

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 от ____ 202__ №_____)

Зарегистрировано в Бюро по стандартам МГС №_____

За принятие изменения проголосовали национальные органы по стандартизации следующих государств: AM, BY, KG, MD, RU, UZ

Дату введения в действие настоящего изменения устанавливают указанные органы по стандартизации

Элемент «Введение». Первое перечисление дополнить в конце «(В части определения метана по разности)».

Элемент «Введение». Дополнить третьим перечислением: «- Методика измерений молярной доли компонентов природного газа методом газовой хроматографии (свидетельство об аттестации №2252/202K-(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)»

Элемент «Нормативные ссылки» и далее по тексту стандарта. Исключить «ГОСТ 949-73 ...».

Элемент «Нормативные ссылки». Исключить «ГОСТ 26703-93 ...».

Элемент «Нормативные ссылки». Заменить «ГОСТ 30852.19-2002 (МЭК 60079-20:1996) ...» на «ГОСТ 31610.20-1-2020 (ISO/IEC 80079-20-1:2017) Взрывоопасные среды. Часть 20-1. Характеристики веществ для классификации газа и пара. Методы испытаний и данные».

Элемент «Нормативные ссылки». Заменить «ГОСТ 31370-2008 (ИСО 10715:1997)» на «ГОСТ 31370¹⁾» и дать сноску ¹⁾ «В Республике Беларусь действует ГОСТ 31370-2008 (ИСО 10715:1997) Газ природный. Руководство по отбору проб»

Элемент «Показатели точности измерений». Исключить нумерацию пункта «3.1»

Таблица 1. Строка 1. Столбцы 3 и 5. Заменить « $-0,0023 \cdot x + 0,29$ » на « $0,0077 \cdot x + 0,11$ »

Таблица 1. Строка 18. Столбец 1. Изложить в редакции «Кислород + Аргон (суммарно)»

Таблица 1. Сноска 3. Заменить «...используется формула (25)» на «...используется формула (31)»

Пункт 4.1.1.1. Перечисление в). Первый абзац. Удалить сноску.

Пункт 4.1.1.1. Перечисление в). Второй абзац. Исключить.

Пункт 4.1.1.1. Перечисление и). Заменить «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».

Пункт 4.1.1.2. Заменить «...с коэффициентом корреляции...» на «...с достоверностью аппроксимации (коэффициентом детерминации R^2)...».

Пункт 4.1.1.2. Заменить «для анализа ПГ переменного состава» на «для метода В».

Пункт 4.2.1. Первое перечисление. Изложить в редакции «СИ параметров окружающей среды (температура, давление, влажность)».

Пункт 4.2.1. Второе перечисление. Исключить слова в скобках.

Пункт 4.2.1. Третье перечисление. Заменить « $\pm 0,8$ мм рт.ст.» на « $\pm 1,5$ мм рт.ст.».

Пункт 4.2.1. Третье, седьмое, девятое перечисления. Исключить «см. приложение Г».

Пункт 4.2.1. Четвертое перечисление. Изложить в редакции «индикатор объемного расхода газа или

встроенный электронный измеритель расхода газа».

Пункт 4.2.1. Восьмое перечисление. Исключить.

Пункт 4.2.1. Десятое перечисление. Заменить «фильтр для удаления механических примесей (см. приложение Г) на «фильтр для удаления механических примесей размером более 7 мкм».

Пункт 4.2.2. Первое и седьмое перечисления. Исключить «см. приложение Г».

Пункт 4.2.2. Восьмое перечисление. Исключить.

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

Пункт 5.2. 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 молярную долю изомеров углеводородов с числом углеродных атомов более 5 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 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 проведении определения компонентного состава ПГ допускается не проводить измерение молярной доли бензола и толуола индивидуально, а учитывать их содержание в молярной доле псевдокомпонентов C_7 и C_8 , соответственно.

5.2.1.2 При анализе ПГ по методу А используют 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, приведенными 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 , метанола индивидуально, а все углеводороды с числом углеродных атомов более 5 рассматривают как единый псевдокомпонент C_{6+} и его молярную долю измеряют суммарно по суммарной площади пиков углеводородов тяжелее *n*-пентана, определенной методом обратной продувки и градуировочного коэффициента, установленного:

- по *n*-гексану в СО-ИПГ или

- по C_{6+} или по C_{6+}^* в СО-ПГМ (см. таблицу В.2.2 приложения 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 стандартного образца соответствующего состава и нормативов точности метода А.

5.2.2.2 При анализе ПГ по методу Б используют метод абсолютной градуировки «в точке» с использованием СО-ИПГ или СО-ПГМ с метрологическими характеристиками, приведенными 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:

- для измерений молярной доли азота, кислорода, гелия, водорода, диоксида углерода, углеводородов от C_1 до C_5 , бензола, толуола и метанола индивидуально и 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 проведении определения компонентного состава ПГ допускается не проводить измерение молярной доли бензола и толуола индивидуально, а учитывать их содержание в молярной доле псевдокомпонентов C_7 и C_8 , соответственно.

- для измерений молярной доли азота, кислорода, гелия, водорода, диоксида углерода, углеводородов от C_1 до C_5 , метанола индивидуально и суммарной молярной доли углеводородов с числом углеродных атомов более 5 в виде единого псевдокомпонента C_{6+} с использованием метода обратной продувки по суммарной площади пиков углеводородов с числом углеродных атомов более 5 и градуировочной характеристики для *n*-гексана.

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

Пункт 5.3 Изложить в редакции пункта 5.2.5 действующего стандарта, последний абзац исключить.

Пункт 5.5 Дополнить первый абзац «..., 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. Первое предложение. Исключить «метанол»

Пункт 5.6. Второе предложение. Заменить «должна быть учтена молярная доля неизмеряемых компонентов» на «рекомендуется учитывать молярную долю неизмеряемых по методам настоящего стандарта компонентов».

Пункт 5.6. Третье предложение. Заменить «Информация ... для конкретного узла измерений» «Информацию о содержании указанных компонентов проверяют с периодичностью, установленной для точки отбора...»

Пункт 5.6. Примечание. Заменить «...аккредитованной лабораторией.» на «лабораторией, подтвердившей компетентность в данном виде измерений.»

Пункт 6.2. Удалить сноску «²⁾»

Пункт 6.3. Удалить сноску «³⁾»

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

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

Пункт 8.1.3. Третий абзац. Заменить «Норматив на приемлемое разрешение проверяют» на «Рекомендуется проверять соблюдение норматива на приемлемое разрешение».

Пункт 8.1.3. Третий абзац. Дополнить парой «кислород-азот».

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

Пункт 9.5.2. Изложить в редакции «Градуировка хроматографа методом абсолютной градуировки «в

точке»..».

Пункт 9.5.2.1. Таблица 2. Головка таблицы. Вторая графа. Заменить «... x_i , %» на «... x_i , % *)».

Пункт 9.5.2.1. Таблица 2. Дополнить строкой с примечанием «*) — Предпочтительным является использование градуировочной смеси с бóльшим значением молярной доли компонента.»

Пункт 9.5.2.1. Примечание после таблицы 2. Заменить «аккредитованной лаборатории» на «в лаборатории, подтвердившей компетентность в данном виде измерений»

Пункт 9.5.2.5. Третий абзац. Заменить «...по формуле» на «..., кроме метана, по формуле»

Пункт 9.5.2.5. Текст после пояснения к формуле (5) дополнить абзацем:

«Предел допускаемых значений для метана по анализу $R_{KCH_4}^*$ вычисляют по формуле

$$R_{KCH_4}^* = 2,1 - 1,09 \cdot U_0(x_{CH_4}) \quad (6)»$$

Пункт 9.5.2.5. Формула (6). Заменить номер формулы на (7)

Пункт 9.5.2.5. Дополнить примечанием после пояснения к формуле (7):

«П р и м е ч а н и е – 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 границ диапазона измерений, приведенного в таблице 1, соответственно.»

Пункт 9.5.3 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 детекторов конкретного хроматографа (приложение Б).»

Пункт 9.5.3.1 изложить в редакции: «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 с содержанием компонентов, приведенным в таблице 3.»

Таблица 3. Перенести таблицу 3 в пункт 9.5.3

Таблица 3. Наименование таблицы. Заменить «ГСО-ИПГ» на «СО-ИПГ»

Таблица 3. Строки 13,16,17. Изложить в новой редакции:

Диоксид углерода	0,005 – 10	6 – 7	9 – 10
Кислород	0,005 – 2,0	0,8 – 1,0	1,5 – 2,0
Азот	0,005 – 15	6 – 8	12 – 15

Таблица 3. Строки 19-20. Исключить из таблицы 3.

Таблица 3. Сноска. Изложить в редакции «*) При проведении измерений содержания углеводородов в виде псевдокомпонента C_{6+} верхняя граница диапазона значений молярной доли гексана в СО N 2 составляет 1,5%. Неопределенность аттестованного значения молярной доли в СО в диапазоне от 1,0 % до 1,5 % не должна превышать 3% отн.»

Пункты 9.5.3.2 – 9.5.3.6» Изложить в редакции:

«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 значений сигналов детектора A_{il} при l -м вводе смеси для каждого i -го компонента (σ_{0_i}), вычисляемому по формуле

$$\sigma_{0_i} = \frac{1}{\overline{A_i}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{nl} (A_{il} - \overline{A_i})^2}{n_i - 1}} \cdot 100, \quad (8)$$

где n_i - число вводов градуировочной смеси;

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

$$\overline{A_i} = \frac{\sum_{nl} A_{il}}{n_i}, \quad (9)$$

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

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

Таблица 4 - Допускаемые значения ($\sigma_{0_i}^k$)

Молярная доля компонента в смеси, x_i , %	$\sigma_{0_i}^k$, %
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 включ.	$3 - 0,12 \cdot x_i$
Св. 40 до 99 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, допускаемое значение относительного среднеквадратического отклонения сигналов детектора вычисляют для значений нижней или верхней границы диапазона измерений, приведенных в таблице 3, соответственно.	

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 (9), 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

$$b_i = \frac{\sum_m \overline{A_{im}} \cdot x_{im}}{\sum_m x_{im}^2}. \quad (10)$$

9.5.3.4 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 СО ($x_{im_{\text{пасп}}}$).

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

$$\hat{x}_{im} = \frac{\overline{A_{im}}}{b_i}. \quad (11)$$

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

$$\frac{|x_{i_{\text{пасп}}} - \hat{x}_i|}{x_{i_{\text{пасп}}}} \cdot 100 \leq 2 \cdot \sigma_{0_i}^k. \quad (12)$$

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 9.5.3.3 и 9.5.3.4.

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 по методу В строят градуировочную характеристику вида $A_i = b_i \cdot x_i + B_i$.

Кроме того, градуировочную характеристику вида $A_i = b_i \cdot x_i + B_i$ 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 п.Б.4 приложения Б.

Градуировочную характеристику вида $A_i = b_i \cdot x_i + B_i$ устанавливают с использованием двух градуировочных смесей СО-ИПГ с содержанием компонентов, приведенным в таблице 5.

Таблица 5 - Метрологические характеристики СО-ИПГ

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов x , %	Молярная доля компонентов x , %	
		СО N 1	СО N 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.

$$b_i = \frac{\bar{A}_{i1} - \bar{A}_{i2}}{x_{i1} - x_{i2}}, \quad (13)$$

$$B_i = A_{i1} - b_i \cdot x_{i1} \text{ или} \quad (14)$$

$$B_i = A_{i2} - b_i \cdot x_{i2}. \quad (15)$$

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 одной из газовых смесей - СО, которая использовалась при установлении градуировочной характеристики. Допускается применение другой газовой смеси СО-ИПГ с содержанием компонентов, приведенным в таблице 3 или 5, при условии обеспечения сохранения установленного при первоначальной градуировке значения коэффициента b_i и соблюдения требований нормативов (12) и (20) 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_{0i} , %, по формуле

$$R_{0i} = \frac{A_{i\max}^{CO} - A_{i\min}^{CO}}{\bar{A}_i^{CO}} \cdot 100, \quad (16)$$

где $A_{i\max}^{CO}$, $A_{i\min}^{CO}$, $\bar{A}_i^{CO}$ - максимальное, минимальное и среднее арифметическое значения выходного сигнала детектора для i -го компонента, единицы счета.

Вычисленное значение R_{0i} не должно превышать допустимых значений R_{0i}^k , вычисляемых по формуле

$$R_{0i}^k = 3,3 \cdot \sigma_{0i}^k. \quad (17)$$

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

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

При положительных результатах проверки приемлемости значений сигнала, используя $\bar{A}_i^{CO}$, вычисляют значение молярной доли компонентов в СО, x_i^{CO} , по формуле

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

$$x_i^{CO} = \frac{\bar{A}_i^{CO}}{b_i} \quad (18)$$

для градуировочной характеристики вида $A_i = b_i \cdot x_i + B$

$$x_i^{CO} = \frac{\bar{A}_i^{CO} - B_i}{b_i} \quad (19)$$

Результат контроля признают удовлетворительным при выполнении условия

$$\frac{|x_i^{nascn} - x_i^{CO}|}{x_i^{nascn}} \cdot 100 \leq 2,8 \cdot \sigma_{0i}^k \quad (20)$$

где x_i^{nascn} - значение молярной доли i -го компонента, указанное в паспорте на СО, используемый 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.»

Пункты 10.2 – 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 осуществляется 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 вручную 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

$$x_i^* = \overline{K}_{град} \cdot A_{ан_i}, \quad (21)$$

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

$A_{ан_i}$ - значение сигнала детектора i -го компонента в анализируемой газовой смеси, выраженное в ед. счета;

- при анализе ПГ по методу В

$$x_i^* = \frac{A_{ан_i}}{b_i} - \text{для компонентов с градуировочной характеристикой } A_i = b_i \cdot x_i, \quad (22)$$

$$x_i^* = \frac{A_{ан_i} - B_i}{b_i} - \text{для компонентов с градуировочной характеристикой } A_i = b_i \cdot x_i + B_i, \quad (23)$$

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

$A_{ан_i}$ - значение сигнала детектора i -го компонента в анализируемой газовой смеси, выраженное в ед. 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

$$r_i = |x_{i1}^* - x_{i2}^*|, \quad (24)$$

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

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

всех компонентов, кроме метана, по формуле

$$r_i^* = 1,4 \cdot U(\bar{x}_i^*), \quad (25)$$

где $U(\bar{x}_i^*)$ - приписанная расширенная неопределенность результата измерений для среднеарифметического ненормализованного значения молярной доли i -го компонента, вычисляемая по формулам таблицы 1, %.

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

$$r_{CH_4}^* = 1,55 \cdot U(\bar{x}_{CH_4}^*) - 0,18. \quad (26)$$

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, полученных на лабораторном хроматографе, при условиях:

- ряд измеренных значений имеет случайный разброс (без монотонного возрастания или убывания);
- размах не превышает $1,6 \cdot U(\bar{x}^*)$ при $n = 3$; $1,8 \cdot U(\bar{x}^*)$ при $n = 4$ и $2,0 \cdot U(\bar{x}^*)$ при $n = 5$;
- вычисленное 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 из текста стандарта

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 формуле:

- для потокового хроматографа

$$x_i = \frac{x_i^*}{\sum_i x_i^*} \cdot (100 - \sum_{oc} x_{oc}); \quad (27)$$

- для лабораторного хроматографа

$$x_i = \frac{\bar{x}_i^*}{\sum_i \bar{x}_i^*} \cdot (100 - \sum_{oc} x_{oc}), \quad (28)$$

где $\bar{x}_i^*$ - среднее арифметическое n последовательно полученных ненормализованных значений, соответствующих требованиям п.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_{oc} .

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 $\bar{x}_i^*$, соответствующих требованиям п.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_{oc} . Значения x_i менее нижней границы диапазона измерений принимаются равными нулю.

$$x_{CH_4} = 100 - \sum_i x_i - \sum_{oc} x_{oc} . \quad (29)$$

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

$$[x_i \pm U(x_i)], \quad (30)$$

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

$$U(x_{CH_4}) = \sqrt{\sum_i [U(x_i)]^2 + \sum_{oc} [U(x_{oc})]^2} , \quad (31)$$

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.

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 $U(x_i)$.

П р и м е ч а н и е - 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»);
- измерялся ли азот индивидуально или суммарно с кислородом.»

Пункт 12.1. Первое перечисление. Заменить «9.5.3.4» на «9.5.3.6».

Пункт 12.1. Второе перечисление. Заменить «10.6» на «10.3».

Пункт 12.1. Второй абзац. Первое предложение. Заменить «...градуировках.» на «...процедурах

градуировки с использованием того же СО.»

Пункт 12.1. Примечание. Заменить «...приложение Г» на «...приложение Н»

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

Пункт 12.3. Первый абзац. Дополнить сноской «...0,01%¹⁾»

«¹⁾ В случае применения п.12.3 при проведении периодической поверки в соответствии с Методикой поверки средства измерения, 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 стандарта

Пункт 12.3. Формула (27). Заменить номер формулы на (32)

Пункт 12.3. Экспликация к формуле (32). Заменить «ГСО» на «СО»

Приложение А. Формула (А.10) и экспликацию к ней 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.»

Приложение А. Формула (А.11). Заменить формулу (А.11) на

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

Приложение Б. Пункт Б.1. Заменить «переменного состава» на «по методу В»

Приложение Б. Пункт Б.1. Заменить аббревиатуру «ГСО-ИПГ» на «СО-ИПГ»

Приложение Б. Пункт Б.1. Перед таблицей Б.1. Дополнить абзацем в следующей редакции:

«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.»

Приложение Б. Таблица Б.1. Заменить в наименовании аббревиатуру «ГСО-ИПГ» на «СО-ИПГ»

Приложение Б. Таблица Б.1. Заменить в примечании аббревиатуру «ГСО» на «СО»

Приложение Б. Пункт Б.3. Заменить аббревиатуру «ГСО» на «СО»

Приложение Б. Пункт Б.4. Шестой и седьмой абзацы. Заменить «коэффициента корреляции» на «достоверности аппроксимации (коэффициента детерминации R^2).»

Приложение Б. Пункт Б.4. Седьмой абзац, второе перечисление. Заменить аббревиатуру «ГСО» на «СО»

Приложение В. Таблица В.1.1 Первая строка, третий столбец. Заменить формулу « $-0,0012 \cdot x + 0,150$ » на « $0,224 - 0,0012 \cdot x$ »

Приложение В. Таблица В.2.1. Первая строка, третий столбец. Заменить формулу « $-0,0012 \cdot x + 0,150$ » на « $0,224 - 0,0012 \cdot x$ »

Приложение В. Пункт В.3.3. Исключить из текста «, например ГСО 10256-2013»

Приложение В. Пункт В.3.3. Таблица В.3.1. Первая строка, второй столбец. Заменить «20» на «40».

Приложение В. Пункт В.3.3. Таблица В.3.1. Четвертая строка, первый столбец. Заменить «Гелий (Азот)» на «Гелий»

Приложение В. Пункт В.3.4. Изложить в новой редакции: «Для контроля 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. Исключить. Приложение Д считать Приложением Г.

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

УДК 543.27.001.4:006.354

Ключевые слова: природный газ, хроматографический метод, молярная доля, градуировочная характеристика

Руководитель разработки

Руководитель
научно-исследовательского отдела
государственных эталонов
в области физико-химических измерений
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», к.т.н.

А.В. Колобова
