}}{x_j} \cdot 100, \quad (7)$$

где $U_j^{\text{град}}$ — расширенная абсолютная неопределенность молярной доли компонента в градуировочной газовой смеси по ГОСТ 31371.7—2008 (таблица Б.1), %.

12.13 Проверку приемлемости градуировки хроматографа проводит оператор или автоматически, используя управляющую хроматографом программу.

12.14 Если по результатам трех измерений не получен результат, удовлетворяющий требованиям норматива размаха (см. 12.11), то проводят дополнительное измерение и рассчитывают размах значений градуировочного коэффициента по результатам трех последовательно полученных значений.

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

12.16 Если в серии из пяти измерений не получено удовлетворяющее нормативам значение градуировочного коэффициента, то измерения прекращают, выясняют причины нестабильности показаний хроматографа и принимают меры по их устранению.

12.17 Подачу пробы ОГ по соединительным трубкам в инжектор-дозатор (кран-дозатор) хроматографа проводят в автоматическом (для потокового хроматографа) или ручном режиме.

12.18 После завершения регистрации хроматограмм с помощью встроенного или внешнего блока обработки данных автоматически рассчитываются значения молярной доли компонентов в пробе ОГ в соответствии с формулой (10).

12.19 При анализе пробы ОГ на потоковом хроматографе выполнение измерений молярной доли компонентов проводят через заданные в управляющей программе интервалы времени. За результат измерения молярной доли компонентов принимают единичное значение или среднеарифметическое значение, рассчитанное из всех полученных единичных значений за определенный промежуток времени. Проверку приемлемости полученных результатов измерений в этом случае не проводят.

12.20 При анализе пробы ОГ на лабораторном хроматографе проводят два измерения молярной доли компонентов в пробе ОГ. После получения результатов измерений проводят проверку приемлемости полученных результатов измерений по значению расхождения r для двух последовательных измерений, которое рассчитывают по формуле

$$r_j = \left| x_{j1} - x_{j2} \right|, \quad (8)$$

где x_{j1} и x_{j2} — два измеренных значения молярной доли j-го компонента, %.

12.21 Результаты принимают, если r_j не превышает допускаемых значений r_j^*, которые рассчитывают по формуле

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

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

$U_j^{\text{град}}$ — расширенная абсолютная неопределенность молярной доли j-го компонента в градуировочной газовой смеси по ГОСТ 31371.7—2008 (таблица Б.1), %.

За результат измерений принимают среднее арифметическое значение, рассчитываемое из результатов двух последовательных единичных измерений, удовлетворяющих условию (8).

12.22 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, удовлетворяющих условиям (8) и (9).

12.23 Если в серии из пяти измерений не получены удовлетворительные результаты, то измерения прекращают. Пробу ОГ при этом признают нестабильной и забраковывают, после чего предпринимают действия по установлению и устранению причин нестабильности показаний.

Примечание — Причинами расхождения результатов, превышающих нормативы, могут быть нарушение герметичности внутренних газовых линий хроматографа или внешних газовых коммуникаций или другие причины.

12.24 Обработку и оформление полученных результатов измерений проводят по разделу 14.
12.25 Контроль точности измерений проводят по разделу 15.

13 Нормы погрешности (показатели точности)

При соблюдении всех требуемых условий проведения анализа в соответствии с данным методом значение расширенной неопределенности результатов измерений молярной доли компонентов в анализируемой пробе ОГ $U(x)$ вычисляют по формулам, приведенным в таблице 2.

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

Наименование компонента	$U(x)$, %
Метан	– 0,0023 · x + 0,29
Этан	0,04 · x + 0,00026
Диоксид углерода	0,06 · x + 0,0012
Гелий	0,06 · x + 0,00024
Водород	0,06 · x + 0,00024
Кислород	0,06 · x + 0,0012[1)]
Азот	0,04 · x + 0,0013

[1)] В том случае, когда не требуется измерение молярной доли кислорода, проводят измерение суммарной молярной доли азота и кислорода как одного компонента со свойствами азота.

14 Обработка и оформление результатов измерений

14.1 После окончания анализа программное обеспечение вычисляет значение молярной доли компонента x_j в пробе ОГ в соответствии с формулой

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

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

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

$A_j^{\text{ан}}$ — площадь пика j-го компонента в анализируемой пробе, выраженная в единицах счета.

14.2 При определении молярной доли всех компонентов полученные значения рассматривают как ненормализованные значения молярной доли компонентов и обозначают x_j^*, %. Далее проводят нормализацию полученных при измерениях значений молярной доли компонентов. Нормализация результатов допускается в случае, если значение суммы ненормализованных молярных долей анализируемых компонентов находится в диапазоне от 98 % до 102 %. Если сумма ненормализованных значений молярной доли компонентов находится внутри указанного диапазона значений, то нормализованные значения молярной доли x_j j-го компонента в пробе ОГ рассчитывают по формуле

$$x_j = \frac{x_j^*}{\sum_{j=1}^{q} x_j^*} \cdot 100, \tag{11}$$

где $\sum_{j=1}^{q} x_j^*$ — сумма ненормализованных значений молярной доли определяемых компонентов.

14.3 Если $\sum_{j=1}^{q} x_j^*$ выходит из указанного диапазона, то процедуру градуировки проводят заново и пересчитывают ранее полученные результаты анализа, а затем, удостоверившись, что значение $\sum_{j=1}^{q} x_j^*$ находится в интервале от 98 % до 102 %, вычисляют значения молярной доли x_j j-го компонента в пробе ОГ по формуле (11).

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

14.5 Результат измерения молярной доли j-го компонента в анализируемой пробе ОГ записывают в виде

$$\left[x_j \pm U\left(x_j\right)\right]\%, \quad (12)$$

где $U(x_j)$ — расширенная неопределенность результата измерения молярной доли компонента ОГ при коэффициенте охвата k, равном 2, %.

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

14.7 Результат определения молярной доли компонента округляют до значащей цифры следующим образом:

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

а) две цифры, если первая значащая цифра равна 1 или 2,

б) одну цифру, если первая значащая цифра равна 3 и более;

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

14.8 Полученные результаты оформляют в виде протокола в соответствии с требованиями ГОСТ ISO/IEC 17025.

15 Контроль точности результатов измерений

15.1 Контроль точности результатов измерений включает в себя:

- проверку приемлемости значений градуировочного коэффициента по 12.9—12.16;
- проверку приемлемости результата измерений молярной доли компонентов в пробе ОГ по 12.20—12.24;
- контроль точности результатов измерений с применением стандартного образца состава газа.

15.2 Контроль точности результатов измерений в лаборатории при реализации настоящей методики осуществляют по 15.2.2 или ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя контроль стабильности относительного среднеквадратического отклонения промежуточной прецизионности по ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 (пункт 6.2.3) и показателя правильности по ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002 (пункт 6.2.4).

15.2.1 Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта по ГОСТ Р ИСО 7870-2.

При неудовлетворительных результатах контроля, например превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений и устраняют их.

15.2.2 Контроль точности результатов измерений выполняют для каждого из измеряемых компонентов, приведенных в таблице 1 (далее — контролируемые компоненты).

Для контроля точности результатов измерений используют стандартные образцы состава газа в баллоне под давлением ГСО-ИПГ первого разряда (далее — СО), расширенные неопределенности молярной доли контролируемых компонентов в которых не превышают значения, определяемые по формулам ГОСТ 31371.7—2008 (приложение Б, таблица Б.1).

Рассчитывают расхождение между двумя последовательными измерениями молярной доли контролируемого компонента в СО и убеждаются, что полученное расхождение не превышает допускаемого значения r_j^*, рассчитываемого по формуле (9) для среднеарифметического значения результатов указанных измерений.

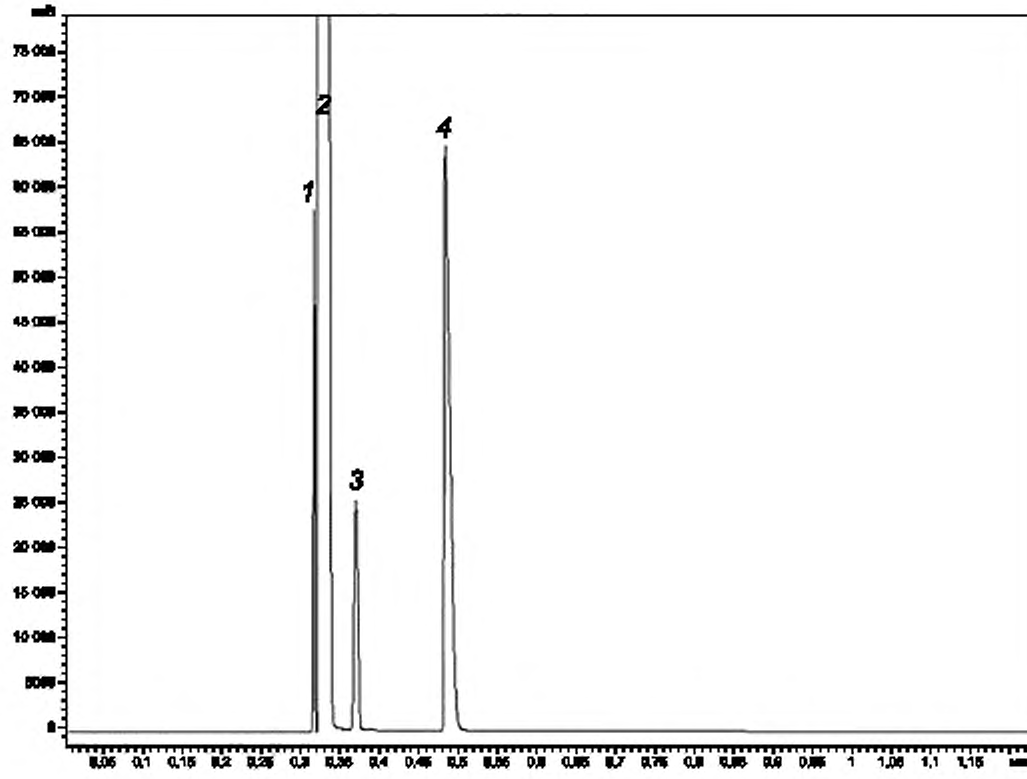
Рассчитывают абсолютное отклонение среднеарифметического двух результатов последовательных измерений молярной доли контролируемого компонента от значения молярной доли, указанного в паспорте качества СО, и удостоверяются, что полученное отклонение не превышает значения неопределенности результата измерений этого компонента, рассчитанной по формулам таблицы 2 для значения молярной доли контролируемого компонента, указанного в паспорте СО.

При неудовлетворительных результатах контроля точности результатов измерений выясняют причины этих отклонений и устраняют их.

Приложение А
(справочное)

Типовая хроматограмма азота, метана, диоксида углерода и этана в отпарном газе

А.1 Пример типовой хроматограммы азота, метана, диоксида углерода и этана, полученной при анализе отпарного газа, приведен на рисунке А.1.



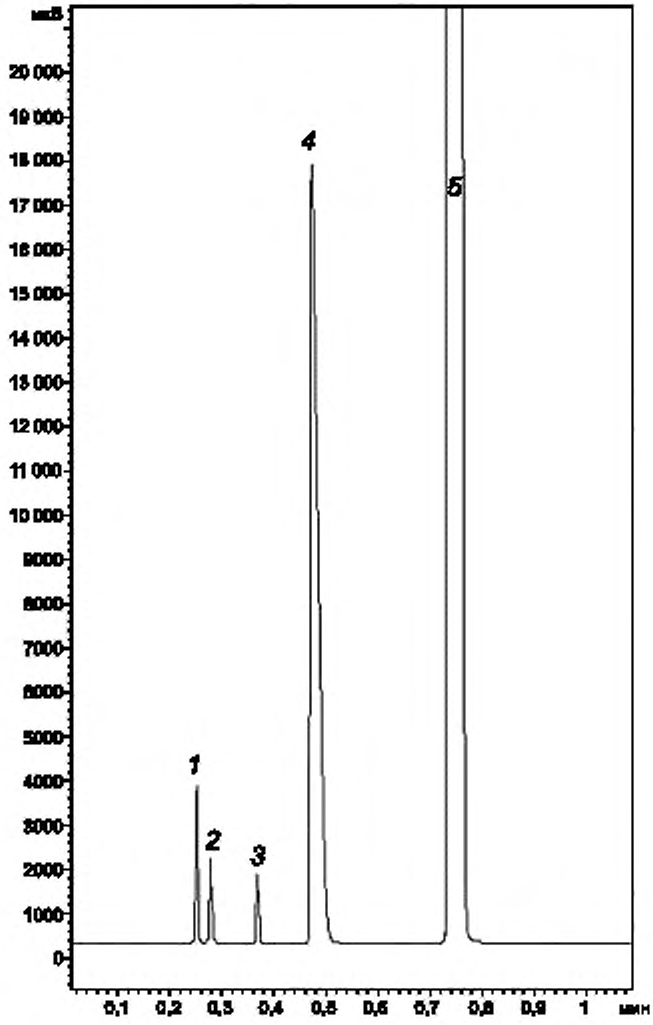
1 — азот + кислород; *2* — метан; *3* — диоксид углерода; *4* — этан

Рисунок А.1 — Типовая хроматограмма азота, метана, диоксида углерода и этана в отпарном газе

Приложение Б
(справочное)

Типовая хроматограмма гелия, водорода, кислорода, азота и метана в отпарном газе

Б.1 Пример типовой хроматограммы гелия, водорода, кислорода, азота и метана, полученной при анализе отпарного газа, приведен на рисунке Б.1.



1 — гелий; *2* — водород; *3* — кислород; *4* — азот; *5* — метан

Рисунок Б.1 — Типовая хроматограмма гелия, водорода, кислорода, азота и метана в отпарном газе

Приложение В
(справочное)

Пример состава модулей и параметры работы газового хроматографа

В.1 Пример состава модулей и параметры работы газового хроматографа 490 Micro GC (Agilent, США) приведены в таблицах В.1 и В.2.

Таблица В.1 — Состав модулей хроматографа

Состав модуля хроматографа	Измеряемые компоненты
Модуль 1 содержит: инжектор-дозатор; капиллярную колонку Poraplot Q длиной 10 м, внутренним диаметром 0,25 мм, с обратной продувкой на сброс; микро-ДТП	Азот, диоксид углерода и углеводороды C_1—C_2
Модуль 2 содержит: инжектор-дозатор; капиллярную колонку Molsieve 5A 10 м, внутренним диаметром 0,32 мм, с обратной продувкой на сброс; микро-ДТП	Гелий, водород, кислород, метан

Таблица В.2 — Параметры работы хроматографа при проведении градуировки и анализа

Параметр	Значение
Температурный режим термостата колонок	Изотермический
Температура модуля 1; модуля 2, °С	70; 40
Температура инжектора-дозатора, °С	100
Давление газа-носителя на вход модуля 1 (гелий); модуля 2 (аргон), кПа	150; 100
Время продувки дозы инжектора-дозатора, с	30
Время обратной продувки (модуль 1); (модуль 2), с	10; 7
Объем пробы, $см^3$	От 0,001 до 0,010
Общее время анализа, мин	3

Библиография

[1] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 29—2013 — Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения

[2] Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила безопасности в нефтяной и газовой промышленности» (утверждены приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 12 марта 2013 г. № 101)

[3] Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1313—2003[1)] — Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны

[4] Санитарные правила и нормы СанПиН 2.1.6.1032—2001 — Гигиенические требования к обеспечению качества атмосферного воздуха населенных мест

[5] Единый тарифно-квалификационный справочник работ и профессий рабочих. Выпуск 6. Разделы «Бурение скважин», «Добыча нефти и газа» (утвержден постановлением Минтруда РФ от 14 ноября 2000 г. № 81)

[6] Единый тарифно-квалификационный справочник работ и профессий рабочих. Выпуск 1. Раздел: «Профессии рабочих, общие для всех отраслей народного хозяйства» (утвержден совместным постановлением Госкомтруда СССР и Секретариата ВЦСПС от 31 января 1985 г. № 31/3-30)

[1)] Отменен.

УДК 543.272.1:006.354 ОКС 75.060

Ключевые слова: отпарной газ, производство, сжиженный природный газ, определение компонентного состава, метод газовой хроматографии, молярная доля, отбор проб, контроль точности

Редактор *Е.В. Яковлева*
Технические редакторы *В.Н. Прусакова, И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.Ю. Каболова*
Компьютерная верстка *Д.В. Кардановской*

Сдано в набор 22.10.2019. Подписано в печать 09.12.2019. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,33. Уч.-изд. л. 2,05.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
gost.e-ecolog.ru stinfo.ru

gost.e-ecolog.ru