
**ЕВРАЗИЙСКИЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(EASC)**

**EURO-ASIAN COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(EASC)**



**МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ**

**ГОСТ
31371.7—
20__**

Газ природный

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ С ОЦЕНКОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ**

Часть 7

Методика измерений молярной доли компонентов

Настоящий проект стандарта не подлежит применению до его принятия

Минск

Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации

20__

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Порядок разработки, принятия, применения, 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 МТК 52 «Природный и сжиженные газы»

3 ПРИНЯТ Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № _____ «__» _____ 20__ г.)

За принятие стандарта проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызстан	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова—Стандарт
Российская Федерация	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Туркменистан	TM	Главгосслужба «Туркменстандартлары»
Узбекистан	UZ	Узстандарт

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

– ИСО 6974–1:2012 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 1. Общие указания и определение состава (ISO 6974–1:2012 (E) «Natural gas – Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography– Part 1: General guidelines and calculation of composition»);

– ИСО 6974–2:2012 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 2. Вычисление неопределенности» (ISO 6974–2:2012 «Natural gas – Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography– Part 2: Uncertainty calculations»)

5 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от «__» _____ 20__ г. № _____ межгосударственный стандарт ГОСТ 31371.7—20__ введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с _____ 20__ г.

6 ВЗАМЕН ГОСТ 31371.7—2008

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта публикуется в указателе «Национальные стандарты».

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в указателе «Национальные стандарты», а текст изменений – в информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована в информационном указателе «Национальные стандарты»

© Стандартиформ, 20__

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.....
2	Нормативные ссылки.....
3	Требования к показателям точности измерений.....
4	Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам и реактивам.....
4.1	Требования к основным средствам измерений.....
4.2	Требования к вспомогательным средствам измерений, устройствам, материалам и реактивам.....
5	Метод измерений.....
6	Требования безопасности, охраны окружающей среды.....
7	Требования к квалификации оператора.....
8	Требования к условиям измерений.....
8.1	Общие условия выполнения хроматографических измерений.....
8.2	Условия хроматографического разделения компонентов природного газа.....
9	Подготовка к выполнению измерений.....
9.1	Установка хроматографических колонок.....
9.2	Регенерация хроматографических колонок.....
9.3	Монтаж и подготовка аппаратуры.....
9.4	Настройка хроматографа.....
9.5	Градуировка хроматографа.....
10	Порядок выполнения измерений.....
11	Обработка и оформление результатов измерений.....
12	Контроль точности результатов измерений.....
Приложение А (справочное)	Оценка неопределенности результатов измерений молярной доли компонентов природного газа.....
Приложение Б (обязательное)	Требования к метрологическим характеристикам средств градуировки хроматографов, предназначенных для анализа природного газа.....

Приложение В Примеры задания условий работы хроматографической
(справочное) системы при проведении измерений молярной доли
компонентов ГП.....

Библиография.....

...

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

Газ природный

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ С ОЦЕНКОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ**

Часть 7

**Методика выполнения измерений молярной доли
компонентов**

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

Дата введения – 20__ _____

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методику измерений (МИ) молярной доли компонентов осушенного газа природного (ГП) и других углеводородных газов аналогичного компонентного состава методом газовой хроматографии в диапазонах, приведенных в таблице 1.

МИ предназначена для применения в аналитических (испытательных) лабораториях и на узлах учета, контролируемых физико-химические показатели качества ГП.

Результаты измерений по настоящей МИ могут служить основой для проведения коммерческих расчетов за ГП.

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

Издание официальное

ГОСТ 31371.7—20__
(первая редакция)

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

ГОСТ 450—77 Кальций хлористый технический. Технические условия

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 13861—89 Редукторы для газопламенной обработки. Общие технические
условия

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

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

ГОСТ 31370—2008 Газ природный. Руководство по отбору проб

ГОСТ 31371.1—20__ (ИСО 6974–1:2012, MOD) Газ природный. Определение
состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 1.
Общие указания и определение состава

ГОСТ 31371.2—20__ (ИСО 6974–2:2012, MOD) Газ природный. Определение
состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 2.
Вычисление неопределенности

П р и м е ч а н и е — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов на территории государства по соответствующему указателю стандартов, составленному по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Требования к показателям точности

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

Т а б л и ц а 1

Наименование компонента	Метод А		Метод Б	
	Диапазон измерений ¹⁾ x , %	$U(x)^3$, %	Диапазон измерений ¹⁾ x , %	$U(x)^3$, %
Метан	40 – 99,97	$- 0,0023 \cdot x + 0,29^4)$	40 – 99,97	$- 0,0023 \cdot x + 0,29^4)$
Этан	0,001 – 15	$0,04 \cdot x + 0,00026$	0,005 – 15	$0,04 \cdot x + 0,0013$
Пропан	0,001 – 6,0	$0,06 \cdot x + 0,00024$	0,005 – 6,0	$0,06 \cdot x + 0,0012$
Изобутан	0,001 – 4,0	$0,06 \cdot x + 0,00024$	0,005 – 4,0	$0,06 \cdot x + 0,0012$
<i>n</i> -Бутан	0,001 – 4,0	$0,06 \cdot x + 0,00024$	0,005 – 4,0	$0,06 \cdot x + 0,0012$
Изопентан	0,001 – 2,0	$0,06 \cdot x + 0,00024$	0,005 – 2,0	$0,06 \cdot x + 0,0012$
<i>n</i> -Пентан	0,001 – 2,0	$0,06 \cdot x + 0,00024$	0,005 – 2,0	$0,06 \cdot x + 0,0012$
Неопентан	0,001 – 0,05	$0,06 \cdot x + 0,00024$	0,005 – 0,05	$0,06 \cdot x + 0,0012$
Гексаны	0,001 – 1,0	$0,06 \cdot x + 0,00024$	0,005 – 1,0	$0,06 \cdot x + 0,0012$
C ₆₊	-	-	0,005 – 1,5	$0,01 \cdot x + 0,001$
Гептаны	0,001 – 0,25	$0,06 \cdot x + 0,00024$	-	-
Октаны	0,001 – 0,05	$0,08 \cdot x + 0,00022$	-	-
Бензол	0,001 – 0,05	$0,08 \cdot x + 0,00022$	-	-
Толуол	0,001 – 0,05	$0,08 \cdot x + 0,00022$	-	-
Диоксид углерода	0,005 – 10	$0,06 \cdot x + 0,0012$	0,005 – 10	$0,06 \cdot x + 0,0012$
Гелий	0,001 – 0,5	$0,06 \cdot x + 0,00024$	0,005 – 0,5	$0,06 \cdot x + 0,0012$
Водород	0,001 – 0,5	$0,06 \cdot x + 0,00024$	0,005 – 0,5	$0,06 \cdot x + 0,0012$
Кислород ²⁾	0,005 – 2,0	$0,06 \cdot x + 0,0012$	0,005 – 2,0	$0,06 \cdot x + 0,0012$
Азот	0,005 – 15	$0,04 \cdot x + 0,0013$	0,005 – 15	$0,04 \cdot x + 0,0013$

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 результатов измерений молярной доли компонентов может быть определена по формулам, приведенным в приложении А.

Окончание таблицы 1

²⁾ По данной МИ в пробах природного газа проводится определение суммарного содержания кислорода и аргона (по кислороду). Далее по тексту методики для суммарного пика используется термин «кислород».

³⁾ Расширенная абсолютная неопределенность $U(x)$ в процентах при коэффициенте охвата $k=2$ соответствует границам абсолютной погрешности при доверительной вероятности $P=0,95$.

⁴⁾ Формула применяется при измерении молярной доли метана по анализу

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

4.1 Средства измерений (СИ), применяемые для определения компонентного состава ГП, должны соответствовать требованиям Федерального закона № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений».

4.2 Основные средства измерений

4.2.1 Хроматографы газовые лабораторные и потоковые

4.2.1.1 Общие характеристики

Хроматографы должны быть оснащены:

а) блоком управления хроматографом;

б) хроматографическими колонками (насадочными или капиллярными), изготовленными из инертного по отношению к компонентам ГП 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 (СаА) или 13Х (NaX), Porapak N, Porapak R, HayeSep N, HayeSep R и др.;

- твердые инертные носители: Silcoport-P, ChromP, Porasil C, Chromaton, инертон, сферохром и др.;

- неподвижные жидкие фазы: полифенилметилсилоксан (ПФМС), полиэтиленгликоль, Carbowax, SE-30, SE-54, SF-96, оксидипропионитрил (ODPN), оксипропионитрил (OPN) и др.;

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

Детекторы должны обеспечивать предел обнаружения молярной доли компонентов:

- по кислороду, азоту и диоксиду углерода – не более 0,001 %,
- по углеводородам: не более 0,0001 % – для ПИД и не более 0,001 % – для ДТП,
- по гелию и водороду – не более 0,0001 %;

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

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

е) внешним или встроенным программным обеспечением (ПО) для управления режимами работы хроматографа, обработки, передачи и хранения хроматографической информации;

ж) при необходимости, краном обратной продувки для обеспечения измерений суммарной молярной доли группы тяжелых углеводородов в виде C₆₊

4.2.2 Средства градуировки

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

4.3 Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы

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

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

- вентиль тонкой регулировки расхода газа (натекатель), например, ВТР–1 или Н–12 по [1], [2];

- манометр по ГОСТ 2405;

- СИ температуры с диапазоном измерений от 0 °С до 100 °С с пределами допускаемой погрешности не более $\pm 0,2$ °С (например, термометр ртутный стеклянный I класса по ГОСТ 28498);

- СИ давления с диапазоном измерений от 80 до 106 кПа с пределами допускаемой погрешности не более $\pm 0,7$ кПа (например, барометр-анероид БАММ-1);

- СИ относительной влажности воздуха с диапазоном измерений от 30 % до 90 % с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более ± 6 % (например, психрометр аспирационный МВ-4-2М);

- баллон из углеродистой стали марки 150у вместимостью 40 дм³ по ГОСТ 949;

- редуктор баллонный (например, типа БКО-25-2 или БКО-50-2 по ГОСТ 13861);

- СИ расхода газа с пределами допускаемой погрешности не более ± 1 % от верхнего предела измерения (например, ротаметр по ГОСТ 13045);

- 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;

- кальций хлористый технический гранулированный высший сорт, обезвоженный по ГОСТ 450.

П р и м е ч а н и е – Не рекомендуется использовать для ввода пробы редукторы, имеющие трубку Бурдона.

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

- система непрерывного отбора проб;

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

- регулятор давления;

- обогреваемая линия подачи проб;

- байпасная линия подачи пробы;

- пробоотборники переносные в соответствии с ГОСТ 31370 (ИСО 10715:1997);
- вентиль тонкой регулировки расхода газа, например, ВТР-1 или Н-12 по [1], [2];
- баллон из углеродистой стали марки 150у вместимостью 40 дм³ по ГОСТ 949;
- редуктор баллонный типа БКО–25–2 или БКО–50–2 по ГОСТ 13861;
- расходомер (ротаметр или электронный регулятор расхода газа) с погрешностью не более 1 %;
- СИ температуры с диапазоном измерений от 0 °С до 100 °С с пределами допускаемой погрешности не более ± 0,2 °С (например, термометр ртутный стеклянный I класса по ГОСТ 28498);
- СИ давления с диапазоном измерений от 80 до 106 кПа с пределами допускаемой погрешности не более ± 0,7 кПа (например, барометр-анероид БАММ-1);
- СИ относительной влажности воздуха с диапазоном измерений от 30 % до 90 % с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более ± 6 % (например, психрометр аспирационный МВ-4-2М);
- 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 %;

4.3.3 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 получение чистых газов с содержанием основного компонента в соответствии с указанными в 4.3.1 и 4.3.2 нормативными документами.

5 Метод измерений

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

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

Градуировку хроматографов проводят методом абсолютной градуировки с использованием стандартных образцов состава природного газа (приложение Б).

Метод абсолютной градуировки заключается в сравнении выходных сигналов хроматографа, полученных при последовательной подаче на его вход градуировочной газовой смеси имитатора природного газа (СО-ИПГ) или СО на основе магистрального природного газа (СО-ПГМ) и анализируемой газовой смеси. При этом значения молярной доли определяемого компонента в СО и в анализируемой газовой смеси не должны отличаться более допускаемых значений, указанных в таблице 2.

В таблице 2 приведены значения допускаемого отклонения значения молярной доли компонента в градуировочной смеси от значения молярной доли компонента в анализируемом газе.

Т а б л и ц а 2

Значение молярной доли компонента в анализируемом газе, %	Допускаемое отклонение значения молярной доли компонента в градуировочной смеси от его значения в анализируемом газе, %
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 $1,05 \cdot x_i$

Зная молярную долю определяемого компонента в градуировочной газовой смеси ($x_{\text{град}}$) и определив значения выходных сигналов хроматографа, вычисляют молярную долю определяемого компонента в анализируемой газовой смеси ($x_{\text{ан}}$) по формуле

$$x_{\text{ан}} = \frac{x_{\text{град}} \cdot A_{\text{ан}}}{A_{\text{град}}} = K_{\text{град}} \cdot A_{\text{ан}}, \quad (1)$$

где $A_{\text{град}}$ и $A_{\text{ан}}$ - значения выходных сигналов (площади пиков) хроматографа при подаче градуировочной и анализируемой газовых смесей соответственно;

$K_{\text{град}}$ – градуировочный коэффициент.

5.3 В зависимости от требований к анализу компонентного состава ГП используют метод А или метод Б.

5.3.1 Метод А – метод измерений молярной доли всех компонентов, перечисленных в таблице 1, предназначен, как правило, для исследовательских

целей и задач, но может быть применен для определения физико-химических показателей ГП.

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.

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

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

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

5.3.2 Метод Б – метод измерений предназначен для рутинных измерений с целью определения физико-химических показателей ГП.

Метод применяют для измерений молярной доли азота, кислорода, диоксида углерода, углеводородов от C_1 до C_5 индивидуально, а все углеводороды, более тяжелые, чем *n*-пентан рассматривают как единый «псевдокомпонент» C_{6+} и его молярную долю измеряют суммарно с использованием градуировочного коэффициента, установленного по *n*-гексану.

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

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

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

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

П р и м е ч а н и е – 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 (неизмеряемые компоненты, к числу которых могут относиться: гелий, водород, серосодержащие компоненты и др.), информация об их содержании должна быть получена из других источников и учтена при вычислении компонентного состава пробы природного газа. Информация о содержании неизмеряемых компонентов, должна проверяться с установленной периодичностью и приниматься в течение установленного периода времени как условно–постоянная.

П р и м е ч а н и е – Источником информации о содержании неизмеряемых компонентов могут быть: накопленный объем статистических данных о содержании компонентов для анализируемого потока газа, результаты измерений, полученные в аккредитованной лаборатории, и пр.

5.7 При использовании любого из методов молярная доля метана (%) может быть вычислена как разность между 100 % и суммой значений молярной доли (%) компонентов природного газа (измеренных и неизмеряемых, принятых как условно-постоянные) или измерена прямым методом.

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

$$U(x_{\text{CH}_4}) = \sqrt{\left[\sum_{i=2}^{n_i} U(x_i) \right]^2 + \left[\sum_{oc=1}^{n_{oc}} U(x_{oc}) \right]^2}, \quad (2)$$

где $U(x_i)$ - значение расширенной неопределенности измеренного значения молярной доли i -го компонента, %;

$U(x_{oc})$ - значение расширенной неопределенности значения молярной доли для компонента, для которого принято условно-постоянное значение молярной доли, %.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

6.2 При работе с газами и газовыми смесями в баллонах под давлением должны соблюдаться правила [3].

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

- метана – 7000 мг/м³ (максимальная разовая);
- углеводородов алифатических предельных C₂₋₁₀ (в пересчете на C) – 900/300 мг/м³ (максимальная разовая/среднесменная).

6.4 Горючие природные газы относятся к группе веществ, образующих с воздухом взрывоопасные смеси. Концентрационные пределы распространения пламени для метана в смеси с воздухом составляют: нижний концентрационный предел распространения пламени – 4,4 %, верхний концентрационный предел распространения пламени – 17 % по [5].

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

6.6 При проведении работ с ГП должны выполняться общие требования охраны окружающей среды по [6].

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, выполняемого вида профессиональной деятельности.

К выполнению измерений и обработке результатов допускаются лица, ознакомившиеся с руководствами по эксплуатации применяемых средств измерений и настоящей методикой измерений.

8 Условия проведения хроматографического анализа

8.1 Общие условия выполнения хроматографических измерений

8.1.1 При выполнении измерений в лаборатории должны выполняться следующие условия:

- температура окружающего воздуха должна быть в диапазоне от 288 до 29 К (от 15 °С до 25 °С);

- относительная влажность окружающего воздуха должна быть не выше 80 % при температуре 25 °С;

- атмосферное давление должно быть в диапазоне от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);

-- механические воздействия, влияющие на работу аппаратуры, должны отсутствовать;

- напряжение переменного тока должно быть 230 В ± 10 %; частота переменного тока должна быть (50±1) Гц.

Средства измерений должны применяться в соответствии с требованиями технической документации по эксплуатации и безопасности их применения.

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

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

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

8.1.4 Соотношение регистрируемого выходного сигнала (высота пика) компонента и сигнала шума нулевой линии на участке хроматограммы, соответствующей времени выхода компонента, должно быть не менее 10 для ДТП и не менее 100 для ПИД.

8.1.5 При настройке хроматографа в соответствии с конкретной измерительной задачей с целью обеспечения надежного измерения молярной доли индивидуально определяемых компонентов устанавливают норматив на приемлемое разрешение для двух соседних пиков. Разрешение R_{AB} двух соседних пиков рассчитывают по формуле, аналогичной формуле, приведенной в [7]

$$R_{AB} = 2 \cdot \frac{\tau_A - \tau_B}{\lambda_A + \lambda_B}, \quad (3)$$

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

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

П р и м е ч а н и е – Для двух соседних пиков, не разделенных по базовой линии, рекомендуется вычислять R_{AB} по формуле $R_{AB} = \frac{\tau_A - \tau_B}{\lambda'_A + \lambda'_B}$,

где λ'_A и λ'_B – значения ширины пиков А и В на $\frac{1}{2}$ их высоты, с.

Норматив на приемлемое разрешение устанавливают для пар: водород – гелий, азот – метан, метан – диоксид углерода, диоксид углерода – этан, пропан – изобутан, изобутан – *n*-бутан или других пар компонентов и контролируют в соответствии с планом внутрилабораторного контроля, но не реже одного раза в квартал.

8.2 Условия хроматографического разделения компонентов ГП

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

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

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

- перечень применяемых хроматографических колонок с указанием типа и марки материала колонок и их размеров, например, колонки, изготовленные из

нержавеющей стали; покрытие silcosteel, длина 10” (254 мм), наружный диаметр×внутренний диаметр 1/16”×0,04” (1,59 мм×1,02 мм);

- перечень адсорбентов с указанием для твердых сорбентов и инертных носителей типа и фракционного состава; для неподвижных жидких фаз – типа и количественного содержания, например, HaysSepN, фракция 80/100 меш или 20 % SF–96 на Silcoport–P, фракция 80/100 меш;

- температурный режим термостата колонок (в случае использования режима программирования температуры термостата колонок: начальная температура термостата колонок, в градусах Цельсия; время поддержания начальной температуры термостата колонок; временные интервалы промежуточных изотерм термостата колонок; конечная температура термостата колонок; время поддержания конечной температуры термостата колонок; скорости подъема температуры термостата колонок), включая рекомендации по регенерации;

- рабочая температура детектора, °С;

- рабочая сила тока на ДТП, мА;

- рабочая температура дозирующего устройства, °С;

- тип и требования к качеству газа-носителя;

- расход газа-носителя, см³/мин;

- объем дозы, см³;

- время анализа, мин;

- образцы хроматограмм стандартного образца состава при рекомендуемых условиях проведения анализа.

В приложении В приведены примеры задания условий для хроматографического разделения компонентов и хроматограммы, полученные при этих 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 ГП.

9.1 Установка хроматографических колонок

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

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

9.2 Регенерация хроматографических колонок

9.2.1 Регенерацию колонок проводят:

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

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

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

9.3 Монтаж и подготовка аппаратуры

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

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

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

9.4 Настройка хроматографа

9.4.1 Настройку хроматографа проводят согласно эксплуатационной документации на хроматограф.

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

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

9.5 Градуировка хроматографа

9.5.1 Общие положения

9.5.1.1 Градуировку хроматографа проводят методом абсолютной градуировки (по одной точке), используя СО состава природного газа – газовые смеси в баллонах под давлением (4.1.2 и приложение Б) (далее – градуировочная смесь).

9.5.1.2 После подсоединения баллона с градуировочной смесью продувают кран-дозатор градуировочной смесью, 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, равным 45 – 50 см³/мин (или в течение не менее трех минут с расходом 20 – 25 см³/мин). Измерение расхода градуировочной газовой смеси проводят с помощью расходомера.

С целью удаления атмосферного воздуха из системы подачи градуировочной смеси в потоковый хроматограф рекомендуется при начальной установке баллона с градуировочной смесью, а также после замены баллона с градуировочной смесью на новый провести продувку системы в ручном режиме в течение 5 мин с расходом градуировочной смеси не менее 100 см³/мин.

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

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

9.5.1.3 При обработке хроматограмм градуировочной смеси с помощью программного обеспечения автоматически проводится вычисление градуировочных коэффициентов для каждого i -компонента в градуировочной смеси при l -ом измерении ($K_{\text{град}il}$) или вычисляют по формуле

$$K_{\text{град}il} = \frac{x_{\text{град}i}}{A_{\text{град}il}}, \quad (4)$$

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 -ом измерении, выраженное в единицах счета.

Проводят проверку приемлемости результатов определения градуировочного коэффициента по значению относительного размаха трех результатов определения

$K_{\text{град}il}$, вычисляемого по формуле

$$R_{0i} = \frac{K_{\text{град}i_{\text{макс}}} - K_{\text{град}i_{\text{мин}}}}{\bar{K}_{\text{град}i}} \cdot 100, \quad (5)$$

где $K_{\text{град}i_{\text{макс}}}$, $K_{\text{град}i_{\text{мин}}}$ и $\bar{K}_{\text{град}i}$ – максимальное, минимальное и среднее арифметическое значения градуировочных коэффициентов для i -компонента.

Среднее арифметическое значение градуировочных коэффициентов $\bar{K}_{\text{град}i}$ вычисляют по формуле

$$\bar{K}_{\text{град}i} = \frac{\sum K_{\text{град}i}}{n_i}, \quad (6)$$

где n_i – число измерений.

Результат градуировки хроматографа принимают, 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

$$R_{Ki}^* = 0,8 \cdot U_{oi}, \quad (7)$$

где U_{oi} – относительная приписанная расширенная неопределенность результата измерений по данной МИ для паспортного значения молярной доли i -го компонента в градуировочной смеси, %.

Значение относительной расширенной неопределенности U_o вычисляют по формуле

$$U_{oi} = \frac{U_i}{x_i} \cdot 100, \quad (8)$$

где U_i – расширенная неопределенность молярной доли i -го компонента, вычисленная по формуле, приведенной в таблице 1, %.

Проверку приемлемости градуировки лабораторного хроматографа проводит оператор.

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 и вычисляют размах значений градуировочного коэффициента по результатам трех последовательно полученных значений.

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

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.

П р и м е ч а н и е – При подтверждении стабильности рабочих характеристик хроматографа может быть принято решение, при необходимости согласованное с контрагентом, об изменении периодичности градуировки хроматографа.

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.

П р и м е ч а н и е – Допускается использование оборудованных линий подачи газа и систем подготовки пробы непосредственно из газопровода к месту установки лабораторного хроматографа при обеспечении требований безопасности.

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

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

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 газа должна иметь фильтр, обеспечивающий очистку пробы от механических частиц, капельной жидкости и паров воды.

10 Выполнение измерений

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

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

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

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

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

Проводят продувку (9.5.1.2).

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

10.4 После завершения регистрации хроматограммы с помощью программного обеспечения автоматически осуществляется вычисление значений молярной доли компонентов в ГП.

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 Градуировка хроматографа и анализ должны проводиться при одинаковых условиях хроматографического разделения.

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

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

Проверяют приемлемость полученных результатов по значению расхождения r_i двух последовательных измерений по формуле

$$r_i = |x_{i1} - x_{i2}|, \quad (9)$$

где x_{i1} и x_{i2} – значения молярной доли компонента, полученные при двух измерениях, %.

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

$$r_i^* = 1,4 \cdot U_i, \quad (10)$$

где U_i – приписанная расширенная неопределенность результата измерений по данной МИ для значения молярной доли i -го компонента, %.

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.

11 Обработка и оформление результатов измерений

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

11.2 Отчет программного обеспечения должен содержать следующую информацию:

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

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

$$x_{\text{ан } i} = \bar{K}_{\text{град } i} \cdot A_{\text{ан } i}, \quad (11)$$

где $x_{\text{ан } i}$ – молярная доля i -го компонента в анализируемой газовой смеси;

$\bar{K}_{\text{град } i}$ – значение градуировочного коэффициента i -го компонента;

$A_{\text{ан } i}$ – значение сигнала детектора i -го компонента в анализируемой газовой смеси, выраженное в единицах счета.

11.4 Определение молярной доли метана

Молярная доля метана может быть измерена прямым методом (далее – метан по анализу) или вычислена (далее – метан по разности).

11.4.1 Метан по анализу

При определении молярной доли всех компонентов по анализу полученные значения рассматриваются как ненормализованные значения молярной доли компонентов и обозначаются в соответствии с ГОСТ 31371.1 - X_i^* (%).

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

Проведение нормализации допускается только в случаях, когда 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

$$x_i = \frac{x_i^*}{\sum_i x_i^*} \cdot (100 - x_{oc}). \quad (12)$$

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

11.4.2 Метан по разности

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

$$x_{CH_4} = 100 - \sum_{i=2}^{n_i} x_i - x_{oc}. \quad (13)$$

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

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

- при непрерывном контроле (потокосные хроматографы) – полученные значения по результатам каждого измерения или среднее арифметическое значение, вычисленное из всех результатов измерений за определенный промежуток времени;

- при периодическом контроле (лабораторные хроматографы) – среднее арифметическое значение из двух последовательно полученных результатов, удовлетворяющих требованиям 10.7.

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

$$[x_i \pm U(x_i)] \%, \quad (14)$$

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

$U(x_i)$ для молярной доли компонента вычисляют по формулам, приведенным в таблице 1.

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

$$U_o(x_i) = \frac{U(x_i)}{x_i} \cdot 100. \quad (15)$$

11.6 Результат определения молярной доли компонента округляют до значащей цифры.

Округление до значащей цифры проводят следующим образом.

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

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

В протоколе дополнительно должна быть отражена следующая информация:

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

12 Контроль качества измерений

12.1 Ежедневный контроль точности включает в себя:

- проверку приемлемости результатов градуировки по 9.5.1.3;
- проверку приемлемости результата измерений молярной доли компонента в пробе газа по 10.7.

Контроль стабильности результатов определения градуировочных коэффициентов выполняют с использованием контрольных карт одним из способов в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6.

12.2 Периодический контроль проводят в соответствии с планом внутрилабораторного контроля.

12.3 Контроль правильности результатов измерений молярной доли компонентов природного газа проводят с применением контрольной пробы (ГСО-ИПГ или ГСО-ПГМ).

Контроль правильности проводят в отношении компонентов, молярная доля которых превышает 0,01 %.

Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия:

$$|x_{\text{изм}} - x_{\text{пасп}}| \leq U(x_{\text{изм}}), \quad (16)$$

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

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

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

Приложение А
(справочное)

**Оценка неопределенности результатов измерений молярной доли
компонентов ГП**

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 ГП

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

$$u_{A_{x_i}} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{n_i} (x_{il} - \bar{x}_i)^2}{n_i - 1}}, \quad (\text{A.1})$$

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

\bar{x}_i – результат измерения молярной доли i -го компонента, %, вычисленный по формуле

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

где n_i – число измерений (не менее 5).

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

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

При допущении о равновероятном распределении неопределенностей и условии, что число учитываемых составляющих равно четырем или менее четырех, u_{oB} вычисляют по формуле

$$u_{oB} = \sqrt{\sum_m u_{oBm}^2}, \quad (\text{A.3})$$

где m – число учитываемых составляющих.

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

- относительной неопределенности, обусловленной неточностью измерений молярной доли компонента в градуировочной смеси, %;

- относительных неопределенностей, обусловленных изменениями барометрического давления (u_{oBp}) и температуры окружающего воздуха (u_{oBt}) за время измерений, %,

- относительной неопределенности, обусловленной нелинейностью детектора хроматографа или неточностью построения градуировочной зависимости, или неточностью определения относительных коэффициентов чувствительности, или др.

П р и м е ч а н и е – При использовании электронных регуляторов расхода газа–носителя, компенсирующих зависимость расхода от температуры и давления окружающей среды, при оценке неопределенности по типу В u_{oBp} и u_{oBt} могут не учитываться.

Стандартная неопределенность по типу В измерений молярной доли i -го компонента может быть вычислена на основании относительных значений неопределенностей учитываемых составляющих по формуле

$$u_{B_{x_i}} = \frac{u_{oB}}{100} \cdot x_i. \quad (\text{A.4})$$

A.1.3 Оценка суммарной стандартной и расширенной неопределенностей измерения молярной доли i -го компонентов ГП

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

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

$$U_{x_i} = k \cdot u_{c_{x_i}}, \quad (\text{A.6})$$

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

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

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

$$x_{CH_4} = 100 - \sum_{i=2}^{n_i} x_i - x_{oc}, \quad (A.7)$$

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

n_i – количество компонентов в природном газе.

А.2.2 Оценку стандартной неопределенности по типу А измерений молярной доли метана $u_{A_{x_{CH_4}}}$ проводят по формуле

$$u_{A_{x_{CH_4}}} = \sqrt{\sum_{i=2}^{n_i} u_{A_{x_i}}^2}. \quad (A.8)$$

А.2.3 Оценку стандартной неопределенности по типу В измерения молярной доли метана $u_{B_{x_{CH_4}}}$ вычисляют по формуле

$$u_{B_{x_{CH_4}}} = \sqrt{\sum_{i=2}^{n_i} u_{B_{x_i}}^2}. \quad (A.9)$$

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

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

$$u_{x_{CH_4}} = k \cdot u_{c_{x_{CH_4}}}. \quad (A.11)$$

**Приложение Б
(обязательное)**

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

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

Т а б л и ц а Б.1

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	0,001 – 15	$0,02 \cdot x + 0,00008$
Пропан	0,001 – 6,0	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Изобутан	0,001 – 4,0	$0,03 \cdot x + 0,00008$
<i>n</i> -Бутан	0,001 – 4,0	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Изопентан	0,001 – 2,0	$0,03 \cdot x + 0,00008$
<i>n</i> -Пентан	0,001 – 2,0	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Неопентан ³⁾	0,001–0,05	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Гексаны	0,001 – 1,0	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Гептаны ³⁾	0,001 – 0,25	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Октаны ³⁾	0,001 – 0,05	$0,04 \cdot x + 0,00008$
Бензол ³⁾	0,001 – 0,05	$0,04 \cdot x + 0,00008$
Толуол ³⁾	0,001 – 0,05	$0,04 \cdot x + 0,00008$
Диоксид углерода	0,005 – 10,00	$0,03 \cdot x + 0,00004$
Гелий ³⁾	0,001 – 0,5	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Водород ³⁾	0,001 – 0,5	$0,03 \cdot x + 0,00008$
Кислород ³⁾	0,005 – 2,0	$0,03 \cdot x + 0,00004$
Азот	0,005 – 15	$0,02 \cdot x + 0,00004$
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.		

Б.2 Допускается использование СО-ИПГ с аттестованными значениями молярной доли компонентов менее нижней и более верхней границ диапазонов, указанных в таблице Б.1, с учетом допусков на приготовление, приведенных в таблице Б.2.

Т а б л и ц а Б.2 - Допускаемое относительное отклонение от номинального значения молярной доли компонента при приготовлении СО-ИПГ

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

Б.3 Относительное отклонение значения молярной доли компонента в градуировочной смеси и пробе не должно превышать значений, указанных в таблице 2.

Б.4 При использовании хроматографа с краном обратной продувки и регистрации площадей пиков тяжелых углеводородов в виде суммарного пика C_{6+} в состав градуировочной смеси должны входить углеводородные компоненты от C_1 до $n-C_6H_{14}$.

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

Приложение В (справочное)

В.1 Пример задания условий хроматографического разделения компонентов пробы ГП для потокового газового хроматографа в комплектации с двумя ДТП для измерений молярной доли компонентов: азот+кислород, диоксид углерода, C₁ –C₅ индивидуально и тяжелых углеводородов C₆₊

Аналитический канал 1

- тип хроматографической колонки	капиллярная (PLOT);
- длина хроматографической колонки	10 м;
- адсорбент	PorapakQ;
- 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;
- объем дозируемой пробы	0,2 мкл;
- время анализа	5 мин;

Аналитический канал 2:

- тип хроматографической колонки	капиллярная (WLOT);
- длина хроматографической колонки	15 м;
- адсорбент	полиметилсилоксан;
- 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;
- объем дозирования пробы	0,2 мм ³ ;
- время анализа	5 мин.

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

В.2.

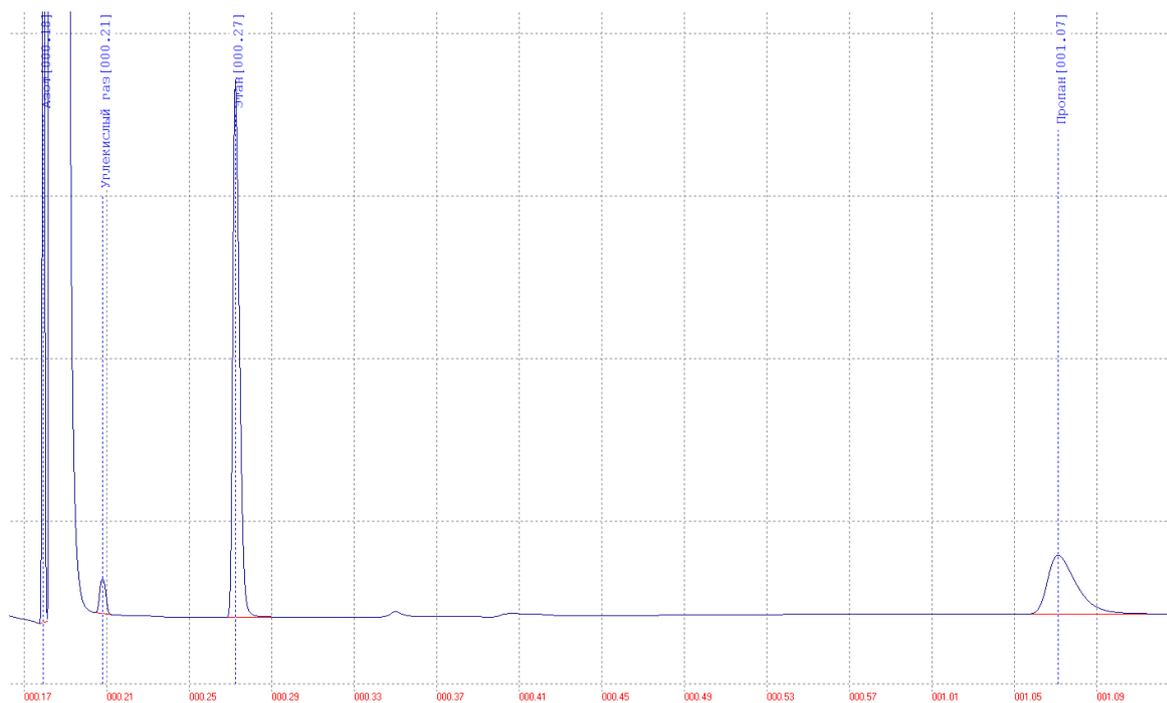


Рисунок В.1 Хроматограмма, полученная на канале 1

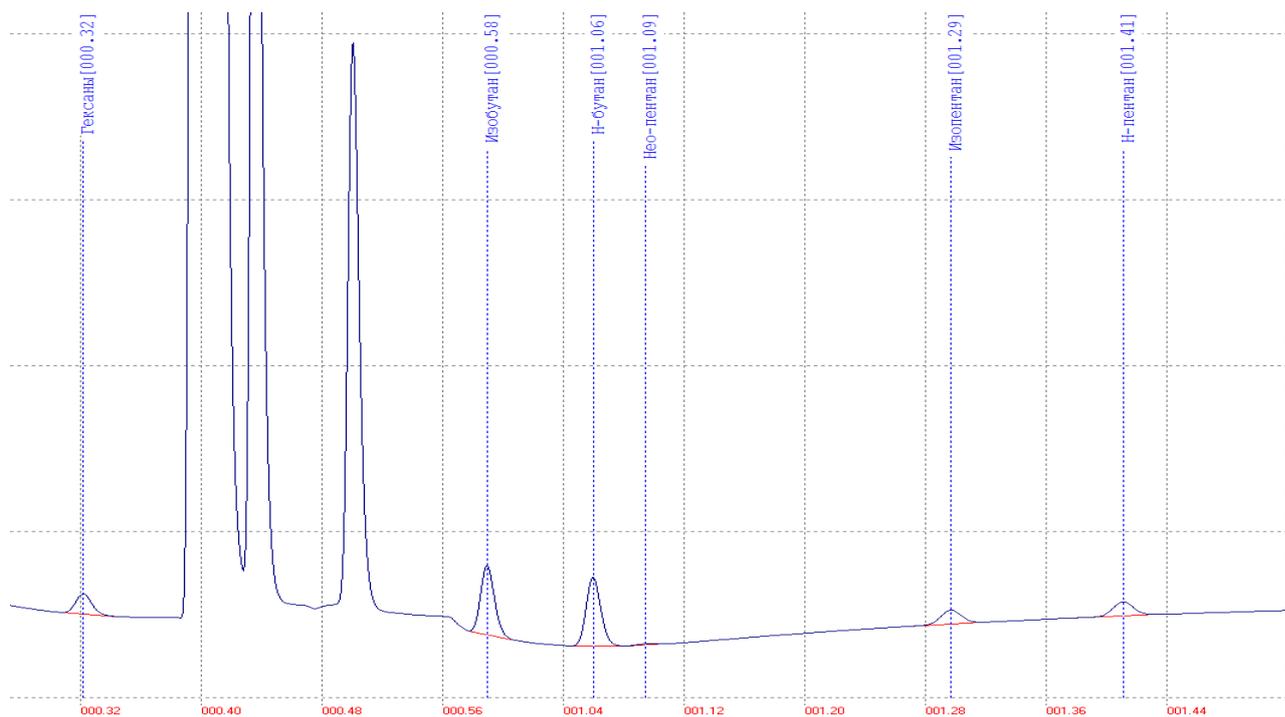


Рисунок В.2 Хроматограмма, полученная на канале 2

В.2 Пример задания условий хроматографического разделения компонентов пробы ГП для лабораторного газового хроматографа в комплектации с тремя ДТП и ПИД для измерений молярной доли компонентов: гелий, водород, азот, кислород, диоксид углерода, C₁–C₅, бензол и толуол индивидуально и тяжелых углеводородов в виде групп C₆, C₇, C₈

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	2мм;
- адсорбент	HayeSepR;
- фракция	80/100 меш.4
- газ-носитель	гелий марки «А»;
- тип детектора	ДТП-1;
- температура термостата детектора	180 °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;
- время анализа	27 мин

Аналитический канал 2- Измерение молярной доли кислорода и азота

- длина хроматографической колонки	2 м;
- диаметр хроматографической колонки	3мм;
- адсорбент	Naх;
- фракция	60/80 меш.4
- газ-носитель	гелий марки «А»;
- тип детектора	ДТП-2;
- температура термостата детектора	180 °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;
- время анализа	4,5 мин

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

- длина хроматографической колонки	3 м;
- диаметр хроматографической колонки	2мм;
- адсорбент	Naх;
- фракция	80/100 меш.;
- газ-носитель	аргон;
- тип детектора	ДТП-3;
- температура термостата детектора	180 °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;
- 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	0,25мм;
- адсорбент	Rtx;
- газ-носитель	гелий;
- тип детектора	ПВД-1;
- температура термостата детектора	200 °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;
- время анализа	22 мин

Хроматограммы, полученные при указанных условиях, приведены на рисунках В.3 - В.6.

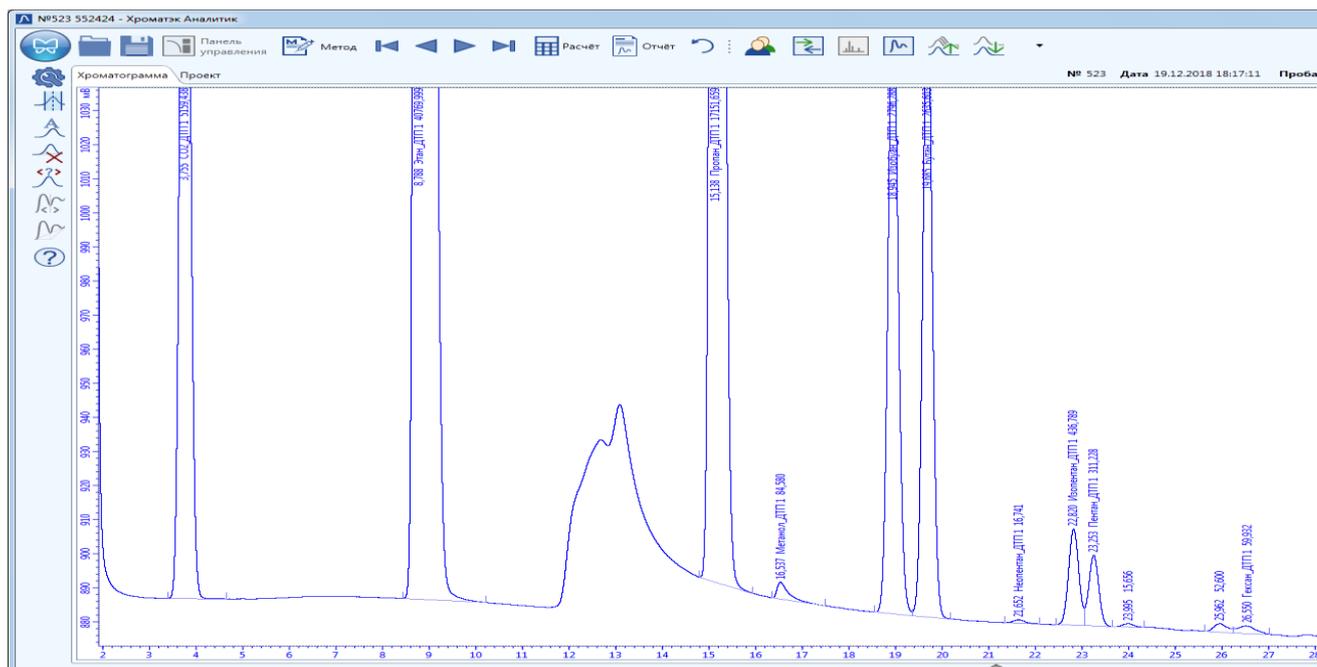


Рисунок В.3 Хроматограмма, полученная на канале 1

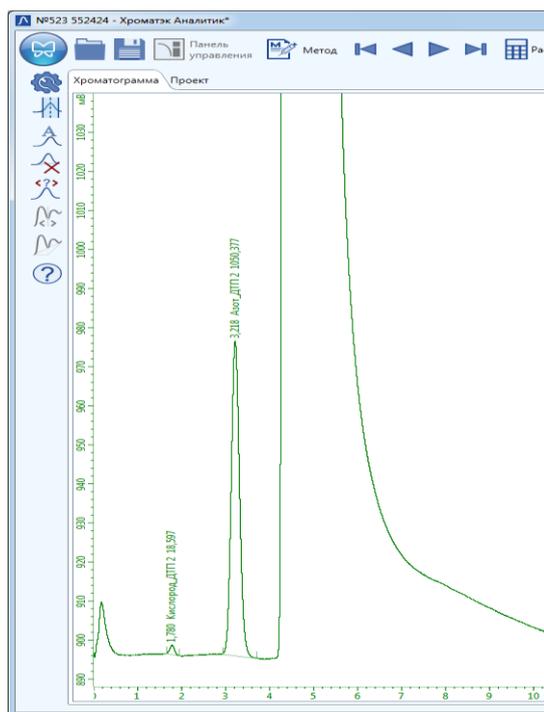


Рисунок В.4 Хроматограмма, полученная на канале 2

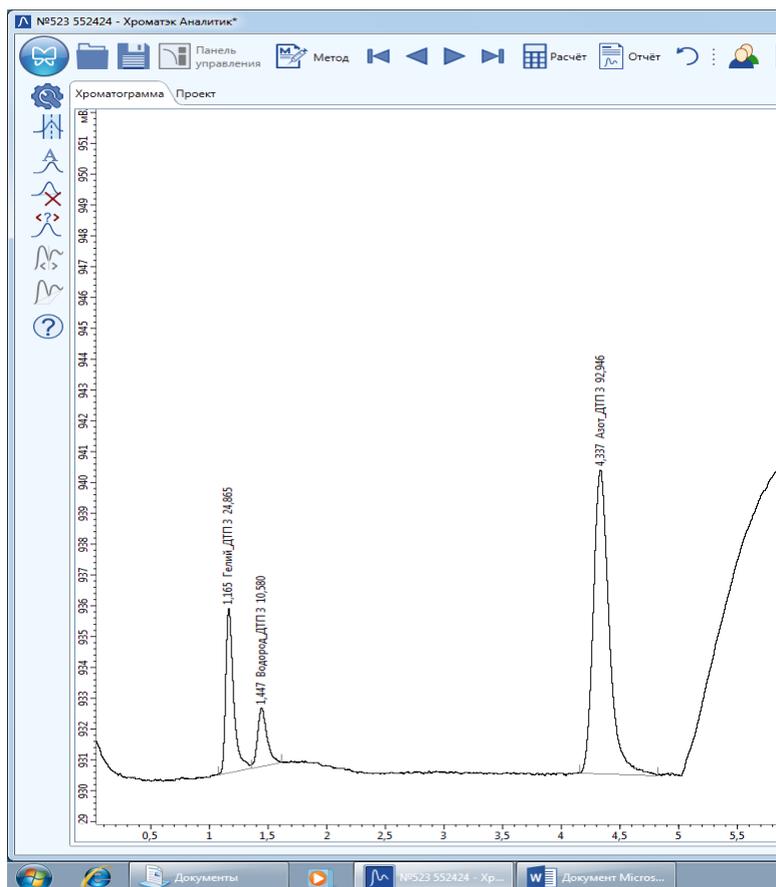


Рисунок В.5 Хроматограмма, полученная на канале 3

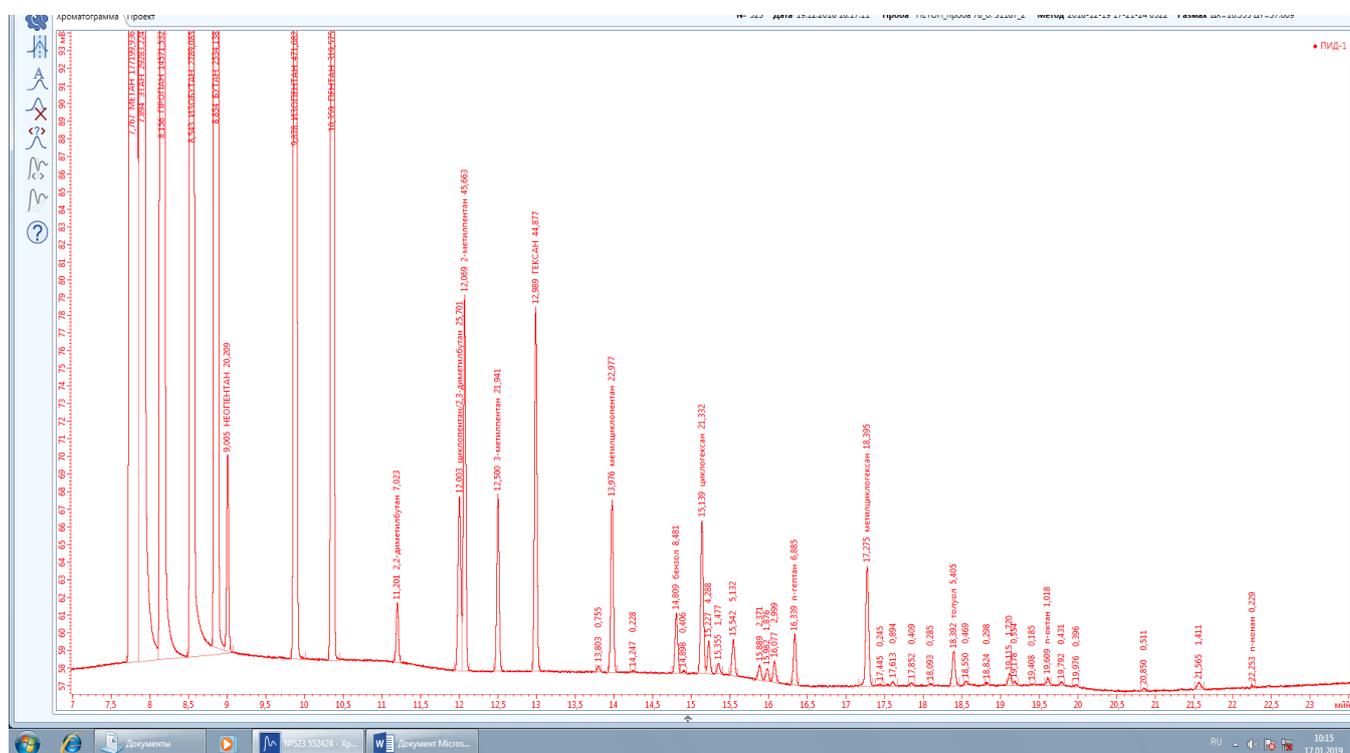


Рисунок В.6 Хроматограмма, полученная на канале 4

Библиография

- [1] ЛНПК4.463.000 ТУ Вентили точной регулировки ВТР-1. Технические условия
- [2] ТУ 3742–004–533–73–468—2006 Натекатель Н–12. Технические условия
- [3] Федеральные нормы и правила промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением» (утверждены приказом Ростехнадзора от 25.03.2014 № 116)
- [4] ГН 2.2.5.1313—03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы
- [5] ГОСТ Р 51330.19—99 (МЭК 60079-20—96) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 20. Данные по горючим газам и парам, относящиеся к эксплуатационному оборудованию
- [6] ГОСТ Р ИСО 14001—2007 Системы экологического менеджмента. Требования и руководство по применению
- [7] ИСО 6975:1997 ¹⁾ Природный газ. Расширенный анализ. Метод газовой хроматографии (ISO 6975:1997 Naturalgas — ExtendedAnalysis. Gas-Chromatographic Method)

¹⁾Перевод стандарта — в базе данных ФГУП «Стандартинформ», рег. № ПСТ

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

Председатель МТК 52

_____ Д.В. Сверчков
личная подпись инициалы, фамилия

Ответственный секретарь МТК 52

_____ З.М. Юсупова
личная подпись инициалы, фамилия

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

_____ Ю.А. Кустиков
личная подпись инициалы, фамилия

Исполнители:
Руководитель сектора
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

_____ Т.А. Попова
личная подпись инициалы, фамилия

Ведущий инженер
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

_____ Н.О. Пивоварова
личная подпись инициалы, фамилия