МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 31371.7— 2020

Газ природный

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ОЦЕНКОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ

Часть 7

Методика измерений молярной доли компонентов

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2020

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Публичным 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 Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 52 «Природный и сжиженные газы»

3 ПРИНЯТ Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 31 августа 2020 г. № 132-П)

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
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 октября 2020 г. № 940-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 31371.7—2020 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 марта 2021 г.

5 Настоящий стандарт разработан с учетом потребностей национальной экономики указанных выше государств и особенностей межгосударственной стандартизации и входит в серию стандартов ГОСТ 31371 с общим наименованием «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности»

6 ВЗАМЕН ГОСТ 31371.7—2008

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© Стандартинформ, оформление, 2020

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 1
3 Показатели точности измерений 2
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам и реактивам 2
4.1 Основные средства измерений 2
4.2 Вспомогательные средства измерений, устройства, материалы и реактивы 5
5 Метод измерений 6
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 8
7 Требования к квалификации оператора 9
8 Условия проведения хроматографического анализа 9
8.1 Общие условия выполнения хроматографических измерений 9
8.2 Условия хроматографического разделения компонентов природного газа 9
9 Подготовка к выполнению измерений 10
9.1 Установка хроматографических колонок 10
9.2 Регенерация хроматографических колонок 10
9.3 Монтаж и подготовка аппаратуры 11
9.4 Настройка хроматографа 11
9.5 Градуировка хроматографа 11
9.6 Отбор проб 17
10 Порядок выполнения измерений 17
11 Обработка и оформление результатов измерений 18
12 Контроль точности результатов измерений 20
Приложение А (справочное) Оценка неопределенности измерений молярной доли компонентов природного газа 22
Приложение Б (обязательное) Алгоритм проверки линейности сигнала детектора хроматографа 24
Приложение В (обязательное) Требования к метрологическим характеристикам средств градуировки хроматографов, предназначенных для анализа природного газа 26
Приложение Г (справочное) Перечень рекомендуемых вспомогательных средств измерений и оборудования 30
Приложение Д (справочное) Примеры задания условий работы хроматографической системы при проведении измерений молярной доли компонентов природного газа 31

Введение

В основу настоящего стандарта положены аттестованные методики измерений:

- Методика измерений молярной доли компонентов природного газа методом газовой хроматографии (свидетельство об аттестации № 1057/207-(Ra.RU.310494)-2019 от 15 февраля 2019 г., внесенная в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (регистрационный номер ФР.1.31.2019.33714);

- Методика измерений молярной доли компонентов природного газа переменного состава и определения физико-химических показателей (свидетельство об аттестации № 739/206-(01.00250)-2016 от 15 марта 2016 г., внесенная в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (регистрационный номер ФР.1.31.2017.28235).

Поправка к ГОСТ 31371.7—2020 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика измерений молярной доли компонентов

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Предисловие. Таблица согласования	—	Азербайджан | AZ | Азстандарт

(ИУС № 9 2023 г.)

МКС 75.060

Поправка к ГОСТ 31371.7—2020[1)] Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика измерений молярной доли компонентов

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Пункт 5.4	на потоковых хроматографах.	на потоковых хроматографах*).
сноска —*)	—	_____ * Для реализации методов А и Б допускается применение специализированных хроматографов, предназначенных согласно описанию типа СИ для выполнения измерений по ГОСТ 31371.7—2008.

1) Поправка действует только на территории Российской Федерации.

(ИУС № 8 2024 г.)

МКС 75.060

Поправка к ГОСТ 31371.7—2020 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика измерений молярной доли компонентов

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Раздел 5. Пункт 5.2.2, первый абзац	тяжелее *н*-пентана и градуировочного коэффициента,	тяжелее *н*-пентана, определенной методом обратной продувки и градуировочного коэффициента,
первый абзац, второе перечисление	- по C_{6+} в ГСО-ПГМ при измерении молярной доли тяжелых углеводородов или по C^*_{6+} в ГСО-ПГМ при определении физико-химических показателей ПГ (см. таблицу В.2.2 приложения В).	- по C_{6+} или по C^*_{6+} в СО-ПГМ (см. таблицу В.2.2 приложения В).
Пункт 5.6	(при необходимости с учетом подраздела 4.2 ГОСТ 31370—2007)	(при необходимости с учетом рекомендаций по частоте отбора проб ГОСТ 31370)
Раздел 9. Подпункт 9.5.2.4, второй абзац	(приложение Е)	(приложение F)
Раздел 11. Пункт 11.4.1, второй абзац	В этом случае проводят нормализацию полученных при измерениях значений молярной доли компонентов одним из методов, приведенных в ГОСТ 31371.1—2020 (подраздел 6.9).	—
Пункт 11.4.3, второе перечисление	- при периодическом контроле удовлетворяющих требованиям 10.7.	- при периодических измерениях удовлетворяющих требованиям 10.6.
Раздел 12. Пункт 12.1, первый абзац, второе перечисление	по 10.7.	по 10.6.
Приложение В. Таблица В.2.1, графа «Диапазон молярной доли компонентов, %» для «*н*-Гексан»	0,0010—1,0	0,0010—1,5
Таблица В.2.2.	молярной доли C^*_{6+}	молярной доли C_{6+}
сноска — [1]	бензола и толуола.	бензола, толуола и др.
сноска — [2]	молярной доли C^*_{+6} по *н*-C_6H_{12}.	молярной доли C^*_{6+} по *н*-C_6H_{14} с использованием метода обратной продувки.

(ИУС № 10 2024 г.)

Поправка к ГОСТ 31371.7—2020 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика измерений молярной доли компонентов

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Армения	AM	ЗАО «Национальный орган по стандартизации и метрологии» Республики Армения

(ИУС № 4 2025 г.)

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

Газ природный

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ОЦЕНКОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ

Часть 7
Методика 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 — 2021—03—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методику измерений (МИ)[1)] молярной доли компонентов природного газа (ПГ), подготовленного к транспортированию и (или) использованию, и других углеводородных газов аналогичного компонентного состава методом газовой хроматографии в диапазонах, приведенных в таблице 1.

МИ предназначена для применения в лабораториях и на узлах измерений, контролирующих физико-химические показатели ПГ.

Результаты измерений по настоящей МИ могут использоваться для проведения коммерческих расчетов за ПГ.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте 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 2405—88 Манометры, вакуумметры, мановакуумметры, напоромеры, тягомеры и тягонапоромеры. Общие технические условия

ГОСТ 13045—81 Ротаметры. 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

[1)] В Российской Федерации в соответствии с Федеральным законом от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» используется термин «методика измерений» (МИ). В странах — членах СНГ в соответствии с действующими нормативными правовыми актами используется термин «методика выполнения измерений» (МВИ). Термины являются равнозначными.

Издание официальное

ГОСТ 30852.19—2002 (МЭК 60079-20:1996) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 20. Данные по горючим газам и парам, относящиеся к эксплуатационному оборудованию

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

ГОСТ 31371.1—2020 (ИСО 6974-1:2012) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 1. Общие указания и определение состава

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (gost.e-ecolog.ru по указателям национальных стандартов, издаваемым в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Показатели точности измерений

3.1 Перечень определяемых компонентов, диапазоны измерений молярной доли компонентов x и значения расширенной неопределенности измерений молярной доли компонентов в анализируемой пробе ПГ $U(x)$ при коэффициенте охвата $k = 2$ приведены в таблице 1.

4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам и реактивам

4.1 Основные средства измерений

4.1.1 Хроматографы газовые лабораторные и потоковые (промышленные)

4.1.1.1 Общие характеристики

Хроматографы должны быть оснащены:

а) блоком управления;

б) колонками (насадочными или капиллярными), изготовленными из инертного по отношению к компонентам ПГ 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;
- твердые инертные носители: Silcoport-P, ChromP, Porasil C, Chromaton, инертон, сферохром;
- неподвижные жидкие фазы: полифенилметилсилоксан (ПФМС), полиэтиленгликоль, Carbowax, SE-30, SE-54, SF-96, оксидипропионитрил (ОДПН), оксипропионитрил (ОПН), DC-200;

Таблица 1 — Метрологические характеристики методики измерений

Определяемый компонент	Метод А		Метод Б		Метод В	
	x[1], %	$U(x)$[2], %	x[1], %	$U(x)$[2], %	x[1], %)	$U(x)$[2], %
Метан	40—99,97	$-0,0023 \cdot x + 0,29$[3]	40—99,97	$-0,0023 \cdot x + 0,29$[3]	40—99,97	$0,006 \cdot x$[3]
Этан	0,0010—15	$0,04 \cdot x + 0,00026$	0,005—15	$0,04 \cdot x + 0,0013$	0,005—15	$0,04 \cdot x + 0,0010$
Пропан	0,0010—6,0	$0,06 \cdot x + 0,00024$	0,005—6,0	$0,06 \cdot x + 0,0012$	0,005—6,0	$0,06 \cdot x + 0,0010$
Изобутан	0,0010—4,0	$0,06 \cdot x + 0,00024$	0,005—4,0	$0,06 \cdot x + 0,0012$	0,005—4,0	$0,06 \cdot x + 0,0010$
н-Бутан	0,0010—4,0	$0,06 \cdot x + 0,00024$	0,005—4,0	$0,06 \cdot x + 0,0012$	0,005—4,0	$0,06 \cdot x + 0,0010$
Изопентан	0,0010—2,0	$0,06 \cdot x + 0,00024$	0,005—2,0	$0,06 \cdot x + 0,0012$	0,005—2,0	$0,07 \cdot x + 0,0009$
н-Пентан	0,0010—2,0	$0,06 \cdot x + 0,00024$	0,005—2,0	$0,06 \cdot x + 0,0012$	0,005—2,0	$0,07 \cdot x + 0,0009$
Неопентан	0,0010—0,05	$0,06 \cdot x + 0,00024$	0,005—0,05	$0,06 \cdot x + 0,0012$	0,005—0,05	$0,10 \cdot x + 0,0008$
Гексаны	0,0010—1,0	$0,06 \cdot x + 0,00024$	—	—	0,005—1,0	$0,06 \cdot x + 0,0010$
C_{6+}	—	—	0,005—1,5	$0,10 \cdot x + 0,001$	0,005—1,5	$0,15 \cdot x + 0,0007$
Гептаны	0,0010—0,25	$0,06 \cdot x + 0,00024$	—	—	0,005—0,25	$0,12 \cdot x + 0,0007$
Октаны	0,0010—0,05	$0,08 \cdot x + 0,00022$	—	—	0,005—0,05	$0,14 \cdot x + 0,0006$
Бензол	0,0010—0,05	$0,08 \cdot x + 0,00022$	—	—	0,005—0,05	$0,14 \cdot x + 0,0006$
Толуол	0,0010—0,05	$0,08 \cdot x + 0,00022$	—	—	0,005—0,05	$0,14 \cdot x + 0,0006$
Диоксид углерода	0,005—10	$0,06 \cdot x + 0,0012$	0,005—10	$0,06 \cdot x + 0,0012$	0,005—0,025	$0,18 \cdot x + 0,0005$
					0,025—10	$0,07 \cdot x + 0,0030$
Гелий	0,0010—0,5	$0,06 \cdot x + 0,00024$	0,005—0,5	$0,06 \cdot x + 0,0012$	0,005—0,5	$0,09 \cdot x + 0,0008$
Водород	0,0010—0,5	$0,06 \cdot x + 0,00024$	0,005—0,5	$0,06 \cdot x + 0,0012$	0,005—0,5	$0,09 \cdot x + 0,0008$
Кислород[4]	0,005—2,0	$0,06 \cdot x + 0,0012$	0,005—2,0	$0,06 \cdot x + 0,0012$	От 0,005 до 0,025 включ.	$0,11 \cdot x + 0,0009$
					Св. 0,025 до 2,0 включ.	$0,07 \cdot x + 0,0020$

Окончание таблицы 1

Определяемый компонент	Метод А		Метод Б		Метод В	
	$x^{1)}$, %	$U(x)^{2)}$, %	$x^{1)}$, %	$U(x)^{2)}$, %	$x^{1)}$, %)	$U(x)^{2)}$, %
Азот	0,005—15	$0,04 \cdot x + 0,0013$	0,005—15	$0,04 \cdot x + 0,0013$	От 0,005 до 0,025 включ.	$0,11\ x + 0,0009$
					Св. 0,025 до 15 включ.	$0,04\ x + 0,0025$
Метанол [5)]	0,0010—0,05	$0,08 \cdot x + 0,00022$	0,005—0,05	$0,06 \cdot x + 0,0012$	0,005—0,05	$0,12 \cdot x + 0,0007$

[1)] Приведенные диапазоны молярной доли ограничены областью, для которой оценена неопределенность. Измерение молярной доли компонентов в соответствии с данной МИ могут проводиться в более широких диапазонах, в этом случае неопределенность измерений молярной доли компонентов может быть вычислена по формулам, приведенным в приложении А.

[2)] Расширенная абсолютная неопределенность $U(x)$ в процентах при коэффициенте охвата $k = 2$ соответствует границам суммарной абсолютной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$.

[3)] Формула применяется при измерении молярной доли метана методом прямых измерений (далее — метан по анализу), при определении метана по разности для вычислений расширенной неопределенности используется формула (25).

[4)] По данной МИ в пробах природного газа проводится определение суммарного содержания кислорода и аргона (по кислороду). Далее по тексту методики для суммарного пика используют термин «кислород».

[5)] Метанол не является компонентом ПГ. Определение содержания метанола проводится только в газопроводах, транспортирование газа по которым предполагает его применение в качестве технологического компонента.

Примечание — Для заполнения хроматографических колонок могут использоваться другие материалы, обеспечивающие требуемую степень разделения компонентов природного газа.

в) комплектом детекторов. Комплект детекторов должен формироваться из одного или нескольких детекторов по теплопроводности (ДТП) или комбинации одного или нескольких ДТП и пламенно-ионизационного детектора ПИД[1)], чувствительность которых обеспечивает соотношение сигнал/шум в рабочем диапазоне измерений не менее 10.

Пределы детектирования детекторов ДТП и ПИД должны соответствовать требованиям ГОСТ 26703;

г) термостатом колонок, обеспечивающим программируемое регулирование скорости подъема температуры и поддержание заданной температуры с пределом допускаемого отклонения не более 0,5 °С во всем интервале рабочих температур. Количество термостатов в одном хроматографе может быть более одного;

д) дозирующим устройством автоматического или неавтоматического действия (предпочтительно обогреваемым), 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 лабораторных хроматографов использование автоматического дозирующего устройства является предпочтительным;

Примечание — Не рекомендуется использовать для ввода пробы редукторы с трубкой Бурдона.

е) встроенным или внешним регулятором расхода анализируемого газа и градуировочной смеси;

ж) внешним или встроенным программным обеспечением (ПО) для обработки, передачи и хранения хроматографической информации;

и) краном обратной продувки (при необходимости) для обеспечения измерений суммарной молярной доли группы тяжелых углеводородов в виде C_{6+}.

4.1.1.2 Хроматографы, применяемые для анализа ПГ переменного состава, должны иметь протокол, подтверждающий линейность градуировочной характеристики в рабочих диапазонах измерений (см. таблицу 1), с указанием заводского номера прибора, фактических уравнений градуировочных характеристик для каждого определяемого компонента с коэффициентом корреляции не менее 0,999. Проверку линейности градуировочной характеристики проводят в соответствии с алгоритмом, приведенным в приложении Б.

Примечание — Допускается осуществлять проведение проверки линейности градуировочной характеристики организацией-изготовителем или организацией, осуществившей поставку хроматографа.

4.1.2 Средства градуировки

Средствами градуировки являются стандартные образцы (СО) состава природного газа утвержденного типа — газовые смеси в баллонах под давлением (далее — градуировочная смесь). Требования к метрологическим характеристикам средств градуировки приведены в таблицах В.1.1, В.1.3, В.2.1, В.2.2 и В.3.1 (приложение В).

При выполнении измерений на лабораторных хроматографах допускается использование для градуировки нескольких искусственных газовых смесей в метане с сокращенным перечнем компонентов, указанным в таблице 1.

4.2 Вспомогательные средства измерений, устройства, материалы и реактивы

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

- СИ параметров окружающей среды (температура, давление, влажность) с диапазонами измерений, соответствующими ГОСТ 26703 (см. приложение Г);
- СИ температуры с диапазоном измерений от 0 °С до 100 °С с пределами допускаемой погрешности не более ±0,3 °С, используемое при приведении объема пробы газа к стандартным условиям (например, термометр ртутный стеклянный II класса по ГОСТ 28498);

[1)] Применение детектора ПИД для измерения молярной доли более 1,0 % при анализе ПГ переменного состава возможно только после подтверждения линейности сигнала в соответствии с алгоритмом, приведенным в приложении Б.

- СИ давления с диапазоном измерений от 610 до 790 мм рт. ст. с пределами допускаемой погрешности не более ±0,8 мм рт. ст., используемое при приведении объема пробы газа к стандартным условиям (см. приложение Г);

- СИ расхода газа с пределами основной допускаемой погрешности не более ±4 % от верхнего предела измерений (например, по ГОСТ 13045); или встроенный электронный измеритель расхода газа;

- манометр по ГОСТ 2405;

- пробоотборники переносные или стационарные пробоотборные системы в соответствии с ГОСТ 31370;

- вентиль тонкой регулировки расхода газа или регулятор давления с продувочным вентилем (см. приложение Г);

- баллон из углеродистой стали марки 150у вместимостью 40 дм^3 по ГОСТ 949;

- редуктор баллонный (см. приложение Г);

- фильтр для удаления механических примесей (см. приложение Г);

- гелий газообразный марки А с объемной долей основного компонента не менее 99,995 %;

- аргон газообразный высокой чистоты с объемной долей основного компонента не менее 99,998 %;

- водород газообразный высокой чистоты с объемной долей основного компонента не менее 99,995 %.

- воздух сжатый класса 0 по ГОСТ 17433.

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

- СИ параметров окружающей среды (температура, давление, влажность) с соответствующими диапазонами измерений (см. приложение Г);

- СИ расхода газа — встроенный электронный регулятор расхода газа;

- система непрерывного отбора проб;

- система подготовки проб, обеспечивающая очистку пробы газа от механических частиц, капельной жидкости и водяных паров;

- байпасная линия подачи пробы (по ГОСТ 31370);

- обогреваемая линия подачи проб (по ГОСТ 31370);

- регулятор давления баллонный (см. приложение Г);

- баллон из углеродистой стали марки 150у вместимостью 40 дм^3 по ГОСТ 949;

- гелий газообразный марки А с объемной долей основного компонента не менее 99,995 %;

- аргон газообразный высокой чистоты с объемной долей основного компонента не менее 99,998 %;

- водород газообразный высокой чистоты с объемной долей основного компонента не менее 99,995 % (при включении в комплектацию пламенно-ионизационного детектора);

- воздух сжатый класса 0 по ГОСТ 17433 (при включении в комплектацию пламенно-ионизационного детектора).

4.3 Допускается использование других вспомогательных средств измерений и устройств аналогичного назначения, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным, а также материалов, обеспечивающих нормативы точности при проведении измерений. Допускается использование генераторов водорода и компрессоров воздуха, обеспечивающих подачу чистых газов и воздуха с характеристиками в соответствии с нормативными документами, указанными в 4.2.1 и 4.2.2.

4.4 Средства измерений (СИ), применяемые для определения компонентного состава ПГ, должны соответствовать требованиям нормативных правовых актов стран — участников Соглашения[1)].

5 Метод измерений

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

5.2 В зависимости от требований к анализу компонентного состава ПГ используют метод А или метод Б для ПГ постоянного состава и метод В для ПГ переменного состава.

[1)] В Российской Федерации — Федеральному закону от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений».

5.2.1 Метод А предназначен для измерений молярной доли всех компонентов, перечисленных в таблице 1.

Молярную долю азота, кислорода, гелия, водорода, диоксида углерода, предельных углеводородов до C_5, бензола и толуола измеряют индивидуально для каждого компонента, а молярную долю изомеров тяжелых углеводородов измеряют суммарно в виде псевдокомпонентов C_6, C_7 и C_8. Для псевдокомпонентов C_6, C_7 и C_8 градуировочные коэффициенты принимаются равными градуировочным коэффициентам, установленным для углеводорода нормального строения с таким же числом углеродных атомов.

Примечания

1 Допускается градуировочный коэффициент неопентана принимать равным градуировочному коэффициенту, установленному для изопентана.

2 При проведении определений компонентного состава ПГ в лаборатории допускается не проводить измерение молярной доли бензола и толуола индивидуально, а учитывать их содержание в молярной доле псевдокомпонентов C_7 и C_8, соответственно.

Хроматографическое разделение компонентов пробы газа может быть проведено с использованием насадочных, микронасадочных или капиллярных колонок, детекторов ДТП и ПИД в различных сочетаниях.

5.2.2 Метод Б предназначен для измерений молярной доли азота, кислорода, гелия, водорода, диоксида углерода, углеводородов от C_1 до C_5 индивидуально, а все углеводороды, более тяжелые, чем *н*-пентан, рассматривают как единый псевдокомпонент C_{6+} и его молярную долю измеряют суммарно с использованием суммарной площади пиков углеводородов тяжелее *н*-пентана и градуировочного коэффициента, установленного:

- по *н*-гексану в ГСО-ИПГ или
- по C_{6+} в ГСО-ПГМ при измерении молярной доли тяжелых углеводородов или по C_{6+}* в ГСО-ПГМ при определении физико-химических показателей ПГ (см. таблицу В.2.2 приложения В).

Примечание — Допускается проведение измерений молярной доли некоторых компонентов в диапазоне от 0,001 % до 0,005 % с использованием стандартного образца соответствующего состава и нормативов точности метода А.

5.2.3 Метод В предназначен для анализа ПГ переменного состава. Метод В может быть реализован в двух вариантах:

- для измерения значений молярной доли индивидуальных компонентов: гелий, водород, азот, кислород, диоксид углерода, метан, этан, пропан, изобутан, *н*-бутан, изопентан, неопентан, *н*-пентан, бензол, толуол и молярной доли изомеров тяжелых углеводородов суммарно в виде псевдокомпонентов C_6, C_7 и C_8 с построением градуировочной характеристики для каждого компонента;
- для измерения молярной доли азота, кислорода, гелия, водорода, диоксида углерода, углеводородов от C_1 до C_5 индивидуально и молярной доли всех тяжелых углеводородов в виде единого псевдокомпонента C_{6+} суммарно с использованием метода обратной продувки по суммарной площади пиков углеводородов тяжелее *н*-пентана и градуировочной характеристики для *н*-гексана.

5.2.4 Методы А, Б и В могут быть использованы также в тех случаях, когда один или несколько компонентов в пробе не определяют. В этом случае информация о значении молярной доли этого(их) компонента(ов) должна быть получена из другого источника и принята как условно-постоянная на установленный период времени.

5.2.5 Молярную долю метана определяют:

- методом прямых измерений (метан по анализу);
- методом вычисления разности между 100 % и суммой измеренных значений молярной доли компонентов и значений молярной доли компонентов, принятых как условно-постоянные (метан по разности).

При значении молярной доли метана менее 90 % предпочтительным является определение содержания метана по анализу.

5.3 Градуировка хроматографов

5.3.1 При анализе ПГ постоянного состава[1)] используют метод абсолютной градуировки в точке с использованием градуировочных смесей — имитаторов природного газа (СО-ИПГ) или СО на основе магистрального природного газа (СО-ПГМ) с метрологическими характеристиками, приведенными в таблицах В.1.1 и В.1.3 (приложение В).

[1)] Природный газ постоянного состава — ПГ, содержание компонентов в котором не изменяется за период между последовательными определениями компонентного состава более чем на допускаемое отличие значений молярной доли компонента в градуировочном газе и пробе, указанное в таблице 2.

5.3.2 При анализе ПГ переменного состава[1)] используют градуировочную характеристику, устанавливаемую для каждого компонента в рабочем диапазоне измерений с использованием стандартных образцов состава с метрологическими характеристиками, приведенными в таблицах В.1.1, В.2.1 и В.3.1 (приложение В).

Для всех определяемых компонентов, кроме метана, строят градуировочную характеристику общего вида $y = a \cdot x$, для измерения молярной доли метана — градуировочную характеристику общего вида $y = a \cdot x + b$.

Для построения градуировочной характеристики для измерения молярной доли псевдокомпонента C_{6+} используют стандартные образцы ГСО-ИПГ с метрологическими характеристиками, приведенными в таблице В.2.1 (приложение В).

5.4 Методы А, Б и В могут быть реализованы как на лабораторных, так и на потоковых хроматографах.

5.5 Методы А, Б и В могут быть использованы для проведения измерения суммарной молярной доли азота и кислорода как одного компонента со свойствами азота, когда не требуется раздельное определение содержания кислорода и 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.

5.6 В случае если используемый метод не позволяет проводить измерение молярной доли отдельных компонентов ПГ (гелий, водород, кислород, метанол и др.), информация об их содержании должна быть получена из других источников и учтена при вычислении компонентного состава пробы природного газа. Кроме того, должна быть учтена молярная доля неизмеряемых компонентов, к числу которых относятся серосодержащие компоненты, водяные пары и др. Информация о содержании указанных компонентов должна проверяться с периодичностью, установленной для конкретного узла измерений в соответствии с системой качества предприятия (при необходимости с учетом подраздела 4.2 ГОСТ 31370—2007), но не реже одного раза в квартал, и приниматься в течение установленного периода времени как условно-постоянная.

Примечание — Источником информации о значении и неопределенности молярной доли неизмеряемых компонентов могут быть данные, указанные в паспорте (протоколе) анализа, выданном аккредитованной лабораторией.

5.7 Результаты измерений, полученные любым методом, могут использоваться для проведения вычисления значений ФХП ПГ.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 Средства измерений должны применяться в соответствии с требованиями эксплуатационной документации по безопасности их применения.

6.2 При работе с газами и газовыми смесями в баллонах под давлением следует руководствоваться нормативными правовыми актами стран — участников Соглашения[2)].

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. При определении предельно допустимых концентраций опасных веществ в воздухе рабочей зоны следует руководствоваться национальными нормативными документами[3)]:

- 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).

[1)] Природный газ переменного состава — ПГ, содержание компонентов в котором изменяется за период между последовательными определениями компонентного состава более чем на допускаемое отличие значений молярной доли компонента в градуировочном газе и пробе, указанное в таблице 2.

[2)] В Российской Федерации действуют «Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением» (утверждены приказом Ростехнадзора от 25 марта 2014 г. № 116).

[3)] В Российской Федерации действуют ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы».

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

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 ГОСТ 30852.19.

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 регламентированы системой стандартов безопасности труда, утвержденных в установленном порядке.

6.6 При проведении работ с ПГ должны выполняться общие требования охраны окружающей среды в соответствии с нормативными правовыми актами стран — участников Соглашения[1)].

7 Требования к квалификации оператора

7.1 Оператор, выполняющий измерения и обработку их результатов при определении компонентного состава и физико-химических показателей природного газа, должен соответствовать квалификационным требованиям, указанным в квалификационных справочниках или профессиональных стандартах для выполняемого вида профессиональной деятельности[2)].

7.2 К выполнению измерений и обработке результатов допускаются лица, ознакомившиеся с руководствами по эксплуатации применяемых средств измерений и настоящей методикой измерений, владеющие техникой газохроматографического анализа и процедурами обработки результатов.

8 Условия проведения хроматографического анализа

8.1 Общие условия выполнения хроматографических измерений

8.1.1 При выполнении хроматографических измерений должны соблюдаться условия, указанные в руководстве по эксплуатации лабораторных и потоковых хроматографов, а также вспомогательных средств измерений.

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

8.1.3 При настройке хроматографа в соответствии с конкретной измерительной задачей с целью обеспечения измерений молярной доли индивидуально определяемых компонентов проверяют норматив на приемлемое разрешение для двух соседних пиков.

Значение норматива для компонентов с близкими значениями времени удерживания устанавливают в ходе пуско-наладочных работ на месте эксплуатации хроматографа или при внедрении методики измерений и контролируют при проведении работ в соответствии с планом внутрилабораторного контроля. За норматив на приемлемое разрешение для двух соседних пиков принимается разрешение, при котором высота точки пересечения двух пиков не превышает 1/3 высоты минимального из неразделенных пиков.

Норматив на приемлемое разрешение проверяют для пар: водород — гелий, азот — метан, метан — диоксид углерода, диоксид углерода — этан, пропан — изобутан, изобутан — *н*-бутан или других пар компонентов.

8.2 Условия хроматографического разделения компонентов природного газа

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

---

1) В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 14001—2016 «Системы экологического менеджмента. Требования и руководство по применению».

2) В Российской Федерации действует Единый квалификационный справочник должностей руководителей, специалистов и служащих, порядок применения которого утвержден постановлением Минтруда России от 9 февраля 2004 г. № 9.

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 настоящей методики, поставщик должен представить сопроводительную документацию, содержащую следующую информацию:

- характеристику хроматографической колонки с указанием типа и марки материала колонки и ее размеров;
- 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;
- рабочую температуру детектора, °С;
- рабочую температуру дозирующего устройства, °С;
- тип и требования к качеству газа-носителя;
- режим управления расходом газа-носителя, $см^3$/мин;
- объем дозы, $см^3$;
- параметры настройки детекторов;
- время анализа, мин;
- образцы хроматограмм стандартного образца состава при рекомендуемых условиях проведения анализа.

В приложении Д приведены примеры задания условий для хроматографического разделения компонентов и хроматограммы, полученные при указанных условиях.

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;
- отбор проб ПГ.

9.1 Установка хроматографических колонок

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

Установку и замену хроматографической колонки проводят в соответствии с указаниями, приведенными в руководстве по эксплуатации хроматографа.

9.2 Регенерация хроматографических колонок

9.2.1 Регенерацию колонок проводят:

- при превышении значения уровня шумов нулевой линии, контролируемого для компонентов с молярной долей, соответствующей нижней границе диапазона измерений;
- при ухудшении в процессе эксплуатации разделительных характеристик хроматографических колонок, при котором разрешение пиков превышает норматив (см. 8.1.3);
- при изменении в процессе эксплуатации времени удерживания компонентов более границ временны́х окон, установленных в программе сбора и обработки хроматографических данных.

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

Примечание — Периодичность контроля уровня шумов нулевой линии, разделительных характеристик хроматографических колонок и времени удерживания компонентов устанавливают в соответствии с планом внутрилабораторного контроля.

9.3 Монтаж и подготовка аппаратуры

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

Все линии подачи градуировочной смеси и анализируемого газа должны быть изготовлены из инертных по отношению к компонентам ПГ 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.

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. Возможна дополнительная проверка настроек и их коррекция для конкретного состава природного газа поставщиком при включении этих работ в условия контракта на поставку хроматографа.

9.4.3 После ремонта хроматографа или замены хроматографических колонок настройку хроматографа осуществляет сервис-инженер или специалист соответствующей квалификации.

9.5 Градуировка хроматографа

9.5.1 Перед проведением градуировки осуществляют продувку системы градуировочной смесью. Для этого после подсоединения баллона с градуировочной смесью к системе дозирования с целью удаления атмосферного воздуха из вентиля тонкой регулировки (редуктора) проводят двух-, трехкратную продувку (промывку) подключаемого вентиля, открывая и закрывая вентиль баллона, стравливая газ из системы.

Затем градуировочной смесью продувают кран-дозатор, при этом объем продуваемой смеси должен быть равен не менее чем 20-кратному объему дозирующих петель крана и подводящих трубок. Продувку проводят с расходом градуировочной смеси не менее 25 $см^3$/мин, контролируемым с помощью расходомера.

Подачу градуировочной смеси в лабораторный хроматограф проводят с остановкой потока в течение не более 2 с для выравнивания давления газа в дозирующей петле с атмосферным и переключают дозирующее устройство для ввода газа в хроматографические колонки.

Подачу градуировочной смеси в потоковый хроматограф проводят в соответствии с алгоритмом, предусмотренным программным обеспечением метода анализа.

9.5.2 Градуировку хроматографа методом абсолютной градуировки (в точке) проводят, используя стандартные образцы (СО) состава природного газа — газовые смеси в баллонах под давлением (см. таблицу В.1 приложения В).

9.5.2.1 Значения молярной доли определяемого компонента в градуировочной смеси и в анализируемом газе не должны отличаться более допускаемых значений, указанных в таблице 2

Таблица 2 — Требования к содержанию компонентов в градуировочной смеси

Значение молярной доли компонента в анализируемом газе x_i, %	Допускаемое значение молярной доли компонента в градуировочной смеси в зависимости от его значения в анализируемом газе x_i, %
От 0,0010 до 0,010 включ.	От $0{,}5x_i$ до $3 \cdot x_i$
Св. 0,010 до 1,0 включ.	От $0{,}5 \cdot x_i$ до $2 \cdot x_i$
Св. 1,0 до 15 включ.	От $0{,}5 \cdot x_i$ до $1{,}5 \cdot x_i$
Св. 40 до 75 включ.	От $0{,}8 \cdot x_i$ до $1{,}2 \cdot x_i$
Св. 75 до 90 включ.	От $0{,}9 \cdot x_i$ до $1{,}1 \cdot x_i$
Св. 90	От $0{,}95 \cdot x_i$ до $1{,}05 \cdot x_i$

Примечание — Информация о содержании компонентов в ПГ может быть получена на основании результатов предварительного анализа пробы ПГ или результатов расширенного анализа проб ПГ, полученных в аккредитованной лаборатории.

9.5.2.2 Хроматограммы градуировочной смеси регистрируют не менее трех раз в день проведения измерений (для лабораторных хроматографов) и не реже чем один раз в сутки (для потоковых хроматографов).

9.5.2.3 При обработке хроматограмм градуировочной смеси с помощью программного обеспечения автоматически или вручную проводят вычисление градуировочных коэффициентов для каждого i-го компонента в градуировочной смеси при l-м измерении ($K_{\text{град}_{il}}$, %/ед. счета) по формуле

$$K_{\text{град}_{il}} = \frac{x_{\text{град}_i}}{A_{\text{град}_{il}}}, \tag{1}$$

где $x_{\text{град}_i}$ — молярная доля i-го компонента в градуировочной газовой смеси, %;

$A_{\text{град}_{il}}$ — значение сигнала i-компонента на хроматограмме градуировочной смеси при l-м измерении, выраженное в единицах счета.

9.5.2.4 При проведении измерений с использованием лабораторных хроматографов значение сигнала $A_{\text{град}_{il}}$ должно быть откорректировано с учетом поправки на изменение давления и температуры в процессе проведения измерений путем деления каждой получаемой площади пика на коэффициент q, вычисленный по формуле

$$q = \frac{293{,}15 \cdot P_б}{(273{,}15 + t) \cdot 101{,}325}, \tag{2}$$

где t — температура окружающего воздуха при дозировании газовой смеси, °С;

$P_б$ — атмосферное барометрическое давление, кПа.

В том случае, если в состав хроматографа входит обогреваемое дозирующее устройство, вводят поправку только для исключения влияния изменения атмосферного давления при проведении измерений в соответствии с рекомендациями, приведенными в ГОСТ 31371.1—2020 (приложение Е).

9.5.2.5 Проводят проверку приемлемости результатов определения градуировочного коэффициента по значению относительного размаха трех результатов определения $K_{\text{град}_{il}}$, вычисляемого по формуле

$$R_{0i} = \frac{K_{\text{град}_{i\text{макс}}} - K_{\text{град}_{i\text{мин}}}}{\overline{K}_{\text{град}_i}} \cdot 100, \tag{3}$$

где $K_{\text{град}_{i\text{макс}}}$, $K_{\text{град}_{i\text{мин}}}$ и $\overline{K}_{\text{град}_i}$ — максимальное, минимальное и среднеарифметическое значения градуировочных коэффициентов для i-го компонента.

Среднеарифметическое значение градуировочных коэффициентов $\overline{K}_{\text{град}_i}$ вычисляют по формуле

$$\overline{K}_{\text{град}_i} = \frac{\sum_{n_l} K_{\text{град}i}}{n_l}, \tag{4}$$

где n_l — число вводов градуировочной смеси.

Результат градуировки хроматографа считают приемлемым, если значения относительного размаха R_{0i} полученных значений $K_{\text{град}_i}$ не превышают пределов допускаемых значений R^*_{Ki}, вычисленных для каждого i-го компонента по формуле

$$R^*_{Ki} = 0{,}8 \cdot \mathrm{U}_0(x_i), \tag{5}$$

где $U_0(x_i)$ — относительная приписанная расширенная неопределенность измерений для паспортного значения молярной доли *i*-го компонента в градуировочной смеси, %.

Значение относительной расширенной неопределенности $U_0(x_i)$, %, вычисляют по формуле

$$U_0(x_i) = \frac{U(x_i)}{x_i} \cdot 100, \quad (6)$$

где $U(x_i)$ — расширенная неопределенность молярной доли *i*-го компонента, вычисленная по формуле, приведенной в таблице 1, %.

Проверку приемлемости градуировки лабораторного хроматографа проводит оператор или она выполняется автоматически в соответствии с программным обеспечением.

Проверка приемлемости градуировки потокового хроматографа должна проводиться автоматически программным обеспечением хроматографа.

Если по результатам трех измерений не получен результат, удовлетворяющий требованиям норматива размаха, проводят дополнительные измерения (не более трех) и вычисляют размах значений градуировочного коэффициента по результатам трех последовательно полученных значений.

За результат определения градуировочного коэффициента принимают средне-арифметическое значение $\overline{K}_{град_i}$ из трех последовательно полученных значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости.

В случае, если в серии из шести 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.

9.5.2.6 Допускается проводить абсолютную градуировку «в точке» на лабораторных хроматографах после хроматографического анализа отобранной пробы природного газа.

9.5.2.7 Рекомендуется контролировать стабильность значений градуировочных коэффициентов компонентов с применением контрольных карт.

Примечание — При подтверждении стабильности градуировочных коэффициентов компонентов на лабораторном хроматографе метрологической службой предприятия может быть принято решение об изменении периодичности градуировки хроматографа, при необходимости согласованное с контрагентом, но не реже одного раза в месяц.

9.5.3 Для ПГ переменного состава градуировочную характеристику устанавливают для каждого компонента в рабочем диапазоне с использованием двух градуировочных смесей ГСО-ИПГ с содержанием компонентов, приведенным в таблице 3.

Таблица 3 — Метрологические характеристики ГСО-ИПГ

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов *x*, %	Молярная доля компонентов *x*, %	
		ГСО № 1	ГСО № 2
Этан	0,005—15	6—8	12—15
Пропан	0,005—6,0	2,5—3,5	5—6
Изобутан	0,005—4,0	2—2,5	3,5—4
н-Бутан	0,005—4,0	2—2,5	3,5—4
Неопентан	0,005—0,05	0,015—0,020	0,04—0,05
Изопентан	0,005—2,0	0,8—1,0	1,5—2,0
н-Пентан	0,005—2,0	0,8—1,0	1,5—2,0
Гексан*	0,005—1,0	0,5—0,6	0,8—1,0
Гептан	0,005—0,25	0,05—0,10	0,20—0,25
Октан	0,005—0,05	0,015—0,020	0,04—0,05
Бензол	0,005—0,05	0,015—0,020	0,04—0,05

Окончание таблицы 3

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов *x*, %	Молярная доля компонентов *x*, %	
		ГСО № 1	ГСО № 2
Толуол	0,005—0,05	0,015—0,020	0,04—0,05
Диоксид углерода	От 0,005 до 0,025 включ.	От 0,005 до 0,007 включ.	От 0,020 до 0,025 включ.
	Св. 0,025 до 10 включ.	Св. 6 до 7 включ.	Св. 9 до 10 включ.
Гелий	0,005—0,5	0,1—0,20	0,4—0,5
Водород	0,005—0,5	0,1—0,20	0,4—0,5
Кислород	От 0,005 до 0,025 включ.	От 0,005 до 0,007 включ.	От 0,020 до 0,025 включ.
	Св.0,025 до 2,0 включ.	Св. 0,8 до 1,0 включ.	Св. 1,5 до 2,0 включ.
Азот	От 0,005 до 0,025 включ.	От 0,005 до 0,007 включ.	От 0,020 до 0,025 включ.
	Св. 0,025 до 15 включ.	Св. 6 до 8 включ.	Св. 12 до 15 включ.
Метанол	0,005—0,05	0,010—0,015	От 0,04 до 0,05
Метан (по разности)	40—99,97	Остальное	Остальное
Метан (по анализу)		45—50	95—99
* При проведении измерений содержания тяжелых углеводородов в виде псевдокомпонента C_{6+} верхний предел диапазона измерений молярной доли гексана в ГСО № 2 составляет 1,5 %.			

Для построения градуировочной характеристики при определении содержания метана по анализу используют ГСО метана в азоте с молярной долей в диапазонах (45—50) % и (95—99) % или ГСО состава природного газа (ГСО-ИПГ) с аттестованным значением молярной доли метана, удовлетворяющим требованиям, приведенным в таблицах В.1.1, В.2.1 и В.3.1 (приложение В).

9.5.3.1 Каждую градуировочную смесь вводят в хроматограф не менее пяти раз, регистрируют площади хроматографических пиков компонентов в единицах измерений. Проводят корректировку площадей пиков в соответствии с 9.5.2.4. Проверяют приемлемость полученных значений площадей пиков.

Проверку проводят по значению относительного среднеквадратического отклонения значений сигналов детектора A_{il} при l-м вводе смеси для каждого i-го компонента (σ_{0_i}), вычисляемому по формуле

$$\sigma_{0i} = \frac{1}{\overline{A_i}} \cdot \sqrt{\frac{\sum\limits_{n_l} (A_{il} - \overline{A_i})^2}{n_l - 1}} \cdot 100, \qquad (7)$$

где n_l — число запусков градуировочной смеси;

$\overline{A_i}$ — среднеарифметическое значение сигналов детектора, в единицах счета, вычисляют по формуле

$$\overline{A_i} = \frac{\sum\limits_{n_l} A_{il}}{n_l}, \qquad (8)$$

где A_{il} — сигнал детектора (площадь пика) i-го компонента при l-м запуске смеси.

Полученные σ_{0_i} не должны превышать значений $\sigma^k_{0_i}$, вычисляемых по формулам, приведенным в таблице 4.

Таблица 4 — Допускаемые значения относительного среднеквадратического отклонения сигналов детектора (σ^k_{0i})

Молярная доля компонента в смеси, %	σ^k_{0i}, %
От 0,005 до 0,010 включ.	$20 - 1000 \cdot x_i$
Св. 0,010 до 0,10 включ.	$10 - 40 \cdot x_i$
Св. 0,10 до 1,0 включ.	$6 - 3 \cdot x_i$
Св. 1,0 до 15 включ.	$3 - 0{,}12 \cdot x_i$
Св. 40 до 99 включ.	$0{,}68—0{,}0063 \cdot x_i$

При несоответствии полученных значений σ_{0_i} указанным требованиям допускается исключить значения площадей пиков, полученные при первых вводах градуировочной смеси, и провести соответственно 1—2 дополнительных ввода градуировочной смеси.

Если вновь вычисленные значения σ_{0_i} не удовлетворяют требованиям норматива, следует провести мероприятия по установлению и устранению причин нестабильной работы хроматографа.

При удовлетворительных результатах проверки приемлемости данных (для каждой градуировочной смеси) значения, вычисленные по формуле (8), регистрируют как $\overline{A}_{im}$, где m — порядковый номер градуировочной смеси.

9.5.3.2 Используя паспортные значения молярной доли i-го компонента двух ГСО и вычисленные соответствующие значения $\overline{A}_{im}$, строят градуировочную характеристику для всех компонентов, кроме метана, вида $A_i = b_i \cdot x_i$, проходящую через начало координат с использованием ПО хроматографа или электронных таблиц, например Excel.

Для метана строят градуировочную характеристику вида $A_i = b_i \cdot x_i + B$.

При этом для каждого i-го компонента вычисляют значение коэффициента b_i градуировочной характеристики по методу наименьших квадратов по формуле

$$b_i = \frac{\sum\limits_m \overline{A_{im}} \cdot x_{im}}{\sum\limits_m x^2_{im}}. \qquad (9)$$

9.5.3.3 Проверку приемлемости значений коэффициента b_i проводят путем сравнения значений молярной доли i-го компонента в каждой из градуировочных смесей, определенных по установленной градуировочной характеристике $(\hat{x}_{im})$, со значениями молярной доли, указанными в паспорте на ГСО $(x_{im_{\text{пасп}}})$.

Значение молярной доли i-го компонента x_{im} вычисляют по формуле

$$\hat{x}_{im} = \frac{\overline{A_{im}}}{b_i}. \qquad (10)$$

Результат проверки приемлемости значений коэффициента b_i признают удовлетворительным при выполнении для каждой градуировочной смеси условия

$$\frac{\left| x_{i_{\text{пасп}}} - \hat{x}_i \right|}{x_{i_{\text{пасп}}}} \cdot 100 \le 2 \cdot \sigma^k_{0i}. \qquad (11)$$

При положительных результатах проверки фиксируют вычисленное значение b_i для каждого i-го компонента.

При отрицательных результатах проверки приемлемости значений коэффициентов b_i компонентов выясняют и устраняют причины несоблюдения требований, после чего проводят повторно процедуры по 9.5.3.2 и 9.5.3.3.

При отрицательных результатах проверки приемлемости значений коэффициента b_i в диапазоне молярной доли кислорода, диоксида углерода и азота от 0,005 % до 0,025 % строят градуировочную характеристику вида $A_i = b_i \cdot x_i + B$.

При повторном получении отрицательного результата делают вывод о непригодности конкретного экземпляра хроматографа в данном исполнении для внедрения настоящей методики по методу В.

9.5.3.4 Контроль градуировочной характеристики выполняют для потоковых хроматографов один раз в сутки, а для лабораторных хроматографов в день проведения анализа с помощью одной из газовых смесей — ГСО, которая использовалась при установлении градуировочной характеристики.

Стандартный образец запускают не менее трех раз, фиксируют значения выходных сигналов детектора для каждого i-го компонента и проводят проверку их приемлемости по относительному размаху R_{0_i}, %, по формуле

$$R_{0_i} = \frac{A_{i\,\text{max ГСО}} - A_{i\,\text{min ГСО}}}{\overline{A_{i\,\text{ГСО}}}} \cdot 100, \qquad (12)$$

где $A_{i\ \text{max ГСО}}$, $A_{i\ \text{min ГСО}}$, $\overline{A_{i\ \text{ГСО}}}$ — максимальное, минимальное и среднеарифметическое значения выходного сигнала детектора для i-го компонента, единицы измерений.

Вычисленное значение R_{0_i} не должно превышать допустимых значений $R^k_{0_i}$, вычисляемых по формуле

$$R^k_{0_i} = 3{,}3 \cdot \sigma^k_{0_i}. \qquad (13)$$

При невыполнении норматива приемлемости допускается провести дополнительные запуски ГСО (не более трех) и вычислить R_{0_i} по трем последовательно полученным значениям.

В том случае, если после проведения шести запусков не получено удовлетворительное значение R_{0_i}, следует провести мероприятия по выявлению и устранению причин нестабильной работы хроматографа.

При положительных результатах проверки приемлемости значений сигнала, используя значение $\overline{A_{i\,\text{ГСО}}}$, вычисляют значение молярной доли компонентов в ГСО ($x_{i\ \text{ГСО}}$) по формуле

$$x_{i_{\text{ГСО}}} = \frac{\overline{A_{i_{\text{ГСО}}}}}{b_i}. \qquad (14)$$

Результат контроля признают удовлетворительным при выполнении условия

$$\frac{\left| x_{i_{\text{пасп}}} - x_{i_{\text{ГСО}}} \right|}{x_{i_{\text{пасп}}}} \cdot 100 \le 2{,}8 \cdot \sigma^k_{0i}, \qquad (15)$$

где $x_{i_{\text{пасп}}}$ — значение молярной доли i-го компонента, указанное в паспорте на ГСО, используемого при контроле градуировки,%.

При невыполнении условия следует провести мероприятия по установлению и устранению причин получения отрицательных результатов, после чего провести повторно процедуру построения градуировочной характеристики.

9.5.3.5 Установленные уравнения градуировочных характеристик сохраняют в ПО хроматографа. Для используемой аналитической системы рекомендуется контролировать стабильность значений коэффициентов b_i градуировочной характеристики компонентов с применением контрольных карт.

Примечание — При подтверждении стабильности работы аналитической системы метрологической службой предприятия может быть принято решение об изменении периодичности контроля градуировки хроматографа, при необходимости согласованное с контрагентом, но не реже одного раза в месяц.

9.5.3.6 Повторную процедуру построения градуировочной характеристики проводят при возобновлении работы:

- после текущего ремонта хроматографа;
- после замены основной части измерительной системы, например крана-дозатора, колонки, детектора или условий хроматографического разделения;
- после того, как при ежедневном контроле градуировочной характеристики получен отрицательный результат.

9.6 Отбор проб

9.6.1 Отбор проб газа для анализа проводят в соответствии с ГОСТ 31370.

9.6.2 Отбор проб газа для периодического контроля с использованием лабораторных хроматографов осуществляют в баллоны, изготовленные из материалов, инертных по отношению к компонентам природного газа, методом точечного отбора проб.

Примечание — Допускается использование оборудованных линий подачи газа и систем подготовки пробы непосредственно из газопровода к месту установки лабораторного хроматографа при обеспечении требований безопасности и отсутствия конденсации углеводородов.

При отборе проб ПГ в баллоны запрещается использование компримирующего оборудования, давление газа в баллоне с отобранной пробой контролируют с помощью манометра.

9.6.3 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 анализируемого газа должна соответствовать требованиям ГОСТ 31370.

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Выполнение измерений и градуировка хроматографа должны проводиться при одинаковых условиях хроматографического анализа.

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 по 9.5.1.

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 по 9.5.1.

10.4 После завершения регистрации хроматограммы автоматически с помощью программного обеспечения или вручную проводят вычисление измеренных (ненормализованных) значений молярной доли компонентов в ПГ по формулам раздела 11.

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

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

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

Проверяют приемлемость полученных результатов по значению расхождения r_i (молярная доля, %) двух последовательных измерений по формуле

$$r_i = |x_{i1} - x_{i2}|, \quad (16)$$

где x_{i1} и x_{i2} — значения молярной доли i-го компонента, полученные при двух измерениях, %.

Результаты считают приемлемыми, если r_i не превышает допускаемых значений r_i^*, вычисленных по формуле

$$r_i^* = 1{,}4 \cdot U(x_i), \quad (17)$$

где $U(x_i)$ — приписанная расширенная неопределенность результата измерений по данной МИ для среднеарифметического значения молярной доли i-го компонента, вычисляемая по формулам таблицы 1, %.

При несоответствии полученных результатов измерений молярной доли требованиям приемлемости проводят дополнительные измерения. 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.

Примечание — Допускается для компонентов с измеренными значениями молярной доли не более 0,01 % проводить обработку данных согласно примечанию к 11.4.3.

11 Обработка и оформление результатов измерений

11.1 Первичную обработку результатов хроматографических измерений молярной доли компонентов в пробе ПГ осуществляют с помощью программного обеспечения.

11.2 Исходное измеренное значение молярной доли компонента $x^*_{\text{ан}i}$, %, в анализируемой пробе ПГ вычисляется автоматически с использованием программного обеспечения или вручную после завершения анализа в соответствии с формулами:

- при анализе ПГ постоянного состава

$$x^*_{\text{ан}i} = \overline{K}_{\text{град}i} \cdot A_{\text{ан}i}, \tag{18}$$

где $\overline{K}_{\text{град}i}$ — значение градуировочного коэффициента i-го компонента, определенного при проведении абсолютной градуировки в точке, %/ед. счета;

$A_{\text{ан}i}$ — значение сигнала детектора i-го компонента в анализируемой газовой смеси, выраженное в единицах счета и откорректированное с учетом температуры анализируемой пробы в соответствии с 9.5.2.4;

- при анализе ПГ переменного состава

$$x^*_{\text{ан}_i} = \frac{A_{\text{ан}_i}}{b_i}, \tag{19}$$

где b_i — значение градуировочного коэффициента i-го компонента, определенного по градуировочной характеристике, ед. счета/%;

$A_{\text{ан}_i}$ — значение сигнала детектора i-го компонента в анализируемой газовой смеси, выраженное в единицах счета и откорректированное с учетом температуры анализируемой пробы в соответствии с 9.5.2.4.

11.3 Исходное измеренное значение молярной доли псевдокомпонента C_{6+} в анализируемой пробе ПГ вычисляют по формулам:

- при анализе ПГ постоянного состава

$$x^*_{\text{ан}C_{6+}} = \overline{K}_{\text{град}C_{6+}} \cdot A_{\Sigma}, \tag{20}$$

где $\overline{K}_{\text{град}C_{6+}}$ — значение градуировочного коэффициента для псевдокомпонента C_{6+} с учетом указаний 5.2.2, %/ед. счета;

A_{Σ} — суммарная площадь пиков углеводородов тяжелее *н*-пентана, в единицах счета;

- при анализе ПГ переменного состава

$$x^*_{\text{ан}C_{6+}} = \frac{A_{\Sigma}}{b_{C_6}}, \tag{21}$$

где b_{C_6} — значение градуировочного коэффициента для *н*-гексана, определенного по градуировочной характеристике, ед. счета/%.

11.4 Определение молярной доли метана

11.4.1 Метан по анализу

При определении молярной доли всех компонентов по анализу полученные значения x^*_{ani} рассматривают как ненормализованные.

В этом случае проводят нормализацию полученных при измерениях значений молярной доли компонентов одним из методов, приведенных в ГОСТ 31371.1—2020 (подраздел 6.9).

Проведение нормализации допускается только в случаях, если сумма значений молярной доли компонентов (измеренных и неизмеряемых, 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 компонентного состава и значений молярной доли компонентов, которые не анализируются и рассматриваются как компоненты с условно постоянным значением молярной доли x_{oc}.

Нормализованное значение молярной доли x_i i-го компонента вычисляют по формуле

$$x_i = \frac{x_i^*}{\sum\limits_i x_i^*} \cdot (100 - x_{oc}). \qquad (22)$$

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 вычисляют как разность между 100 % и суммой значений молярной доли компонентов по формуле

$$x_{CH_4} = 100 - \sum_{i=2}^{n_i} x_i - x_{oc}. \qquad (23)$$

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

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

- при непрерывном контроле (потоковые хроматографы) — полученные значения по результатам каждого измерения или среднеарифметическое значение, вычисленное из всех результатов измерений за определенный промежуток времени;
- при периодическом контроле (лабораторные хроматографы) — среднеарифметическое значение из двух последовательно полученных результатов, удовлетворяющих требованиям 10.7.

Примечание — Допускается за результат измерений молярной доли компонента принимать среднее арифметическое значение из n измерений, полученных на лабораторном хроматографе, при условиях:

- ряд измеренных значений имеет случайный разброс (без монотонного возрастания или убывания);
- размах не превышает 1,6 · U($\bar{x}$) при n = 3; 1,8 · U($\bar{x}$) при n = 4 и 2,0 · U($\bar{x}$) при n = 5;
- вычисленное среднее арифметическое значение молярной доли не превышает 0,010 %.

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

$$[x_i \pm U(x_i)], \qquad (24)$$

где $U(x_i)$ — расширенная неопределенность измерения молярной доли компонента ПГ при k = 2, выраженная в % (соответствует границе абсолютной погрешности при P = 0,95).

Расширенную неопределенность молярной доли всех компонентов $U(x_i)$ вычисляют по формулам, приведенным в таблице 1.

Расширенную неопределенность молярной доли метана, определенной по разности, вычисляют по формуле

$$U(x_{CH_4}) = \sqrt{\sum_{i=2}^{n_i} [U(x_i)]^2 + \sum_{oc=1}^{n_{oc}} [U(x_{oc})]^2}, \quad (25)$$

где $U(x_i)$ — расширенная неопределенность измеренного значения молярной доли i-го компонента, %;

$U(x_{oc})$ — расширенная неопределенность молярной доли компонента, для которого принято условно-постоянное значение молярной доли, %, указанное в паспорте (протоколе) анализа.

Значение относительной расширенной неопределенности измерения молярной доли $U_0(x_i)$, **%**, компонента пробы газа вычисляют по формуле

$$U_0(x_i) = \frac{U(x_i)}{x_i} \cdot 100. \quad (26)$$

11.6 Результат измерений молярной доли компонента округляют до значащей цифры.

Округление до значащей цифры проводят следующим образом.

Сначала проводят округление вычисленного значения расширенной неопределенности $U(x_i)$ 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 $U(x_i)$.

Примечание — Допускается проводить округление в соответствии с правилами, принятыми в организации.

11.7 Полученные результаты оформляют в виде протокола, форма которого принята системой менеджмента качества, с учетом рекомендаций, приведенных в ГОСТ 31371.1, раздел 8.

В протоколе рекомендуется дополнительно приводить следующую информацию:

- источник данных о содержании неизмеряемых компонентов;
- способ определения молярной доли метана (по анализу или по разности);
- измерялся ли азот индивидуально или суммарно с кислородом.

12 Контроль точности результатов измерений

12.1 Постоянный контроль точности включает в себя:

- проверку приемлемости результатов градуировки по 9.5.2.5 и по 9.5.3.4 в день проведения измерений;
- проверку приемлемости результата измерений молярной доли компонента в пробе газа по 10.7.

Целесообразно следить за характером изменений среднего значения градуировочного коэффициента для каждого компонента при последующих градуировках. Настораживающими признаками являются:

- постоянное возрастание или убывание значения;
- отличие текущего значения более чем на 30 % от значения, установленного при первичной градуировке.

Примечание — Рекомендуется осуществлять контроль стабильности значений градуировочных коэффициентов с использованием контрольных карт[1)] в соответствии с ГОСТ 31371.1—2020 (раздел 7 и приложение G).

[1)] На территории Российской Федерации действуют ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике» и ГОСТ Р ИСО 7870-2—2015 «Статистические методы. Контрольные карты. Часть 2. Контрольные карты Шухарта».

12.2 Периодический контроль проводят в соответствии с планом внутрилабораторного контроля, включая контроль правильности результатов измерений молярной доли компонентов природного газа.

12.3 Контроль правильности результатов измерений проводят с применением контрольной пробы (ГСО-ИПГ или ГСО-ПГМ) в отношении компонентов, молярная доля которых превышает 0,01 %.

Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия

$$|x_{изм} - x_{пасп}| \le U(x_{изм}), \quad (27)$$

где $x_{изм}$ — результат измерений молярной доли компонента в ГСО, %;

$x_{пасп}$ — значение молярной доли компонента в ГСО, указанное в паспорте, %;

$U(x_{изм})$ — значение абсолютной расширенной неопределенности измерений молярной доли компонента, вычисленное по формулам, приведенным в таблице 1, %.

Приложение А
(справочное)

Оценка неопределенности измерений молярной доли компонентов природного газа

В общем случае оценка неопределенности 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 измерения молярной доли компонента.

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

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

Оценку относительной стандартной неопределенности по типу А измерения молярной доли *i*-го компонента ($u_{0A_{x_i}}$, %) проводят по формуле

$$u_{0A_{x_i}} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{n_l}(x_{il} - \overline{x}_i)^2}{n_l - 1}} \cdot \frac{100}{\overline{x}_i}, \quad (A.1)$$

где x_{il} — молярная доля *i*-го компонента при *l*-м измерении в пробе ПГ, %;

$\overline{x}_i$ — результат измерения молярной доли *i*-го компонента, %, вычисленный по формуле

$$\overline{x}_i = \frac{\sum_{l=1}^{n_l} x_{il}}{n_l}, \quad (A.2)$$

где n_l — число анализов смеси (не менее 5).

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

Оценку относительной стандартной неопределенности по типу В измерения молярной доли *i*-го компонента $u_{0B_{x_i}}$ проводят путем построения композиции неопределенностей средств измерений, метода измерений и неопределенностей от влияющих факторов.

При допущении о равновероятном распределении неопределенностей u_{0B} вычисляют по формуле

$$u_{0B} = \sqrt{\sum_m u_{0Bm}^2}, \quad (A.3)$$

где *m* — число учитываемых составляющих.

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

- относительной стандартной неопределенности, обусловленной неточностью измерений молярной доли компонента в градуировочной смеси, %, вычисляемой по формулам:

- для случая, если в паспорте на стандартный образец указана относительная расширенная неопределенность аттестованного значения молярной доли компонента U_0, %

$$u_{0B} = 0{,}5 \cdot U_0; \quad (A.4)$$

- для случая, если в паспорте на стандартный образец указаны границы относительной погрешности аттестованного значения молярной доли компонента δ_0, %

$$u_{0B} = \frac{\delta_0}{1{,}1 \cdot \sqrt{3}}; \quad (A.5)$$

- относительных стандартных неопределенностей, обусловленных изменениями барометрического давления (u_{0B_P}) и температуры окружающего воздуха (u_{0B_T}) за время измерений, %, вычисляемых по формуле

$$u_{0B} = \frac{\Delta_0}{\sqrt{3}}, \quad (A.6)$$

где Δ_0 — пределы допускаемой относительной погрешности используемых средств измерений температуры и давления, %;

- относительной стандартной 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_{0B_P} и u_{0B_T} могут не учитываться.

А.1.3 Оценка относительной суммарной стандартной и относительной расширенной неопределенностей измерения молярной доли *i*-го компонента ПГ

Оценку относительной суммарной стандартной $u_{0c_{x_i}}$ и относительной расширенной U_{0x_i} неопределенностей измерения молярной доли *i*-го компонента ПГ (без учета знака) вычисляют по формулам:

$$u_{0c_{x_i}} = \sqrt{(u_{0A_{x_i}})^2 + \frac{(u_{0B_{x_i}})^2}{3}}; \quad (A.7)$$

$$U_{0x_i} = k \cdot u_{0c_{x_i}}, \quad (A.8)$$

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

Расширенная неопределенность измерений молярной доли *i*-го компонента может быть вычислена на основании относительного значения расширенной неопределенности по формуле

$$U_{x_i} = \frac{U_{0_{x_i}}}{100} \cdot x_i. \quad (A.9)$$

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

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

$$x_{CH_4} = 100 - \sum_{i=2}^{n_i} x_i - x_{oc}, \quad (A.10)$$

где x_i — молярная доля *i*-го компонента природного газа;

n_i — количество компонентов в природном газе.

А.2.2 Оценку расширенной неопределенности измерений молярной доли метана $U_{x_{CH_4}}$ вычисляют по формуле

$$U_{x_{CH_4}} = \sqrt{\sum_{i=2}^{n_i} U_{x_i}^2}. \quad (A.11)$$

Приложение Б
(обязательное)

Алгоритм проверки линейности сигнала детектора хроматографа

Б.1 Для проверки линейности сигнала детектора хроматографа в рабочем диапазоне измерений молярной доли компонентов природного газа переменного состава устанавливают градуировочную характеристику для каждого компонента с использованием пяти градуировочных смесей (ГСО-ИПГ) с содержанием компонентов, приведенных в таблице Б.1.

Таблица Б.1 — Требования к метрологическим характеристикам ГСО-ИПГ, используемым для проверки линейности сигнала детектора

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов, %	Номинальное значение молярной доли компонента в контрольных точках, %				
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Этан	0,005—15	0,005	0,05	1,0	5	15
Пропан	0,005—6	0,005	0,025	0,10	1,0	6
Изобутан	0,005—4	0,005	0,025	0,10	1,0	4
н-Бутан	0,005—4	0,005	0,025	0,10	1,0	4
Неопентан	0,005—0,05	0,005	0,010	0,015	0,025	0,05
Изопентан	0,005—2,0	0,005	0,015	0,05	0,5	2,0
н-Пентан	0,005—2,0	0,005	0,015	0,05	0,5	2,0
Гексаны	0,005—1,0	0,005	0,010	0,05	0,10	1,0*
Гептаны	0,005—0,25	0,005	0,010	0,025	0,05	0,25
Октаны	0,005—0,05	0,005	0,010	0,015	0,025	0,05
Бензол	0,005—0,05	0,005	0,010	0,015	0,025	0,05
Толуол	0,005—0,05	0,005	0,010	0,015	0,025	0,05
Диоксид углерода	0,005—10	0,005	0,025	0,10	1,0	10
Гелий	0,005—0,5	0,005	0,010	0,10	0,25	0,5
Водород	0,005—0,5	0,005	0,010	0,10	0,25	0,5
Кислород	0,005—2,0	0,005	0,010	0,025	0,10	2,0
Азот	0,005—15	0,005	0,025	0,10	1,0	15
Метанол	0,005—0,05	0,005	0,010	0,015	0,03	0,05
Метан (по анализу)	40—99,97	98	90	80	70	60
* При проведении измерений содержания тяжелых углеводородов в виде псевдокомпонента C_{6+} молярная доля гексана в ГСО № 5 составляет 1,5 %.						

Б.2 Перечень компонентов в составе газовых смесей должен соответствовать перечню компонентов, молярную долю которых измеряют с помощью хроматографа конкретной конфигурации.

Б.3 Значения молярной доли компонентов в газовых смесях могут отличаться от номинальных значений, приведенных в таблице Б.1, на величину допуска на приготовление, указанного в описании типа на ГСО.

Композиции значений молярной доли компонентов в стандартных образцах могут быть произвольными, но при этом должны обеспечивать построение градуировочной характеристики по метану в указанных контрольных точках.

Б.4 Каждую градуировочную смесь вводят в хроматограф не менее пяти раз, регистрируют площади хроматографических пиков компонентов в единицах измерений. Проверяют приемлемость полученных значений площадей пиков.

Проверку проводят по значению относительного среднеквадратического отклонения значений сигнала

детектора A_{il} при l-м вводе смеси для каждого i-го компонента (σ_i^o), вычисляемого по формуле

$$\sigma_i^o = \frac{1}{\overline{A_i}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{n_l} (A_{il} - \overline{A_i})^2}{n_l - 1}} \cdot 100, \quad (Б.1)$$

где n_l — число запусков градуировочной смеси;

$\overline{A_i}$ — среднее значение, вычисляемое по формуле

$$\overline{A_i} = \frac{\sum_{nl} A_{il}}{n_l}, \quad (Б.2)$$

где A_{il} — сигнал детектора (площадь пика) i-го компонента при l-м запуске смеси.

Полученные значения σ_i^o не должны превышать 25 % от значений относительной расширенной неопределенности $U_0(x_i)$, вычисленной по формуле

$$U_0(x_i) = \frac{U(x_i)}{x_i} \cdot 100\%, \quad (Б.3)$$

где $U(x_i)$ — абсолютная расширенная неопределенность, вычисленная по формулам, приведенным в таблице 1.

При несоответствии результатов указанным требованиям допускается отбросить значения площадей пиков, полученные при 1—2 первых вводах градуировочной смеси, и провести соответственно 1—2 дополнительных ввода смеси.

При удовлетворительных результатах проверки приемлемости данных (для каждой градуировочной смеси) значения, вычисленные по формуле (Б.2), регистрируют как $\overline{A}_{im}$, где m — порядковый номер градуировочной смеси.

Для каждого i-го компонента, кроме метана, строят градуировочную характеристику вида $A_i = b_i \cdot x_i$ с использованием ПО хроматографа или электронных таблиц (например, Excel) и фиксируют значения коэффициента b_i и коэффициента корреляции. Для метана строят градуировочную характеристику вида $A_i = b_i \cdot x_i + B$.

Градуировочная характеристика считается линейной при следующих условиях:

- значение коэффициента корреляции R^2 не менее 0,999;
- для каждого компонента ГСО, использованных при построении градуировочной характеристики, соблюдается требование приемлемости значений коэффициента b_i по формулам (10) и (11).

В случае несоблюдения требования приемлемости значений коэффициента b_i для кислорода, азота и диоксида углерода строят две градуировочные характеристики для диапазонов молярной доли от 0,005 % до 0,025 % и для молярной доли свыше 0,025 %.

Приложение В
(обязательное)

Требования к метрологическим характеристикам средств градуировки хроматографов, предназначенных для анализа природного газа

В.1 Требования к метрологическим характеристикам стандартных образцов состава природного газа, используемые при проведении измерений по методу А и для контроля правильности результатов измерений

Таблица В.1.1 — Требования к СО-ИПГ

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов, %	Расширенная абсолютная неопределенность $U(x)$[1], %, при коэффициенте охвата $k = 2$
Метан	40—99,97	$-\ 0{,}0012 \cdot x + 0{,}150$[2]
Этан	0,0010—15	$0{,}02 \cdot x + 0{,}00008$
Пропан	0,0010—6,0	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
Изобутан	0,0010—4,0	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
н-Бутан	0,0010—4,0	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
Изопентан	0,0010—2,0	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
н-Пентан	0,0010—2,0	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
Неопентан[3]	0,0010—0,05	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
н-Гексан	0,0010—1,0	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
н-Гептан[3]	0,001—0,25	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
н-Октан[3]	0,0010—0,05	$0{,}04 \cdot x + 0{,}00008$
Бензол[3]	0,0010—0,05	$0{,}04 \cdot x + 0{,}00008$
Толуол[3]	0,0010—0,05	$0{,}04 \cdot x + 0{,}00008$
Диоксид углерода	0,005—10	$0{,}03 \cdot x + 0{,}0004$
Гелий[3]	0,0010—0,5	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
Водород[3]	0,0010—0,5	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
Кислород[3]	0,005—2,0	$0{,}03 \cdot x + 0{,}0004$
Азот	0,005—15	$0{,}02 \cdot x + 0{,}0004$
Метанол[3]	0,0010—0,05	$0{,}04 \cdot x + 0{,}00008$

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

Допускается использование СО-ИПГ с аттестованными значениями молярной доли компонентов менее нижней и более верхней границ диапазонов, указанных в таблице В.1.1, с учетом допусков на приготовление, приведенных в таблице В.1.2.

Таблица В.1.2 — Допускаемое относительное отклонение (Д) от номинального значения молярной доли компонента при приготовлении СО-ИПГ

Интервал номинальных значений молярной доли компонентов, %	Допускаемое относительное отклонение не более ±Д, %
От $1 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ включ.	30
Св. $5 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ включ.	20
Св. $1 \cdot 10^{-2}$ до 0,10 включ.	15
Св. 0,10 до 1,0 включ.	7
Св. 1,0 до 10 включ.	5
Св. 10 до 90 включ.	2
Св. 90 до 99 включ.	0,5
Св. 99 до 99,9 включ.	0,05

Таблица В.1.3 — Требования к СО-ПГМ

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов, %	Абсолютная расширенная неопределенность $U(x)$, %, при коэффициенте охвата $k = 2$
Метан	40—99,97	$0{,}939-0{,}0093 \cdot x$
Этан	0,0010—15	$0{,}02 \cdot x + 0{,}00008$
Пропан	0,0010—6	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
Изобутан	0,0010—4	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
н-Бутан	0,0010—4	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
Неопентан	0,0005—0,05	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
Изопентан	0,0010—2,0	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
н-Пентан	0,0010—2,0	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
Гексаны	0,0010—1,0	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
Гептаны	0,0010—0,25	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
Октаны	0,0010—0,05	$0{,}04 \cdot x + 0{,}00008$
Бензол	0,0010—0,05	$0{,}04 \cdot x + 0{,}00008$
Толуол	0,0010—0,05	$0{,}04 \cdot x + 0{,}00008$
Диоксид углерода	0,005—10	$0{,}03 \cdot x + 0{,}0004$
Гелий	0,0010—0,5	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
Водород	0,0010—0,5	$0{,}03 \cdot x + 0{,}00008$
Кислород + аргон	0,005—2,0	$0{,}03 \cdot x + 0{,}0004$
Азот	0,005—15	$0{,}02 \cdot x + 0{,}0004$
Метанол	0,0010—0,05	$0{,}04 \cdot x + 0{,}00008$

В.2 Требования к метрологическим характеристикам стандартных образцов состава природного газа, используемые при проведении измерений по методу Б и для контроля правильности результатов измерений

Таблица В.2.1 — Требования к СО-ИПГ

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов, %	Расширенная абсолютная неопределенность U(x)[1], %, при коэффициенте охвата k = 2
Метан	40—99,97	$-0,0012 \cdot x + 0,150$[2]
Этан	0,0010—15	$0,02 \cdot x + 0,00008$
Пропан	0,0010—6,0	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Изобутан	0,0010—4,0	$0,03 \cdot x + 0,00008$
н-Бутан	0,0010—4,0	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Изопентан	0,0010—2,0	$0,03 \cdot x + 0,00008$
н-Пентан	0,0010—2,0	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Неопентан[3]	0,0010—0,05	$0,03 \cdot x + 0,00008$
н-Гексан	0,0010—1,0	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Диоксид углерода	0,005—10	$0,03 \cdot x + 0,0004$
Гелий[3]	0,0010—0,5	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Водород[3]	0,0010—0,5	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Кислород[3]	0,005—2,0	$0,03 \cdot x + 0,0004$
Азот	0,005—15	$0,02 \cdot x + 0,0004$
Метанол[3]	0,0010—0,05	$0,04 \cdot x + 0,00008$

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

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

Допускается использование СО-ИПГ с аттестованными значениями молярной доли компонентов менее нижней и более верхней границ диапазонов, указанных в таблице В.2.1, с учетом допусков на приготовление, приведенных в таблице В.1.2.

Таблица В.2.2 — Требования к СО-ПГМ

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов, %	Абсолютная расширенная неопределенность U(x), %, при коэффициенте охвата k = 2
Метан	40—99,97	$0,939 - 0,0093 \cdot x$
Этан	0,0010—15	$0,02 \cdot x + 0,00008$
Пропан	0,0010—6	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Изобутан	0,0010—4	$0,03 \cdot x + 0,00008$
н-Бутан	0,0010—4	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Неопентан	0,0005—0,05	$0,03 \cdot x + 0,00008$

Окончание таблицы В.2.2

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов, %	Абсолютная расширенная неопределенность $U(x)$, %, при коэффициенте охвата $k = 2$
Изопентан	0,0010—2,0	$0,03 \cdot x+0,00008$
н-Пентан	0,0010—2,0	$0,03 \cdot x+0,00008$
C_{6+} [1)]	0,005—1,5	$0,05 \cdot x+0,0005$
C^*_{6+} [2)]	0,005—1,5	$0,05 \cdot x+0,0005$
Диоксид углерода	0,005—10	$0,03 \cdot x+0,0004$
Гелий	0,0010—0,5	$0,03 \cdot x+0,00008$
Водород	0,0010—0,5	$0,03 \cdot x+0,00008$
Кислород + аргон	0,005—2,0	$0,03 \cdot x+0,0004$
Азот	0,005—15	$0,02 \cdot x+0,0004$
Метанол	0,0010—0,05	$0,04 \cdot x+0,00008$

[1)] Паспортное значение молярной доли C^*_{6+} в СО-ПГМ, аттестованное как сумма измеренных значений молярной доли компонентов C_6, C_7, C_8, бензола и толуола.
[2)] Паспортное значение молярной доли C^*_{+6} в СО-ПГМ, аттестованное по *н*-C_6H_{12}.

В.3 Требования к метрологическим характеристикам стандартных образцов состава природного газа, используемые при проведении измерений по методу В для построения градуировочной характеристики в рабочем диапазоне и для контроля правильности результатов измерений

В.3.1 Для построения градуировочной характеристики при анализе полного углеводородного состава природного газа (кроме метана) используют СО-ИПГ с метрологическими характеристиками, приведенными в таблице В.1.1.

В.3.2 Для построения градуировочной характеристики при анализе углеводородного состава природного газа по методу обратной продувки (кроме метана) используют СО-ИПГ с метрологическими характеристиками, приведенными в таблице В.2.1.

В.3.3 Для построения градуировочной характеристики для измерения молярной доли метана используют СО метана в гелии (азоте), например ГСО 10256—2013, с метрологическими характеристиками, приведенными в таблице В.3.1.

Таблица В.3.1 — Требования к СО метана в гелии (азоте)

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов, %	Относительная расширенная неопределенность $U_0(x)$, %, при коэффициенте охвата $k = 2$
Метан	От 20 до 70 включ.	$-0,008 \cdot x+0,76$
	Св. 70 до 97 включ.	$-0,0037 \cdot x+0,459$
	Св. 97 до 99,5 включ.	0,1
Гелий (Азот)	Остальное	—

В.3.4 Для контроля стабильности градуировочной характеристики и правильности результатов измерений допускается использовать стандартные образцы природного газа с метрологическими характеристиками, приведенными в таблицах В.1.1, В.1.3, В.2.1, В.2.2, В.3.1.

Приложение Г
(справочное)

Перечень рекомендуемых вспомогательных средств измерений и оборудования

Таблица Г.1

Назначение вспомогательного оборудования	Наименование и тип вспомогательного оборудования
СИ для контроля параметров окружающей среды	Термогигрометры с функцией определения атмосферного давления, например «ИВА-6А-Д», «ИВА-6Н-Д», «ИВА-6А-КП-Д», «ИВА-6Н-КП-Д»; гигрометр ИВА-10-Ex во взрывозащищенном исполнении; термогигрометры для измерения влажности и температуры, например «ИВТМ-7»; барометры, например БАММ-1, М 98, МД-49.2
СИ для контроля температуры окружающей среды и атмосферного давления, используемые для приведения объема пробы к стандартным условиям	Термометр ртутный стеклянный II класса по ГОСТ 28498; барометр-анероид контрольный М 67[1)] или барометр-анероид метеорологический БАММ-1[2)]
Средства подачи градуировочного и анализируемого газов в хроматограф	Вентиль тонкой регулировки расхода газа (натекатель) ВТР-1[3)] или Н-12[4)]; регулятор давления с продувочным вентилем, редуктор баллонный РДБ[5)]
Фильтр для удаления механических примесей	Фильтр типа V73A-D-3M-7-3 фирмы DK-LOK для улавливания твердых частиц размером более 7 мкм Фильтр BECKMAN 239968

[1)] В Российской Федерации — по ТУ 25-04-1797-75 «Барометр-анероид контрольный М67».

[2)] В Российской Федерации — по ТУ 25-11.1513-79 «Барометр-анероид метеорологический БАММ-1».

[3)] В Российской Федерации — по ЛНПК4.463.000 ТУ «Вентили точной регулировки ВТР-1».

[4)] В Российской Федерации — по ТУ 3742-004-533-73-468-2006 «Натекатель Н—12».

[5)] В Российской Федерации — по ТУ 4218-023-12908609-2013 «Регуляторы давления баллонные».

Приложение Д
(справочное)

Примеры задания условий работы хроматографической системы при проведении измерений молярной доли компонентов природного газа

Д.1 Пример задания условий хроматографического разделения компонентов пробы ПГ для потокового газового хроматографа в комплектации с двумя ДТП для измерений молярной доли компонентов: азот+кислород, метан, диоксид углерода, C_1—C_5 индивидуально и тяжелых углеводородов C_{6+}

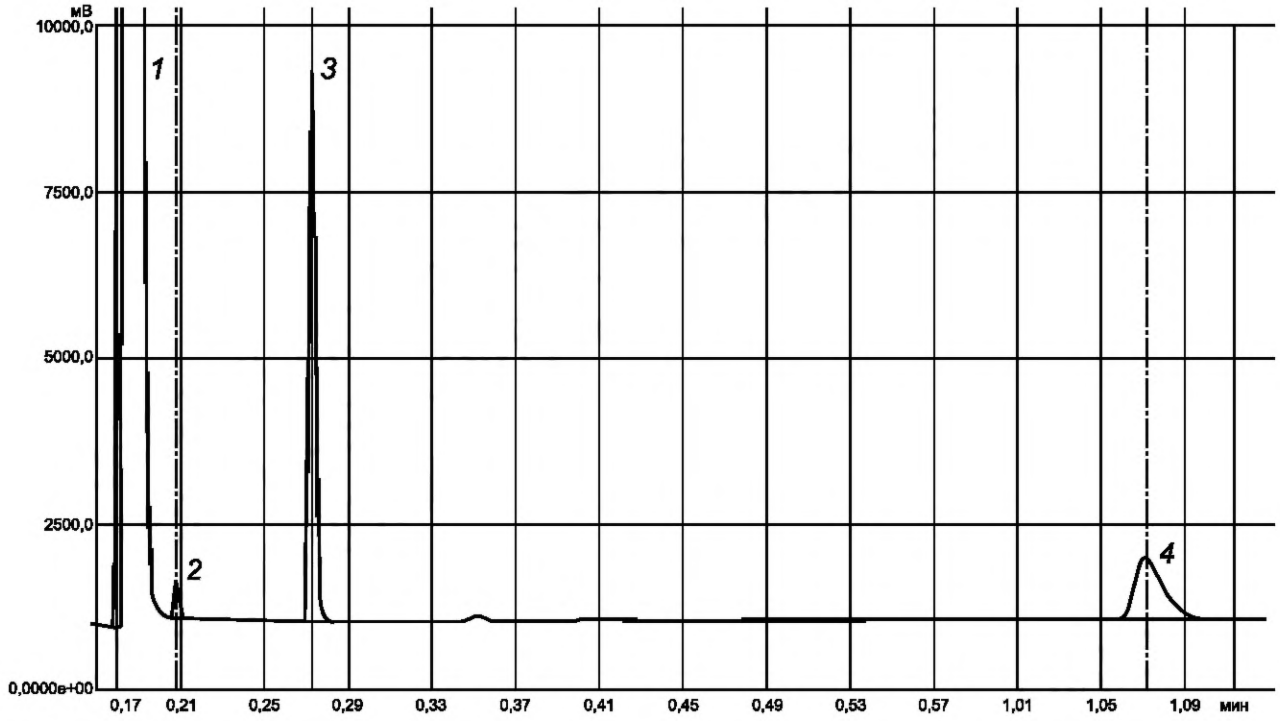
Аналитический канал 1:

- тип хроматографической колонки — капиллярная (PLOT);
- длина хроматографической колонки — 10 м;
- адсорбент — Porapak Q;
- толщина слоя адсорбента — 40 мкм;
- газ-носитель — гелий марки «А»;
- расход газа-носителя — 5 $см^3$/мин;
- тип детектора — ДТП;
- температурный режим термостата колонок — изотермический;
- рабочая температура термостата колонок — 65 °С;
- рабочая температура детектора — 65 °С;
- температура крана дозатора — 65 °С;
- объем дозируемой пробы — 0,2 $см^3$;
- время анализа — 5 мин

Аналитический канал 2:

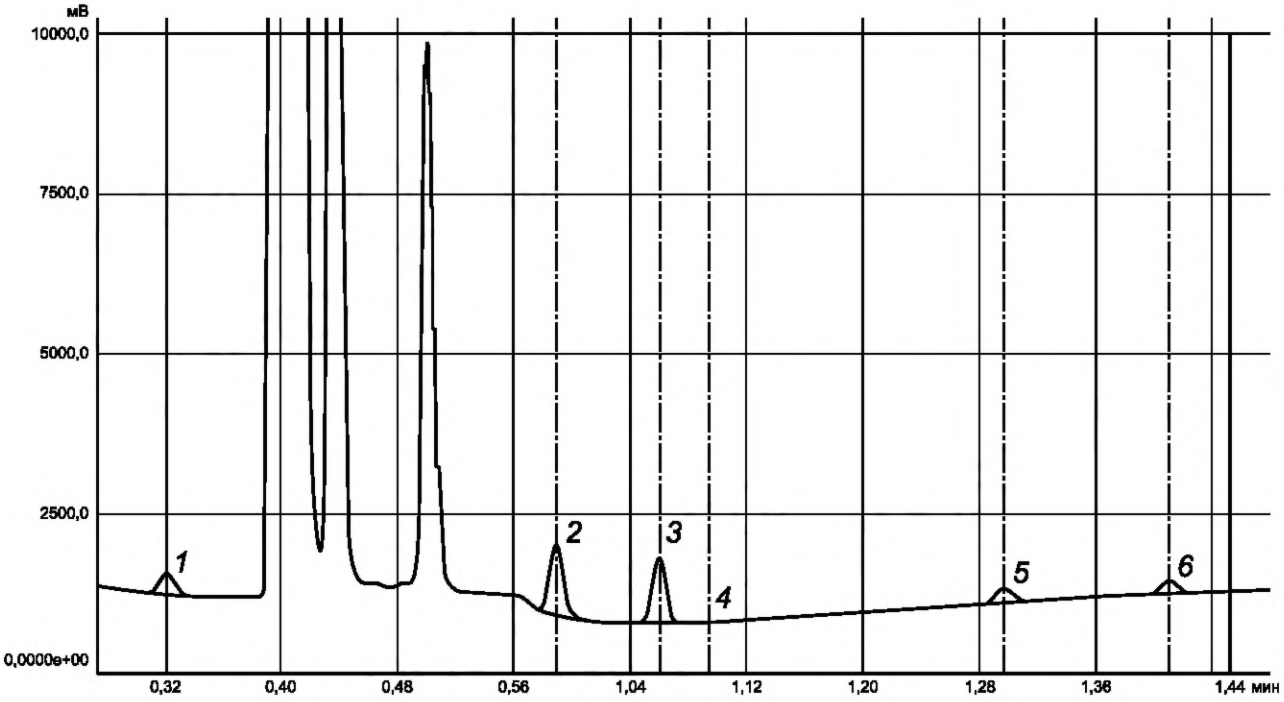
- тип хроматографической колонки — капиллярная (WCOT);
- длина хроматографической колонки — 15 м;
- неподвижная фаза — диметилполисилоксан;
- толщина неподвижной фазы — 2,65 мкм;
- газ-носитель — гелий марки «А»
- расход газа-носителя — 5 $см^3$/мин;
- тип детектора — ДТП;
- температурный режим термостата колонок — изотермический;
- рабочая температура термостата колонок — 65 °С;
- рабочая температура детектора — 65 °С;
- температура крана дозатора — 65 °С;
- объем дозирования пробы — 0,2 $см^3$;
- время анализа — 5 мин

Хроматограммы, полученные при указанных условиях, приведены на рисунках Д.1 и Д.2.



1 — метан; *2* — углекислый газ; *3* — этан; *4* — пропан

Рисунок Д.1 — Хроматограмма, полученная на канале 1



1 — гексаны; *2* — изобутан; *3* — *н*-бутан; *4* — неопентан; *5* — изопентан; *6* — *н*-пентан

Рисунок Д.2 — Хроматограмма, полученная на канале 2

Д.2 Пример задания условий хроматографического разделения компонентов пробы ПГ для лабораторного газового хроматографа в комплектации с тремя ДТП и ПИД для измерений молярной доли компонентов: гелий, водород, азот, кислород, диоксид углерода, C_1—C_5, бензол и толуол индивидуально и тяжелых углеводородов в виде групп C_6, C_7, C_8

Аналитический канал 1 — Измерение молярной доли диоксида углерода, этана, пропана, изобутана, бутана, неопентана, изопентана, пентана и гексанов

- длина хроматографической колонки — 3 м;
- диаметр хроматографической колонки — 2 мм;
- адсорбент — HayeSep R;
- фракция — 80/100 меш;
- газ-носитель — гелий марки «А»;
- тип детектора — ДТП;
- температура термостата детектора — 180 °С;
- температура крана дозатора — 100 °С;
- температурный режим — программирование температуры:
  - начальная температура — 40 °С;
  - время выдержки — 5 мин;
  - скорость подъема температуры — 10 °С/мин;
  - конечная температура — 230 °С;
  - время выдержки — 16 мин;
- расход газа носителя — 15 $см^3$/мин;
- объем дозирования пробы — 1,0 $см^3$;
- время анализа — 27 мин

Аналитический канал 2 — Измерение молярной доли кислорода и азота

- длина хроматографической колонки — 2 м;
- диаметр хроматографической колонки — 3 мм;
- адсорбент — NaX;
- фракция — 60/80 меш;
- газ-носитель — гелий марки «А»;
- тип детектора — ДТП;
- температура термостата детектора — 180 °С;
- температура крана дозатора — 100 °С;
- температурный режим — программирование температуры:
  - начальная температура — 40 °С;
  - время выдержки — 5 мин;
  - скорость подъема температуры — 10 °С/мин;
  - конечная температура — 230 °С;
  - время выдержки — 16 мин;
- расход газа сравнения — 15 $см^3$/мин;
- объем дозирования пробы — 1,0 $см^3$;
- время анализа — 4,5 мин

Аналитический канал 3 — Измерение молярной доли гелия, водорода и азота

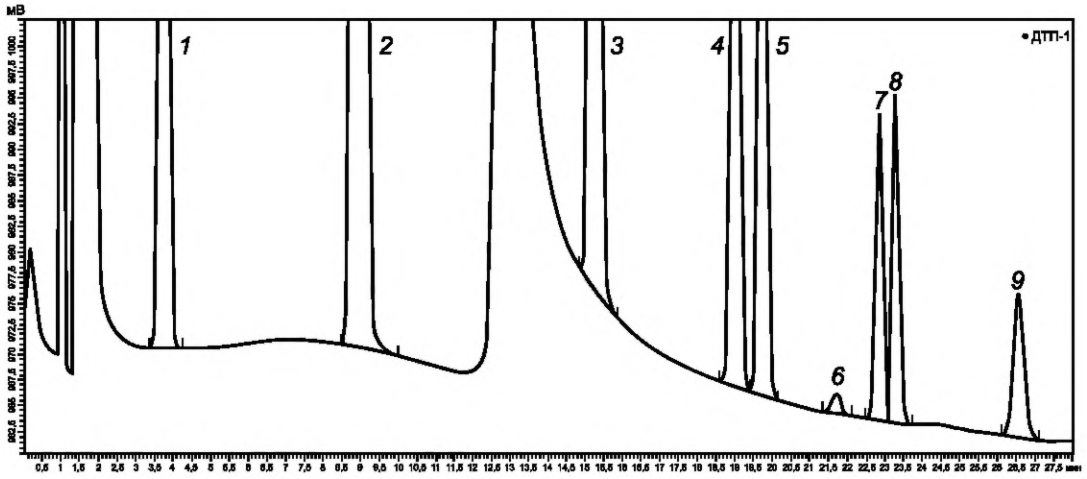
- длина хроматографической колонки — 3 м;
- диаметр хроматографической колонки — 2 мм;
- адсорбент — NaX;
- фракция — 60/80 меш;

- газ-носитель — аргон;
- тип детектора — ДТП;
- температура термостата детектора — 180 °С;
- температура крана дозатора — 100 °С;
- температурный режим — программирование температуры:
  - начальная температура — 40 °С;
  - время выдержки — 5 мин;
  - скорость подъема температуры — 10 °С/мин;
  - конечная температура — 230 °С;
  - время выдержки — 16 мин;
- расход газа носителя — 15 $см^3$/мин;
- объем дозирования пробы — 1,0 $см^3$;
- время анализа — 5 мин

Аналитический канал 4: Измерение молярной доли этана, пропана, изобутана, бутана, неопентана, изопентана, пентана, гексанов, бензола, гептанов, толуола и октанов

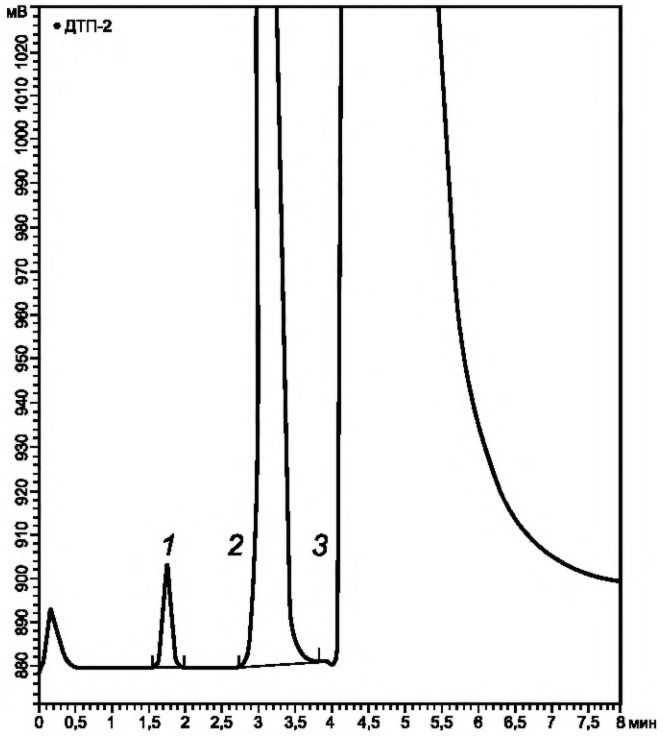
- длина хроматографической колонки — 105 м;
- диаметр хроматографической колонки — 0,25 мм;
- неподвижная фаза — диметилполисилоксан:
  - толщина фазы — 0,5 мкм;
- газ-носитель — гелий;
- расход газа-носителя через колонку (деление потока 1:40) — 1,6 $см^3$/мин;
- тип детектора — ПИД;
- температура термостата детектора — 200 °С;
- температура крана дозатора — 100 °С;
- температурный режим — программирование температуры:
  - начальная температура — 40 °С;
  - время выдержки — 5 мин;
  - скорость подъема температуры — 10 °С/мин;
  - конечная температура — 230 °С;
  - время выдержки — 16 мин;
- расход водорода — 25 $см^3$/мин;
- расход воздуха — 250 $см^3$/мин;
- объем дозирования пробы — 1,0 $см^3$;
- время анализа — 28 мин

Хроматограммы, полученные при указанных условиях, приведены на рисунках Д.3—Д.7.



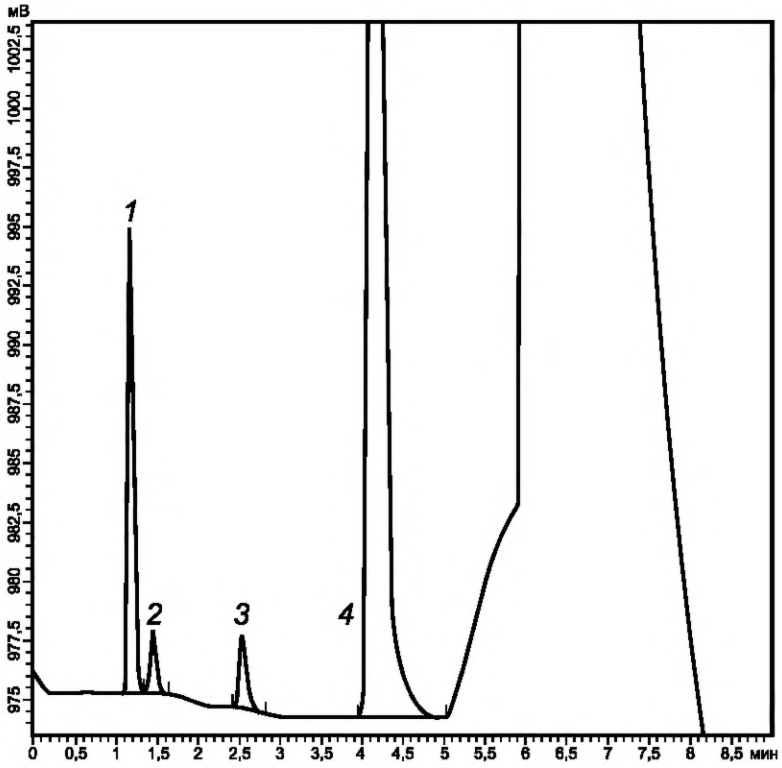
1 — диоксид углерода; *2* — этан; *3* — пропан; *4* — изобутан; *5* — *н*-бутан; *6* — неопентан; *7* — изопентан; *8* — *н*-пентан; *9* — *н*-гексан

Рисунок Д.3 — Хроматограмма, полученная на канале 1



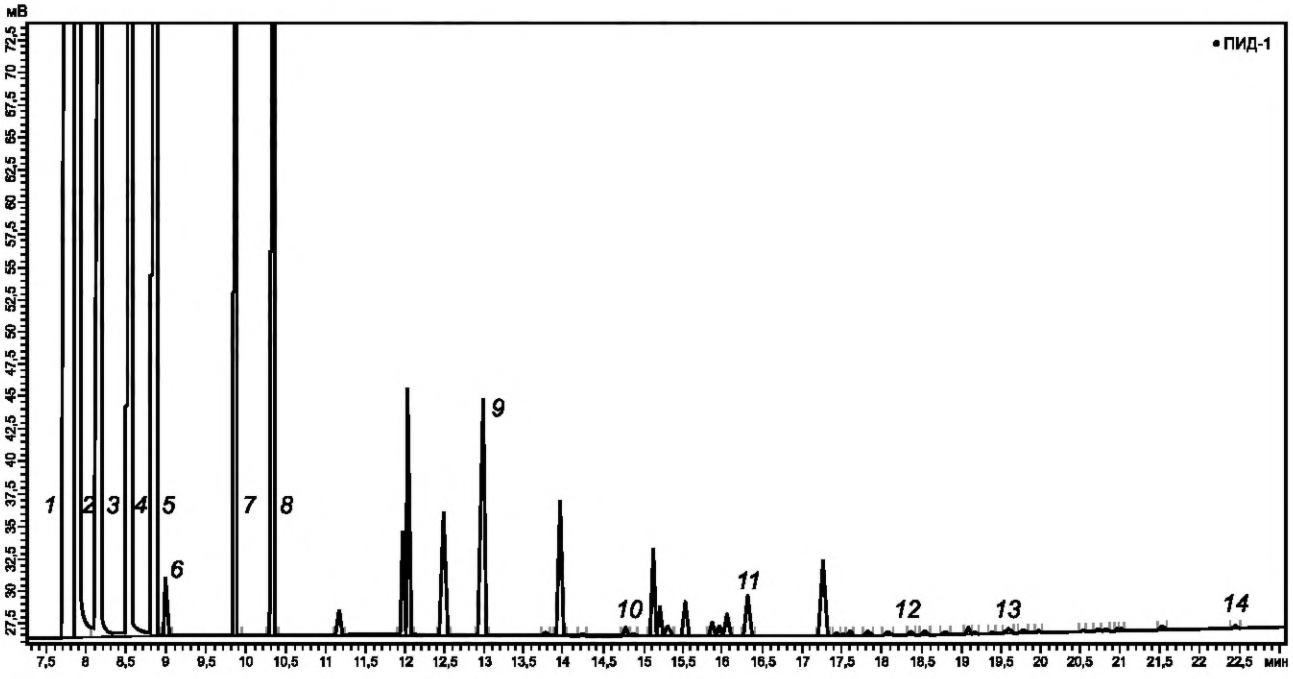
1 — кислород; *2* — азот; *3* — метан

Рисунок Д.4 — Хроматограмма, полученная на канале 2



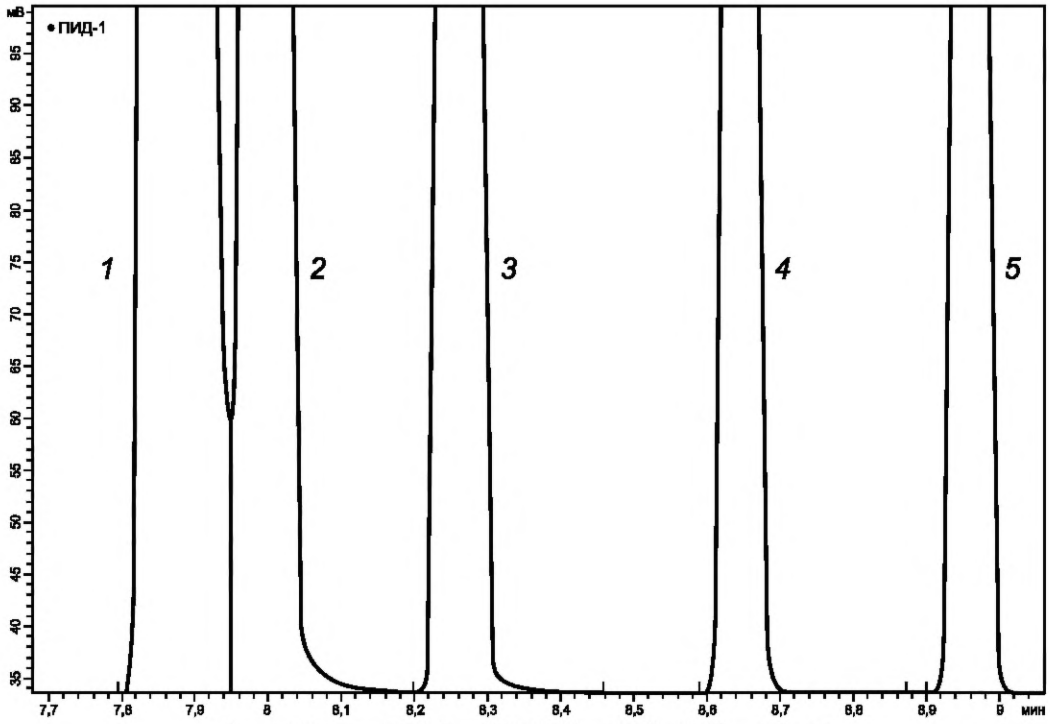
1 — гелий; *2* — водород; *3* — кислород; *4* — азот

Рисунок Д.5 — Хроматограмма, полученная на канале 3



1 — метан; *2* — этан; *3* — пропан; *4* — изобутан; *5* — *н*-бутан; *6* — неопентан; 7 — изопентан; *8* — *н*-пентан; *9* — *н*-гексан; *10* — бензол; *11* — *н*-гептан; *12* — толуол; *13* — *н*-октан; *14* — *н*-нонан

Рисунок Д.6 — Общий вид хроматограммы, полученной на канале 4



1 — метан; *2* — этан; *3* — пропан; *4* — изобутан; *5* — *н*-бутан

Рисунок Д.7 — Участок хроматограммы, полученный на канале 4, показывающий разделение пиков углеводородов C_1—C_4

Д.3 Пример задания условий хроматографического разделения компонентов пробы ПГ для лабораторного или потокового газового хроматографа в комплектации с двумя ДТП и автоматическими дозирующими и переключающими кранами для измерений молярной доли компонентов: кислород, азот, диоксид углерода, C_1—C_5 индивидуально и тяжелых углеводородов C_{6+}

Аналитический канал 1 — Измерение молярной доли диоксида углерода, этана, пропана, изобутана, бутана, неопентана, изопентана, пентана и C_{6+} с использованием системы из трех насадочных колонок и автоматических дозирующего 10-портового и переключающего 6-портового кранов

- колонка 1 (предколонка):
- длина хроматографической колонки — 0,75 м;
- диаметр хроматографической колонки — 2 мм;
- твердый носитель — Хромосорб P-AW;
- фракция — 45/60 меш;
- неподвижная жидкая фаза — 28 % DC-200;
- колонка 2:
- длина хроматографической колонки — 5,2 м;
- диаметр хроматографической колонки — 2 мм;
- твердый носитель — Хромосорб P-AW;
- фракция — 45/60 меш;
- неподвижная жидкая фаза — 28 % DC-200;
- колонка 3:
- длина хроматографической колонки — 3 м;
- диаметр хроматографической колонки — 2 мм;
- адсорбент — Porapak N;
- фракция — 50/80 меш;
- газ-носитель — гелий марки «А»;

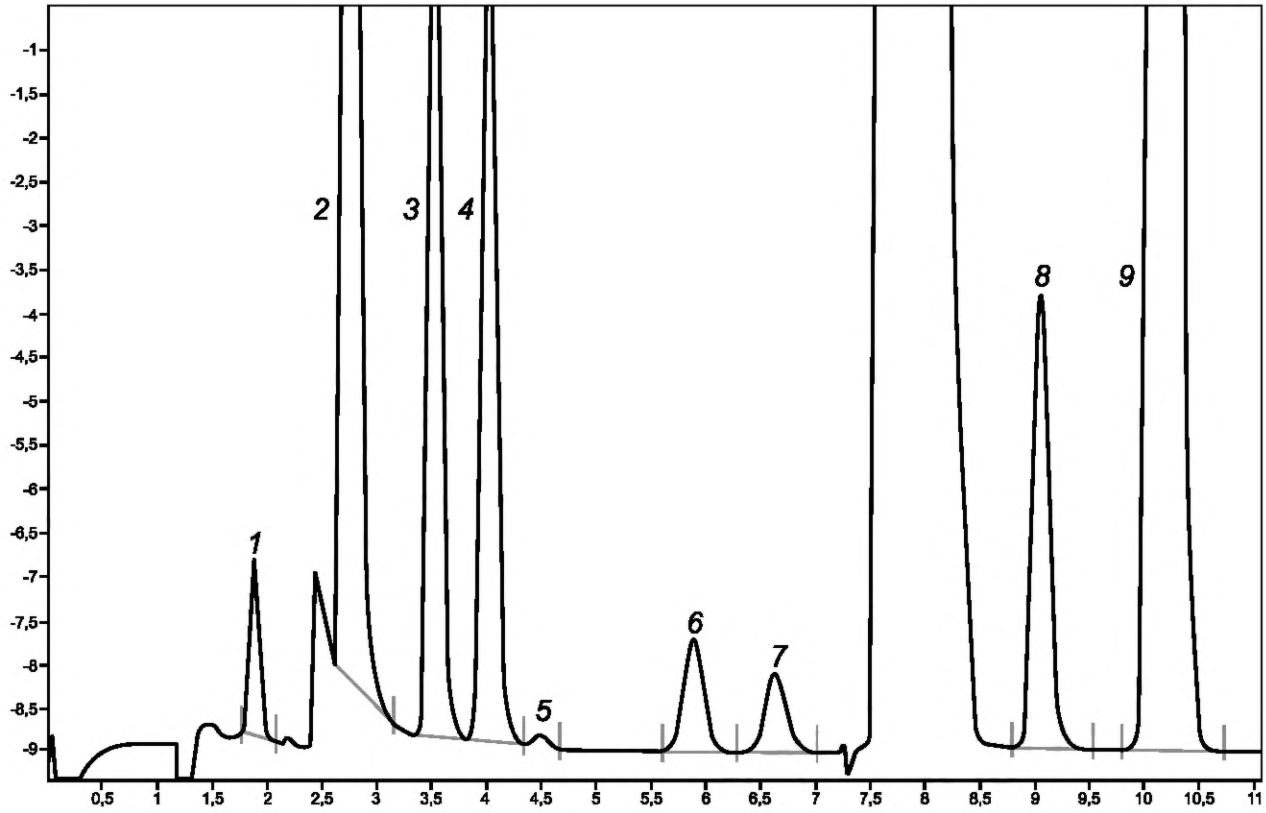
- расход газа-носителя через измерительный сравнительный канал — 20/20 $см^3$/мин;
- тип детектора — ДТП;
- температурный режим термостата колонок — изотермический;
- рабочая температура термостата колонок — 90 °С;
- рабочая температура детектора — 100 °С;
- объем дозируемой пробы — 1 $см^3$;
- время срабатывания переключающего крана — 2,2 мин;
- время анализа — 11 мин

Хроматограмма, полученная при указанных условиях, приведена на рисунке Д.8.

Аналитический канал 2 — Измерение молярной доли кислорода и азота с использованием системы из двух насадочных колонок и автоматического дозирующего 10-портового крана

- колонка 4 (предколонка, обеспечивающая защиту основной разделительной колонки с молекулярными ситами от C_{2+} и диоксида углерода):
- длина хроматографической колонки — 0,3 м;
- диаметр хроматографической колонки — 2 мм;
- адсорбент — Porapak Q;
- фракция — 50/80 меш;
- колонка 5:
- длина хроматографической колонки — 2 м;
- диаметр хроматографической колонки — 2 мм;
- адсорбент — NaX;
- фракция — 60/80 меш;
- газ-носитель — гелий марки «А»;
- расход газа-носителя через измерительный / сравнительный канал — 15/15 $см^3$/мин;
- тип детектора — ДТП;
- температурный режим термостата колонок — изотермический;
- рабочая температура термостата колонок — 90 °С;
- рабочая температура детектора — 100 °С;
- объем дозирования пробы — 1 $см^3$;
- время анализа — 11 мин

Хроматограмма, полученная при указанных условиях, аналогична хроматограмме, приведенной на рисунке Д.4.



1 — гексаны ($C_{6+высшие}$); *2* — пропан; *3* — изобутан; *4* — *н*-бутан; *5* — неопентан; *6* — изопентан; *7* — *н*-пентан; *8* — диоксид углерода; *9* — этан

Рисунок Д.8 — Хроматограмма, полученная на канале 1

УДК 662.767:658.562:006.354 МКС 75.060 Б19

Ключевые слова: природный газ, компонентный состав, молярная доля, газовая хроматография, методы анализа, обработка и оформление результатов измерений

Редактор *Н.А. Аргунова*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *М.И. Першина*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 28.10.2020. Подписано в печать 17.12.2020. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 5,12. Уч.-изд. л. 4,60.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

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 gost.e-ecolog.ru

МКС 75.060

Изменение № 1 ГОСТ 31371.7—2020 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика измерений молярной доли компонентов

Принято Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 193-П от 30.01.2026)

Зарегистрировано Бюро по стандартам МГС № 18370

За принятие изменения проголосовали национальные органы по стандартизации следующих государств: AM, BY, KZ, KG, RU, UZ, TJ [коды альфа-2 по МК (ИСО 3166) 004]

Дату введения в действие настоящего изменения устанавливают указанные национальные органы по стандартизации*

Содержание. Исключить слова: «Приложение Г (справочное) Перечень рекомендуемых вспомогательных средств измерений и оборудования».

Введение. Первое перечисление дополнить словами: «), в части определения метана по разности»;

дополнить перечислением: «- Методика измерений молярной доли компонентов природного газа методом газовой хроматографии (свидетельство об аттестации № 2252/202К-(RA.RU.314707)-2025 от 10 марта 2025 г., внесенная в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (регистрационный номер ФР.1.31.2025.50943)), в части определения метана по разности и по анализу».

Раздел 2. Исключить ссылки: ГОСТ 949—73, ГОСТ 13045—81, ГОСТ 26703—93, ГОСТ 28498—90 и их наименования;

заменить ссылки: датированные на недатированные, кроме ГОСТ 31371.1—2020;

«ГОСТ 30852.19—2002 (МЭК 60079-20:1996) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 20. Данные по горючим газам и парам, относящиеся к эксплуатационному оборудованию» на «ГОСТ 31610.20-1 (ISO/IEC 80079-20-1:2017) Взрывоопасные среды. Часть 20-1. Характеристики веществ для классификации газа и пара. Методы испытаний и данные»;

«ГОСТ 31370—2008 (ИСО 10715:1997)» на «ГОСТ 31370»;

«ГОСТ 31371.1—2020 (ИСО 6974-1:2012)» на «ГОСТ 31371.1—2020 (ISO 6974-1:2012)».

Раздел 3. Обозначение «3.1» исключить;

таблица 1. Третья и пятая графы. Первая строка. Заменить формулу: «$–0{,}0023 \cdot x + 0{,}29$[3)]» на «$0{,}0077 \cdot x + 0{,}11$[3)]»;

первая графа. 18-я строка. Заменить слова: «Кислород[4)]» на «Кислород + аргон (суммарно)[4)]»;

сноска[3)]. Заменить слово: «формула (25)» на «формула (30)».

Подпункт 4.1.1.1. Перечисление в). Первый абзац. Заменить слово: «ПИД[1)]» на «ПИД»; сноску[1)] исключить;

второй абзац исключить;

перечисление и). Заменить слова: «группы тяжелых углеводородов в виде C_{6+}» на «углеводородов с числом углеродных атомов более 5 в виде единого псевдокомпонента C_{6+} при проведении измерений по методам Б и В».

Подпункт 4.1.1.2. Заменить слова: «для анализа ПГ переменного состава» на «для метода В»; «с коэффициентом корреляции» на «с достоверностью аппроксимации (коэффициентом детерминации R^2)».

Пункт 4.2.1. Первое перечисление. Исключить слова: «с диапазонами измерений, соответствующими ГОСТ 26703 (см. приложение Г)»;

второе перечисление. Исключить слова: «(например, термометр ртутный стеклянный II класса по ГОСТ 28498)»;

третье перечисление. Заменить значение: «не более ±0,8 мм рт.ст.» на «не более ±1,5 мм рт.ст.»;

третье, седьмое, девятое перечисления. Исключить слова: «(см. приложение Г)»;

четвертое перечисление изложить в новой редакции: «- индикатор объемного расхода газа или встроенный электронный измеритель расхода газа»;

восьмое перечисление исключить;

---

* Дата введения в действие на территории Российской Федерации — 2026—04—01 с правом досрочного применения.

десятое перечисление. Заменить слова: «(см. приложение Г)» на «размером более 7 мкм».

Пункт 4.2.2. Первое и седьмое перечисления. Исключить слова: «(см. приложение Г)»;

восьмое перечисление исключить.

Пункт 4.3. Исключить слова: «в соответствии с нормативными документами».

Пункты 5.2, 5.2.1—5.2.3 изложить в новой редакции:

«5.2 В зависимости от требований к анализу компонентного состава ПГ используют методы А, Б или В.

5.2.1 Метод А

5.2.1.1 Метод А предназначен для измерений молярной доли азота, кислорода, гелия, водорода, диоксида углерода, углеводородов от C_1 до C_5, бензола, толуола и метанола, индивидуально для каждого компонента, а также молярной доли изомеров углеводородов с числом углеродных атомов более 5 суммарно в виде псевдокомпонентов C_6, C_7 и C_8.

Для псевдокомпонентов C_6, C_7 и C_8 градуировочные коэффициенты принимаются равными градуировочным коэффициентам, установленным для углеводорода нормального строения с таким же числом углеродных атомов или для псевдокомпонентов C_6, C_7 и C_8 по СО на основе отбираемого магистрального природного газа.

Примечания

1 Допускается градуировочный коэффициент неопентана принимать равным градуировочному коэффициенту, установленному для изопентана.

2 При определении компонентного состава ПГ допускается не проводить измерений молярной доли бензола и толуола индивидуально, а учитывать их содержание в молярной доле псевдокомпонентов C_7 и C_6, соответственно.

5.2.1.2 При анализе ПГ по методу А применяют метод абсолютной градуировки «в точке» с использованием градуировочных смесей — имитаторов природного газа (СО-ИПГ) или СО на основе отбираемого магистрального природного газа (СО-ПГМ) с метрологическими характеристиками не хуже приведенных в таблицах В.1.1 и В.1.3 (приложение В).

5.2.2 Метод Б

5.2.2.1 Метод Б предназначен для измерений молярной доли азота, кислорода, гелия, водорода, диоксида углерода, углеводородов от C_1 до C_5 и метанола, индивидуально для каждого компонента. Все углеводороды с числом углеродных атомов более 5 рассматривают как единый псевдокомпонент C_{6+} и измеряют его суммарную молярную долю по суммарной площади пиков углеводородов тяжелее *н*-пентана, определенной методом обратной продувки, и градуировочному коэффициенту, установленному:

- по *н*-гексану в СО-ИПГ или
- по C_{6+} или по C^*_{6+} в СО-ПГМ [см. таблицу В.2.2 (приложение В)].

Примечания

1 Допускается градуировочный коэффициент неопентана принимать равным градуировочному коэффициенту, установленному для изопентана.

2 Допускается проведение измерений молярной доли некоторых компонентов в диапазоне от 0,001 % до 0,005 % с использованием СО соответствующего состава и нормативов точности по методу А.

5.2.2.2 При анализе ПГ по методу Б применяют метод абсолютной градуировки «в точке» с использованием СО-ИПГ или СО-ПГМ с метрологическими характеристиками не хуже приведенных в таблицах В.2.1 и В.2.2 (приложение В).

5.2.3 Метод В

5.2.3.1 Метод В может быть реализован в двух вариантах:

1) для измерений молярной доли азота, кислорода, гелия, водорода, диоксида углерода, углеводородов от C_1 до C_5, бензола, толуола и метанола, индивидуально для каждого компонента, а также молярной доли углеводородов с числом углеродных атомов более 5 суммарно в виде псевдокомпонентов C_6, C_7 и C_8 с построением градуировочной характеристики для каждого компонента.

Примечание — При определении компонентного состава ПГ допускается не проводить измерений молярной доли бензола и толуола индивидуально, а учитывать их содержание в молярной доле псевдокомпонентов C_7 и C_8, соответственно;

2) для измерений молярной доли азота, кислорода, гелия, водорода, диоксида углерода, углеводородов от C_1 до C_5 и метанола, индивидуально для каждого компонента, и молярной доли углеводородов с числом углеродных атомов более 5 суммарно в виде единого псевдокомпонента C_{6+} с исполь-

зованием метода обратной продувки по суммарной площади пиков углеводородов с числом углеродных атомов более 5 и градуировочной характеристики для *н*-гексана.

5.2.3.2 При анализе ПГ по методу В применяют градуировочную характеристику, устанавливаемую для каждого компонента в рабочем диапазоне измерений в соответствии с 9.5.3 с использованием стандартных образцов состава СО-ИПГ с метрологическими характеристиками не хуже приведенных в таблицах В.1.1, В.2.1 и В.3.1 (приложение В)».

Пункты 5.2.4, 5.2.5 исключить.

Подраздел 5.3 изложить в новой редакции:

«5.3 Молярную долю метана определяют:

- методом прямых измерений (метан по анализу);
- методом вычисления разности между 100 % и суммой измеренных значений молярной доли компонентов и значений молярной доли компонентов, принятых как условно-постоянные (метан по разности)».

Пункт 5.5. Первый абзац дополнить словами: «, при этом градуировочный коэффициент устанавливают по азоту в СО-ИПГ или по суммарному аттестованному значению «Азот + кислород», указанному в паспорте на СО-ИПГ или СО-ПГМ».

Пункт 5.6 изложить в новой редакции:

«5.6 В случае если используемый метод не позволяет проводить измерение молярной доли отдельных компонентов ПГ (гелий, водород, кислород и др.), информация об их содержании должна быть получена из других источников и учтена при вычислении компонентного состава пробы природного газа. Кроме того, рекомендуется учитывать молярную долю не измеряемых по методам настоящего стандарта компонентов, к числу которых относятся серосодержащие компоненты, водяные пары и др. Информацию о содержании указанных компонентов проверяют с периодичностью, установленной для точки отбора в соответствии с системой качества предприятия (при необходимости с учетом рекомендаций по частоте отбора проб по ГОСТ 31370), но не реже одного раза в квартал, и принимают в течение установленного периода времени как условно-постоянную.

Примечание — Источником информации о значении и неопределенности молярной доли неизмеряемых компонентов могут быть данные, указанные в паспорте (протоколе) анализа, выданном лабораторией, подтвердившей компетентность в данном виде измерений».

Пункт 6.2. Знак сноски «$^{2)}$» и сноску$^{2)}$ исключить.

Пункт 6.3. Знак сноски «$^{3)}$» и сноску$^{3)}$ исключить.

Пункт 6.4. Заменить ссылку: «по ГОСТ 30852.19» на «по ГОСТ 31610.20-1».

Пункт 8.1.3. Первый абзац. Заменить слова: «в соответствии с конкретной измерительной задачей» на «в соответствии с его комплектацией и конкретной измерительной задачей»;

третий абзац изложить в новой редакции: «Рекомендуется проверять соблюдение норматива на приемлемое разрешение для пар: водород — гелий, азот — кислород, азот — метан, метан — диоксид углерода, диоксид углерода — этан, пропан — изобутан, изобутан — *н*-бутан или других пар компонентов».

Пункт 9.4.2. Заменить слова: «при включении этих работ в условия контракта на поставку хроматографа» на «при запуске хроматографа на объекте».

Пункт 9.5.2 изложить в новой редакции: «**9.5.2 Градуировка хроматографа методом абсолютной градуировки «в точке»**».

Подпункт 9.5.2.1. Таблица 2. Головка таблицы. Вторая графа. Заменить обозначение: «x_i, %» на «x_i,%*)»;

дополнить сноской*:

«* Предпочтительным является использование градуировочной смеси с бóльшим значением молярной доли компонента»;

примечание. Заменить слова: «в аккредитованной лаборатории» на «в лаборатории, подтвердившей компетентность в данном виде измерений».

Подпункт 9.5.2.5. Третий абзац. Заменить слова: «по формуле» на «, кроме метана, по формуле»;

после формулы (5) дополнить абзацем:

«Предел допустимых значений для метана по анализу $R^*_{K_{CH_4}}$ вычисляют по формуле

$$R^*_{K_{CH_4}} = 2{,}1 - 1{,}09 \cdot U_0(x_{CH_4}). \qquad (5а)»;$$

после формулы (6) дополнить примечанием:

«Примечание — Допускается для аттестованных значений молярной доли компонента в СО менее нижней или более верхней границы диапазона измерений применяемого метода, но в рамках допуска на приготовление значение норматива приемлемости принимать равным значению, вычисленному для значения нижней или верхней границы диапазона измерений, приведенного в таблице 1».

Пункт 9.5.3, подпункты 9.5.3.1—9.5.3.6 изложить в новой редакции:

«**9.5.3 Построение градуировочной характеристики для измерения молярной доли компонентов ПГ по методу В**

Построение градуировочной характеристики проводят на основании протокола проверки линейности сигнала детектора конкретного хроматографа (см. приложение Б).

9.5.3.1 Для компонентов с подтвержденной линейностью сигнала детектора во всем диапазоне измерений, кроме метана, строят градуировочную характеристику вида $A_i = b_i \cdot x_i$ с использованием двух градуировочных смесей СО-ИПГ, значения содержания молярной доли компонентов которых приведены в таблице 3.

Таблица 3 — Метрологические характеристики СО-ИПГ

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов *x*, %	Молярная доля компонентов *x*, %	
		СО № 1	СО № 2
Этан	0,005—15	6—8	12—15
Пропан	0,005—6,0	2,5—3,5	5—6
Изобутан	0,005—4,0	2—2,5	3,5—4
н-Бутан	0,005—4,0	2—2,5	3,5—4
Неопентан	0,005—0,05	0,015—0,020	0,04—0,05
Изопентан	0,005—2,0	0,8—1,0	1,5—2,0
н-Пентан	0,005—2,0	0,8—1,0	1,5—2,0
Гексан*	0,005—1,0	0,5—0,6	0,8—1,0
Гептан	0,005—0,25	0,05—0,10	0,20—0,25
Октан	0,005—0,05	0,015—0,020	0,04—0,05
Бензол	0,005—0,05	0,015—0,020	0,04—0,05
Толуол	0,005—0,05	0,015—0,020	0,04—0,05
Диоксид углерода	0,005 до 10	6—7	9—10
Гелий	0,005—0,5	0,1—0,20	0,4—0,5
Водород	0,005—0,5	0,1—0,20	0,4—0,5
Кислород	0,005—2,0	0,8—1,0	1,5—2,0
Азот	0,005—15	6—8	12—15
Метанол	0,005—0,05	0,010—0,015	0,04—0,05
Метан (по разности)	40—99,97	Остальное	Остальное
* При проведении измерений содержания углеводородов в виде псевдокомпонента C_{6+} верхняя граница диапазона значений молярной доли гексана в СО № 2 составляет 1,5 %. Неопределенность аттестованного значения молярной доли в СО в диапазоне от 1,0 % до 1,5 % не должна превышать 3 % относительных.			

9.5.3.2 Каждую градуировочную смесь вводят в хроматограф не менее пяти раз, регистрируют площади хроматографических пиков компонентов в единицах счета. Проводят корректировку площадей пиков в соответствии с 9.5.2.4. Проверяют приемлемость полученных значений площадей пиков.

Проверку приемлемости проводят по значению относительного среднеквадратического отклонения σ_{0_i} значений сигналов детектора A_{il} при l-м вводе смеси для каждого i-го компонента, вычисляемому по формуле

$$\sigma_{0_i} = \frac{1}{\overline{A_i}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{n_l} (A_{il} - \overline{A_i})^2}{n_l - 1}} \cdot 100, \quad (7)$$

где n_l — число вводов градуировочной смеси;

$\overline{A_i}$ — среднее арифметическое значение сигналов детектора, в единицах счета, вычисляют по формуле

$$\overline{A_i} = \frac{\sum_{n_l} A_{il}}{n_l}, \quad (8)$$

где A_{il} — сигнал детектора (площадь пика) i-го компонента при l-м запуске смеси.

Полученные значения σ_{0_i} не должны превышать значений $\sigma_{0_i}^k$, вычисляемых по формулам, приведенным в таблице 4.

Таблица 4 — Допустимые значения относительного среднеквадратического отклонения $\sigma_{0_i}^k$

Молярная доля компонента в смеси x_i, %	Относительное среднеквадратическое отклонение $\sigma_{0_i}^k$, %
От 0,005 до 0,010 включ.	$20-1000 \cdot x_i$
Св. 0,010 до 0,10 включ.	$10-40 \cdot x_i$
Св. 0,10 до 1,0 включ.	$6-3 \cdot x_i$
Св. 1,0 до 15,0 включ.	$3-0{,}12 \cdot x_i$
Св. 40,0 до 99,0 включ.	$0{,}68-0{,}0063 \cdot x_i$
Примечание — Для аттестованных значений молярной доли компонента в СО менее нижней или более верхней границы диапазона измерений применяемого метода, но в рамках допуска на приготовление, допустимое значение относительного среднеквадратического отклонения сигналов детектора вычисляют для значений нижней или верхней границы диапазона измерений, приведенных в таблице 3.	

При несоответствии полученных значений σ_{0_i} указанным требованиям допускается исключить значения площадей пиков, полученные при первых вводах градуировочной смеси, и провести соответственно 1—2 дополнительных ввода градуировочной смеси.

Если вновь вычисленные значения σ_{0_i} не удовлетворяют требованиям норматива, следует провести мероприятия по установлению и устранению причин нестабильной работы хроматографа.

При удовлетворительных результатах проверки приемлемости данных (для каждой градуировочной смеси) значения, вычисленные по формуле (8), регистрируют как $\overline{A_{im}}$, где m — порядковый номер градуировочной смеси.

9.5.3.3 Используя паспортные значения молярной доли i-го компонента двух СО и вычисленные соответствующие значения $\overline{A_{im}}$, строят градуировочную характеристику для всех компонентов вида $A_i = b_i \cdot x_i$, проходящую через начало координат, с использованием ПО хроматографа, электронных таблиц (например, Microsoft Excel, Libre Office и др.) или вручную.

При этом для каждого i-го компонента вычисляют значение коэффициента b_i градуировочной характеристики по методу наименьших квадратов по формуле

$$b_i = \frac{\sum_m \overline{A_{im}} \cdot x_{im}}{\sum_m x_{im}^2}. \quad (9)$$

9.5.3.4 Проводят проверку приемлемости значений коэффициента b_i путем сравнения значений молярной доли *i*-го компонента в каждой из градуировочных смесей, определенных по установленной градуировочной характеристике $\hat{x}_{im}$, со значениями молярной доли $x_{im_{\text{пасп}}}$, указанными в паспорте на СО.

Значение молярной доли *i*-го компонента $\hat{x}_{im}$ вычисляют по формуле

$$\hat{x}_{im} = \frac{\overline{A_{im}}}{b_i}. \tag{10}$$

Результат проверки приемлемости значений коэффициента b_i признают удовлетворительным при выполнении для каждой градуировочной смеси условия

$$\frac{\left|x_{i_{\text{пасп}}} - \hat{x}_i\right|}{x_{i_{\text{пасп}}}} \cdot 100 \le 2 \cdot \sigma_{0_i}^{k}. \tag{11}$$

При положительных результатах проверки фиксируют вычисленное значение b_i для каждого *i*-го компонента.

При отрицательных результатах проверки приемлемости значений коэффициента b_i компонентов выясняют и устраняют причины несоблюдения требований, после чего проводят повторно процедуру градуировки.

При повторном получении отрицательного результата делают вывод о непригодности конкретного экземпляра хроматографа в данном исполнении для внедрения настоящей методики по методу В.

9.5.3.5 Для измерений молярной доли метана по анализу строят по методу В градуировочную характеристику вида $A_i = b_i \cdot x_i + B_i$. Кроме того, градуировочную характеристику данного вида строят для кислорода, азота и диоксида углерода в поддиапазоне молярной доли от 0,005 % до 0,025 % при получении неудовлетворительных данных при проверке линейности по Б.4 (приложение Б).

Градуировочную характеристику вида $A_i = b_i \cdot x_i + B_i$ устанавливают с использованием двух градуировочных смесей СО-ИПГ, значения содержания молярной доли компонентов которых приведены в таблице 5.

Таблица 5 — Метрологические характеристики СО-ИПГ

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов x_i, %	Молярная доля компонентов x_i, %	
		СО № 1	СО № 2
Диоксид углерода	0,005—0,025	0,005—0,007	0,020—0,025
Кислород	0,005—0,025	0,005—0,007	0,020—0,025
Азот	0,005—0,025	0,005—0,007	0,020—0,025
Метан	40—99,97	45—50	95—99

Каждую градуировочную смесь вводят в хроматограф не менее пяти раз, регистрируют площади хроматографических пиков компонентов в единицах счета. Проводят корректировку площадей пиков в соответствии с 9.5.2.4. Проверяют приемлемость полученных значений площадей пиков по 9.5.3.2.

Используя паспортные значения молярной доли *i*-го компонента двух СО и вычисленные соответствующие значения $\overline{A}_{im}$, строят градуировочную характеристику вида $A_i = b_i \cdot x_i + B_i$ с использованием ПО хроматографа, электронных таблиц (например, Microsoft Excel, Libre Office и др.) или вручную.

$$b_i = \frac{\overline{A}_{i1} - \overline{A}_{i2}}{x_{i1} - x_{i2}}, \tag{12}$$

$$B_i = A_{i1} - b_i \cdot x_{i1} \text{ или} \tag{13}$$

$$B_i = A_{i2} - b_i \cdot x_{i2}. \tag{14}$$

9.5.3.6 Контроль градуировочной характеристики выполняют для потоковых хроматографов один раз в сутки, а для лабораторных хроматографов — в день проведения анализа с помощью газовой

смеси СО-ИПГ, которая использовалась при установлении градуировочной характеристики. Допускается применение другой газовой смеси СО-ИПГ, значения молярной доли компонентов которой соответствуют приведенным в таблице 3 или 5, при условии обеспечения сохранения установленного при первоначальной градуировке значения коэффициента b_i и соблюдения нормативов приемлемости условий (11) и (19) в зависимости от вида градуировочной характеристики.

Стандартный образец вводят в хроматограф не менее трех раз, фиксируют значения выходных сигналов детектора для каждого *i*-го компонента и проводят проверку их приемлемости по относительному размаху R_{0_i}, %, по формуле

$$R_{0_i} = \frac{A_{i_{\max}}^{\text{CO}} - A_{i_{\min}}^{\text{CO}}}{\overline{A_i^{\text{CO}}}} \cdot 100, \tag{15}$$

где $A_{i_{\max}}^{\text{CO}}$, $A_{i_{\min}}^{\text{CO}}$, $\overline{A_i^{\text{CO}}}$ — максимальное, минимальное и среднее арифметическое значения выходного сигнала детектора для *i*-го компонента, единицы счета.

Значения R_{0i} не должны превышать допустимых значений $R_{0_i}^k$, вычисляемых по формуле

$$R_{0_i}^k = 3{,}3 \cdot \sigma_{0_i}^k. \tag{16}$$

При невыполнении норматива приемлемости допускается провести дополнительные запуски СО (не более трех) и вычислить R_{0_i} по трем последовательно полученным значениям.

В том случае, если после проведения шести запусков не получено удовлетворительное значение R_{0_i}, следует провести мероприятия по выявлению и устранению причин нестабильной работы хроматографа.

При положительных результатах проверки приемлемости значений сигнала, используя $\overline{A_i^{\text{CO}}}$, вычисляют значение молярной доли компонентов в СО x_i^{CO} по формулам:

- для градуировочной характеристики вида $A_i = b_i \cdot x_i$:

$$x_i^{\text{CO}} = \frac{\overline{A_i^{\text{CO}}}}{b_i}; \tag{17}$$

- для градуировочной характеристики вида $A_i = b_i \cdot x_i + B_i$:

$$x_i^{\text{CO}} = \frac{\overline{A_i^{\text{CO}}} - B_i}{b_i}. \tag{18}$$

Результат контроля признают удовлетворительным при выполнении условия

$$\frac{\left| x_i^{\text{пасп}} - x_i^{\text{CO}} \right|}{x_i^{\text{пасп}}} \cdot 100 \le 2{,}8 \cdot \sigma_{0_i}^k, \tag{19}$$

где $x_i^{\text{пасп}}$ — значение молярной доли *i*-го компонента, указанное в паспорте на СО, который используют при контроле градуировки, %.

При невыполнении условия следует провести мероприятия по выявлению и устранению причин получения отрицательных результатов, после чего провести повторно процедуру построения градуировочной характеристики».

Пункты 10.2 и 10.3 изложить в новой редакции:

«10.2 При непрерывном режиме измерений с использованием потокового хроматографа выполнение измерений молярной доли компонентов проводится согласно заданному алгоритму работы хроматографа.

Дозирование пробы анализируемого природного газа в потоковый хроматограф осуществляют в автоматическом программируемом режиме. После переключения линии подачи с градуировочного газа на анализируемый проводят продувку аналогично процедуре, описанной в 9.5.1.

После завершения регистрации хроматограммы автоматически с помощью программного обеспечения или в ручном режиме проводят вычисление ненормализованных значений молярной доли компонентов в ПГ x_i^*, включая метан при его определении по анализу, по формулам:

- при анализе ПГ по методам А и Б:

$$x_i^* = \overline{K}_{\text{град}_i} \cdot A_{\text{ан}_i}, \tag{20}$$

где $\overline{K}_{\text{град}_i}$ — значение градуировочного коэффициента *i*-го компонента, определенного при проведении абсолютной градуировки «в точке», %/единица счета;

$A_{\text{ан}_i}$ — значение сигнала детектора *i*-го компонента в анализируемой газовой смеси, единица счета;

- при анализе ПГ по методу В:

$$x_i^* = \frac{A_{\text{ан}_i}}{b_i} \text{ — для компонентов с градуировочной характеристикой } A_i = b_i \cdot x_i, \tag{21}$$

$$x_i^* = \frac{A_{\text{ан}_i} - B_i}{b_i} \text{ — для компонентов с градуировочной характеристикой } A_i = b_i \cdot x_i + B_i, \tag{22}$$

где b_i — значение градуировочного коэффициента *i*-го компонента, определенного по градуировочной характеристике, единица счета/%.

10.3 При лабораторном анализе состава газа измерения проводят по точечным пробам, отобранным в баллон.

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 аналогично процедуре, описанной в 9.5.1.

При анализе пробы газа проводят два измерения молярной доли компонентов.

Проверяют приемлемость полученных результатов по значению расхождения r_i двух последовательных измерений молярной доли *i*-го компонента, кроме метана по разности, по формуле

$$r_i = \left| x_{i1}^* - x_{i2}^* \right|, \tag{23}$$

где x_{i1}^* и x_{i2}^* — значения молярной доли *i*-го компонента, рассчитанные по 10.2 для двух последовательных измерений значений сигналов детектора $A_{\text{ан}_i}$, откорректированных в соответствии с 9.5.2.4, %.

Результаты считают приемлемыми, если r_i не превышает допустимых значений r_i^*, вычисленных для всех компонентов, кроме метана, по формуле

$$r_i^* = 1{,}4 \cdot U\left(\overline{x}_i^*\right), \tag{24}$$

где $U\left(\overline{x}_i^*\right)$ — приписанная расширенная неопределенность результата измерений для среднего арифметического ненормализованных значений молярной доли *i*-го компонента, вычисляемая по формулам таблицы 1, %.

Для метана по анализу допустимое значение $r_{CH_4}^*$ вычисляют по формуле

$$r^*_{CH_4} = 1{,}55 \cdot U(\overline{x}^*_{CH_4}) - 0{,}18. \tag{25}$$

При несоответствии полученных результатов измерений молярной доли требованиям приемлемости проводят дополнительные измерения. Проверку приемлемости полученных результатов измерений проводят по результатам двух последовательно проведенных измерений.

Примечание — Допускается считать приемлемыми результаты *n* измерений молярной доли компонента, полученные на лабораторном хроматографе, при условиях:

- ряд измеренных значений имеет случайный разброс (без монотонного возрастания или убывания);

- размах не превышает $1{,}6 \cdot U(\overline{x^*})$ при $n = 3$; $1{,}8 \cdot U(\overline{x^*})$ при $n = 4$ и $2{,}0 \cdot U(\overline{x^*})$ при $n = 5$;
- среднее арифметическое значение молярной доли не превышает 0,010 %.

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

Результаты вычислений ненормализованных значений молярной доли компонентов пробы природного газа должны быть сохранены и доступны для просмотра».

Пункты 10.4—10.6 исключить.

Раздел 11 изложить в новой редакции:

«11 Обработка и оформление результатов измерений

11.1 За результат измерения молярной доли компонентов при использовании метода метан по анализу принимают нормализованное значение x_i, вычисленное по формулам:

- для потокового хроматографа:

$$x_i = \frac{x_i^*}{\sum\limits_i x_i^*} \cdot \left(100 - \sum\limits_{\text{ос}} x_{\text{ос}}\right); \tag{26}$$

- для лабораторного хроматографа:

$$x_i = \frac{\overline{x}_i^*}{\sum\limits_i \overline{x}_i^*} \cdot \left(100 - \sum\limits_{\text{ос}} x_{\text{ос}}\right), \tag{27}$$

где $\overline{x}_i^*$ — среднее арифметическое n последовательно полученных ненормализованных значений молярной доли, соответствующих требованиям 10.3.

Примечание — Проведение нормализации допускается только в случаях, если сумма значений молярной доли компонентов (измеренных и неизмеряемых, 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 компонентного состава и значений молярной доли компонентов, которые не анализируются и рассматриваются как компоненты с условно-постоянным значением молярной доли $x_{\text{ос}}$.

11.2 За результат измерения молярной доли компонентов x_i при использовании метода метан по разности принимают:

- для потокового хроматографа: ненормализованное значение x_i^*;
- для лабораторного хроматографа: среднее арифметическое двух последовательно полученных ненормализованных значений $\overline{x}_i^*$, соответствующих требованиям 10.3.

Молярную долю метана в пробе ПГ при использовании метода метан по разности вычисляют как разность между 100 % и суммами измеренных x_i, значение молярной доли которых превышает нижнюю границу диапазона измерений, приведенного в таблице 1, и неизмеряемых значений $x_{\text{ос}}$. Значения x_i менее нижней границы диапазона измерений принимаются равными нулю.

$$x_{CH_4} = 100 - \sum_i x_i - \sum_{\text{ос}} x_{\text{ос}}. \tag{28}$$

11.3 Результат измерения молярной доли i-го компонента в анализируемой пробе газа записывают в виде

$$\left[x_i \pm U(x_i)\right], \tag{29}$$

где $U(x_i)$ — расширенная неопределенность измерения молярной доли компонента ПГ при $k = 2$, выраженная в % (соответствует границе абсолютной погрешности при P = 0,95).

Расширенную неопределенность молярной доли всех компонентов $U(x_i)$ вычисляют по формулам, приведенным в таблице 1.

Расширенную неопределенность молярной доли метана, определенной по разности, вычисляют по формуле

$$U(x_{CH_4}) = \sqrt{\sum_i \left[U(x_i)\right]^2 + \sum_{oc} \left[U(x_{oc})\right]^2}, \quad (30)$$

где $U(x_i)$ — расширенная неопределенность измеренного значения молярной доли i-го компонента, %;

$U(x_{oc})$ — расширенная неопределенность молярной доли компонента, для которого принято условно-постоянное значение молярной доли [указано в паспорте (протоколе) анализа], %.

11.4 Результат измерений молярной доли компонента округляют до значащей цифры.

Округление до значащей цифры проводят следующим образом.

Сначала проводят округление вычисленного значения расширенной неопределенности $U(x_i)$ 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 $U(x_i)$.

Примечание — Допускается проводить округление в соответствии с правилами, принятыми в организации.

11.5 Полученные результаты оформляют в виде протокола, форма которого принята системой менеджмента качества организации, с учетом рекомендаций, приведенных в ГОСТ 31371.1—2020 (раздел 8).

В протоколе рекомендуется дополнительно приводить следующую информацию:

- источник данных о содержании неизмеряемых компонентов;
- способ определения молярной доли метана («по анализу» или «по разности»);
- способ измерения азота (индивидуально или суммарно с кислородом)».

Пункт 12.1. Первый абзац. Первое перечисление. Заменить ссылку: «9.5.3.4» на «9.5.3.6»;

второе перечисление. Заменить ссылку: «10.6» на «10.3»;

второй абзац. Заменить слово: «градуировках» на «процедурах градуировки с использованием того же СО»;

примечание. Заменить слово: «приложение G» на «приложение Н».

Пункт 12.3. Первый абзац. Заменить слова: «(ГСО-ИПГ или ГСО-ПГМ)» на «(СО-ИПГ или СО-ПГМ)»;

заменить значение: «0,01 %» на «0,01 %[1)]»;

дополнить сноской[1)]:

«———————

[1)] В случае применения 12.3 при проведении периодической поверки в соответствии с методикой поверки средства измерений контрольная проба должна содержать полный перечень компонентов, соответствующий измерительной задаче хроматографа. Значения молярной доли компонентов в контрольной пробе должны соответствовать диапазонам измерений применяемого метода согласно таблице 1»;

формула (27). Заменить нумерацию: «(27)» на «(31)»;

экспликация к формуле (27). Заменить слово: «ГСО» на «СО» (2 раза).

Пункт А.2.1. Формулу (А.10) изложить в новой редакции:

$$«x_{CH_4} = 100 - \sum_i x_i - \sum_{oc} x_{oc}, \quad (A.10)$$

где x_i — молярная доля i-го компонента природного газа;

x_{oc} — молярная доля компонентов, принятых как условно-постоянные».

Пункт А.2.2. Формулу (А.11) изложить в новой редакции:

$$«U(x_{CH_4}) = \sqrt{\sum_i \left[U(x_i)\right]^2 + \sum_{oc} \left[U(x_{oc})\right]^2}. \quad (A.11)».$$

Пункт Б.1. Заменить слова: «переменного состава» на «по методу В»; «ГСО-ИПГ» на «СО-ИПГ»;

дополнить абзацем (перед таблицей Б.1):

«Для проверки линейности сигнала детектора хроматографа по метану, при определении его по анализу, допускается использование СО метана в азоте с аттестованным значением молярной доли метана, удовлетворяющим требованиям, приведенным в таблице Б.1»;

таблица Б.1. Наименование. Заменить слово: «ГСО-ИПГ» на «СО-ИПГ»;

примечание. Заменить слово: «ГСО» на «СО».

Пункт Б.3. Первый абзац. Заменить слово: «ГСО» на «СО».

Пункт Б.4. Шестой абзац. Заменить слова: «коэффициента корреляции» на «достоверности аппроксимации (коэффициента детерминации R^2)»;

седьмой абзац. Заменить слова: «коэффициента корреляции R^2» на «достоверности аппроксимации (коэффициента детерминации R^2); «ГСО» на «СО».

Подразделы В.1, В.2. Таблицы В.1.1, В.2.1. Третья графа. Первая строка. Заменить формулу: «$-0{,}0012 \cdot x + 0{,}150^{2)}$» на «$0{,}224 - 0{,}0012 \cdot x^{2)}$».

Пункт В.3.3. Исключить слова: «, например ГСО 10256—2013»;

таблица В.3.1. Вторая графа. Первая строка. Заменить значение: «20» на «40»;

первая графа. Вторая строка. Заменить слова: «Гелий (Азот)» на «Гелий».

Пункт В.3.4 изложить в новой редакции: «В.3.4 Для контроля правильности результатов измерений допускается использовать стандартные образцы природного газа с метрологическими характеристиками не хуже приведенных в таблицах В.1.1, В.1.3, В.2.1, В.2.2, В.3.1».

Приложение Г исключить.

(ИУС № 5 2026 г.)

Поправка к ГОСТ 31371.7—2020 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика измерений молярной доли компонентов

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Предисловие. Таблица согласования	—	Азербайджан | AZ | Азстандарт

(ИУС № 9 2023 г.)

МКС 75.060

Поправка к ГОСТ 31371.7—2020[1)] Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика измерений молярной доли компонентов

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Пункт 5.4	на потоковых хроматографах.	на потоковых хроматографах*).
сноска —*)	—	_____ * Для реализации методов А и Б допускается применение специализированных хроматографов, предназначенных согласно описанию типа СИ для выполнения измерений по ГОСТ 31371.7—2008.

1) Поправка действует только на территории Российской Федерации.

(ИУС № 8 2024 г.)

МКС 75.060

Поправка к ГОСТ 31371.7—2020 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика измерений молярной доли компонентов

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Раздел 5. Пункт 5.2.2, первый абзац	тяжелее *н*-пентана и градуировочного коэффициента,	тяжелее *н*-пентана, определенной методом обратной продувки и градуировочного коэффициента,
первый абзац, второе перечисление	- по C_{6+} в ГСО-ПГМ при измерении молярной доли тяжелых углеводородов или по C^*_{6+} в ГСО-ПГМ при определении физико-химических показателей ПГ (см. таблицу В.2.2 приложения В).	- по C_{6+} или по C^*_{6+} в СО-ПГМ (см. таблицу В.2.2 приложения В).
Пункт 5.6	(при необходимости с учетом подраздела 4.2 ГОСТ 31370—2007)	(при необходимости с учетом рекомендаций по частоте отбора проб ГОСТ 31370)
Раздел 9. Подпункт 9.5.2.4, второй абзац	(приложение Е)	(приложение F)
Раздел 11. Пункт 11.4.1, второй абзац	В этом случае проводят нормализацию полученных при измерениях значений молярной доли компонентов одним из методов, приведенных в ГОСТ 31371.1—2020 (подраздел 6.9).	—
Пункт 11.4.3, второе перечисление	- при периодическом контроле удовлетворяющих требованиям 10.7.	- при периодических измерениях удовлетворяющих требованиям 10.6.
Раздел 12. Пункт 12.1, первый абзац, второе перечисление	по 10.7.	по 10.6.
Приложение В. Таблица В.2.1, графа «Диапазон молярной доли компонентов, %» для «*н*-Гексан»	0,0010—1,0	0,0010—1,5
Таблица В.2.2.	молярной доли C^*_{6+}	молярной доли C_{6+}
сноска — [1]	бензола и толуола.	бензола, толуола и др.
сноска — [2]	молярной доли C^*_{+6} по *н*-C_6H_{12}.	молярной доли C^*_{6+} по *н*-C_6H_{14} с использованием метода обратной продувки.

(ИУС № 10 2024 г.)

Поправка к ГОСТ 31371.7—2020 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика измерений молярной доли компонентов

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Армения	AM	ЗАО «Национальный орган по стандартизации и метрологии» Республики Армения

(ИУС № 4 2025 г.)

gost.e-ecolog.ru