

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 № _____

Элемент «Введение». Заменить «...свидетельство об аттестации N 1057/207-(RA.RU.310494)-2019 от 15 февраля 2019 г., внесенная в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (регистрационный номер ФР.1.31.2019.33714)» на «...свидетельство об аттестации N № 2252/202K-(RA.RU.314707)-2025 от 10 марта 2025 г., внесенная в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (регистрационный номер ФР. на регистрации)»

Элемент «Нормативные ссылки». Исключить ГОСТ 26703-93 Хроматографы аналитические газовые. Общие технические требования и методы испытаний.

Элемент «Нормативные ссылки». Заменить ГОСТ 30852.19-2002 (МЭК 60079-20:1996) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 20. Данные по горючим газам и парам, относящиеся к эксплуатационному оборудованию на ГОСТ 31610.20-1-2020 (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». Добавить ГОСТ 31369-2021 (ISO 6976:2016) Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава.

Элемент «Нормативные ссылки». Заменить ГОСТ 31370-2008 на ГОСТ 31370

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

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

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

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

Пункт 4.2.1. Первое перечисление. Заменить «СИ параметров окружающей среды (температура, давление, влажность) с диапазонами измерений, соответствующими ГОСТ 26703 (см. приложение Г)» на «СИ параметров окружающей среды (температура, давление, влажность)»

Пункт 4.2.1. Второе перечисление. Заменить «...к стандартным условиям (например, термометр ртутный стеклянный II класса по ГОСТ 28498)» на «...к стандартным условиям»

Пункт 4.2.1. Исключить по тексту «(см. приложение Г)»

Пункт 4.2.1. Четвертое перечисление. Заменить «СИ расхода газа с пределами основной допускаемой погрешности не более $\pm 4\%$ от верхнего предела измерений (например, по ГОСТ 13045); или встроенный электронный измеритель расхода газа» на «индикатор расхода газа или встроенный электронный измеритель расхода газа»

Пункт 4.2.1. Исключить по тексту «(см. приложение Г)»

Пункт 4.2. Дополнить подпунктом 4.2.3 «Перечень рекомендуемых вспомогательных средств измерений и оборудования приведен в приложении Г.»

Пункт 4.3. Заменить «...в соответствии с нормативными документами...» на «...в соответствии с требованиями...»

Пункт 5.2.1. Изложить в новой редакции:

«5.2.1 Метод А

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

Молярную долю азота, кислорода, гелия, водорода, диоксида углерода, углеводородов от C_1 до C_5 , бензола и толуола измеряют 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.

Примечания

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

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

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 магистрального природного газа (СО-ПГМ) с метрологическими характеристиками, приведенными в таблицах В.1.1 и В.1.3 (приложение В).»

Пункт 5.2.2. Изложить в новой редакции:

«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 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;

- 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.

(Поправка. ИУС № 10-2024).

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).»

Пункт 5.2.3. Изложить в новой редакции:

«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 и толуола 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;

- для измерений молярной доли азота, кислорода, гелия, водорода, диоксида углерода, углеводородов от C_1 до C_5 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 5.5. Заменить «...могут быть использованы для проведения измерения...» на «...допускают проведение...»

Пункт 5.6. Заменить «...используемый метод...» на «...комплектация используемого СИ...»

Пункт 5.6 Примечания изложить в новой редакции

«Примечания 1 – Источником информации о значении и неопределенности молярной доли неизмеряемых компонентов должны быть данные, указанные в паспорте (протоколе) анализа, выданном лабораторией, подтвердившей компетентность в данном виде измерений.

2 – При проведении анализа природного газа в целях вычисления значений физико-химических показателей в

соответствии с ГОСТ 31369 неизмеряемые компоненты должны учитываться при их содержании (молярная доля, %) более 0,005. (Поправка. ИУС № 10-2024).»

Пункт 6.4. Заменить «...по ГОСТ 30852.19» на «... по ГОСТ 31610.20-1-2020»

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 для пар: водород - гелий, азот - метан, метан - диоксид углерода, диоксид углерода - этан, пропан - изобутан, изобутан - н-бутан или других пар компонентов.» на «Норматив на приемлемое разрешение рекомендуется устанавливать для пар: водород - гелий, кислород-азот, азот - метан, метан - диоксид углерода, диоксид углерода - этан, пропан - изобутан, изобутан - н-бутан или других пар компонентов.»

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. Заменить «Градуировку хроматографа методом абсолютной градуировки (в точке) проводят, используя стандартные образцы (СО) состава природного газа - газовые смеси в баллонах под давлением (см. таблицу В.1 приложения В).» на «Градуировка хроматографа методом абсолютной градуировки «в точке»»

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

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

Пункт 9.5.2.5. Третий абзац. Заменить «...для каждого i -го компонента по формуле» на «...для каждого i -го компонента, кроме метана, по формуле»

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

«Предел допускаемых значений для метана по анализу $R_{CH_4}^*$ вычисляют по формуле

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

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

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

«Примечание – Допускается для аттестованных значений молярной доли компонента в СО менее нижней или более верхней границы диапазона измерений, но в рамках допуска на приготовление, значение норматива приемлемости принимают равным значению, вычисленному для значения нижней или верхней границы 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 переменного состава.

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

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

Таблица 3 - Метрологические характеристики СО-ИПГ для построения градуировочной характеристики вида $A_i = b_i \cdot x_i$

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов, x , % (От-до)	Молярная доля компонентов, x , %	
		СО N 1	СО N 2
Этан	0,005-15	От 6 до 8 включ.	От 12 до 15 включ.
Пропан	0,005-6,0	От 2,5 до 3,5 включ.	От 5 до 6 включ.
Изобутан	0,005-4,0	От 2 до 2,5 включ.	От 3,5 до 4 включ.
н-Бутан	0,005-4,0	От 2 до 2,5 включ.	От 3,5 до 4 включ.
Неопентан	0,005-0,05	От 0,015 до 0,020 включ.	От 0,04 до 0,05 включ.
Изопентан	0,005-2,0	От 0,8 до 1,0 включ.	От 1,5 до 2,0 включ.
н-Пентан	0,005-2,0	От 0,8 до 1,0 включ.	От 1,5 до 2,0 включ.
Гексан*)	0,005-1,0	От 0,5 до 0,6 включ.	От 0,8 до 1,0 включ.
Гептан	0,005-0,25	От 0,05 до 0,10 включ.	От 0,20 до 0,25 включ.
Октан	0,005-0,05	От 0,015 до 0,020 включ.	От 0,04 до 0,05 включ.

Бензол	0,005-0,05	От 0,015 до 0,020 включ.	От 0,04 до 0,05 включ.
Толуол	0,005-0,05	От 0,015 до 0,020 включ.	От 0,04 до 0,05 включ.
Диоксид углерода	0,005-10	От 6 до 7 включ.	От 9 до 10 включ.
Гелий	0,005-0,5	От 0,1 до 0,20 включ.	От 0,4 до 0,5 включ.
Водород	0,005-0,5	От 0,1 до 0,20 включ.	От 0,4 до 0,5 включ.
Кислород	0,005-2,0	От 0,8 до 1,0 включ.	От 1,5 до 2,0 включ.
Азот	0,005-15	От 6 до 8 включ.	От 12 до 15 включ.
Метанол	0,005-0,05	От 0,010 до 0,015 включ.	От 0,04 до 0,05 включ.

*) При проведении измерений содержания углеводородов в виде псевдокомпонента C₆₊ верхняя граница диапазона измерений 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.

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

Проверку 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

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

где n_i - число запусков градуировочной смеси;

\bar{A}_i - среднее арифметическое значение сигналов детектора, в единицах счета, вычисляют по формуле

$$\bar{A}_i = \frac{\sum A_{il}}{n_i}, \quad (9)$$

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.

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.

Таблица 4 - Допускаемые значения относительного среднеквадратического отклонения сигналов детектора ($\sigma_{0_i}^k$)

Молярная доля компонента в смеси, %	$\sigma_{0_i}^k$, %
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 с СО менее нижней или более верхней границы диапазона измерений, но в рамках допуска на приготовление, значение относительного среднеквадратического отклонения сигналов детектора вычисляют для значений нижней или верхней границы диапазона измерений, приведенных в таблице 3, соответственно.

При удовлетворительных результатах проверки приемлемости данных (для каждой градуировочной смеси) значения, вычисленные по формуле (8), регистрируют как \bar{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 Excel, или ручную.

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 ($x_{i,насп}$).

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

$$\frac{|x_{i,насп} - \hat{x}_i|}{x_{i,насп}} \cdot 100 \leq 2 \cdot \sigma_{0_i}^k \quad (12)$$

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 в ПГ переменного состава строят градуировочную характеристику вида $A_i = b_i \cdot x_i + B$.

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

Таблица 5 - Метрологические характеристики СО-ИПГ для построения градуировочной характеристики вида $A_i = b_i \cdot x_i + B$

Определяемый компонент	Диапазон молярной доли компонентов, x , %	Молярная доля компонентов, x , %	
		СО N 1	СО N 2
Диоксид углерода	От 0,005 до 0,025 включ.	От 0,005 до 0,007 включ.	От 0,020 до 0,025 включ.
Кислород	От 0,005 до 0,025 включ.	От 0,005 до 0,007 включ.	От 0,020 до 0,025 включ.
Азот	От 0,005 до 0,025 включ.	От 0,005 до 0,007 включ.	От 0,020 до 0,025 включ.
Метан	От 40 до 99,97 включ.	От 45 до 50 включ.	От 95 до 99 включ.

Каждую градуировочную смесь вводят в хроматограф не менее пяти раз, регистрируют площади хроматографических пиков компонентов в единицах измерений. Проводят корректировку площадей пиков в соответствии с 9.5.2.4. Проверяют приемлемость полученных значений площадей пиков 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 $A_i = b_i \cdot x_i + B$, с использованием ПО хроматографа, электронных таблиц, например Excel, или вручную.

$$b_i = \frac{\overline{A_{i1}} - \overline{A_{i2}}}{x_{i1} - x_{i2}} \quad (13)$$

$$B_i = A_{i1} - b_i \cdot x_{i1} \text{ или } B_i = A_{i2} - b_i \cdot x_{i2} \quad (14), (15)$$

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.

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

$$R_{0i} = \frac{A_{i_{\max}}^{CO} - A_{i_{\min}}^{CO}}{\overline{A_i^{CO}}} \cdot 100, \quad (16)$$

где $A_{i_{\max}}^{CO}$, $A_{i_{\min}}^{CO}$, $\overline{A_i^{CO}}$ - 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 $\overline{A_i^{CO}}$, вычисляют значение молярной доли компонентов в СО, x_i^{CO} , по формуле

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

$$x_i^{CO} = \frac{\overline{A_i^{CO}}}{b_i} \quad (18)$$

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

$$x_i^{CO} = \frac{\overline{A_i^{CO}} - B_i}{b_i} \quad (19)$$

Результат контроля признают удовлетворительным при выполнении условия

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

где $x_i^{наст}$ - значение молярной доли i -го компонента, указанное в паспорте на СО, используемого при контроле градуировки, %.

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

9.5.3.7 Для используемой аналитической системы рекомендуется контролировать стабильность значений коэффициентов b_i градуировочной характеристики компонентов с применением контрольных карт.

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

9.5.3.8 Повторную процедуру построения градуировочной характеристики проводят при возобновлении работы:

- после текущего ремонта хроматографа;
- после замены основной части измерительной системы, например крана-дозатора, колонки, детектора или изменении условий хроматографического разделения;
- после того, как при ежедневном контроле градуировочной характеристики или проверке правильности по п.12.3 получен отрицательный результат.»

Раздел 10. Изложить в новой редакции:

«10 Порядок выполнения измерений»

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

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 по 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 постоянного состава

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

где $\overline{K}_{град_i}$ - 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 единицах счета и откорректированное с учетом температуры анализируемой пробы в соответствии с 9.5.2.4;

- при анализе ПГ переменного состава

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

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

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

$A_{ан_i}$ - значение сигнала детектора i -го компонента в анализируемой газовой смеси, выраженное в единицах счета и откорректированное в соответствии с 9.5.2.4;

10.3 При лабораторном анализе состава газа измерения проводят по точечным пробам, отобраным 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 по 9.5.1.

При анализе пробы газа проводят два измерения молярной доли компонентов.

Проверяют приемлемость полученных результатов по значению расхождения r_i (молярная доля, %) двух последовательных измерений, 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, полученные при двух последовательных измерениях, %.

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 допустимое относительное значение $r_{CH_4}^*$ вычисляют по формуле

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

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 заархивированы и доступны для просмотра.»

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 двух последовательно полученных ненормализованных значений, соответствующих требованиям п.10.2.

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.10.2.

Молярную долю метана в пробе ПГ при использовании метода метан по разности вычисляют как разность между 100% и суммами измеренных x_i и неизмеряемых, принятых как условно-постоянные, значений x_{oc}

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

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

$$U(x_{\text{CH}_4}) = \sqrt{\sum_i [U(x_i)]^2 + \sum_{oc} [U(x_{oc})]^2}, \quad (31)$$

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.

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

$$U_0(x_i) = \frac{U(x_i)}{x_i} \cdot 100. \quad (32)$$

11.4 Результат измерений молярной доли компонента округляют до значащей цифры.

Округление до значащей цифры проводят следующим образом.

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

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

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

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

11.5 Полученные результаты оформляют в виде протокола, форма которого принята системой менеджмента качества организации, с учетом рекомендаций, приведенных в ГОСТ 31371.1, 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.»

Раздел 12. Изложить в новой редакции:

«12 Контроль точности результатов измерений»

12.1 Постоянный контроль точности включает в себя:

- проверку приемлемости результатов градуировки по 9.5.2.5 и по 9.5.3.4 в день проведения измерений;
- проверку приемлемости результата измерений молярной доли компонента в пробе газа по 10.2.

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

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

Примечание - Рекомендуется осуществлять контроль стабильности значений градуировочных коэффициентов с использованием контрольных карт¹⁾ в соответствии с ГОСТ 31371.1-2020 (раздел 7 и приложение G).

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

(Поправка. ИУС № 10-2024).

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

12.3 Контроль правильности результатов измерений проводят с применением контрольной пробы (СО-ИПГ или СО-ПГМ) в отношении компонентов, молярная доля которых превышает 0,01%¹⁾.

Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия

$$|x_{\text{изм}} - x_{\text{пасп}}| \leq U(x_{\text{изм}}), \quad (33)$$

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

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

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

Приложение А. Пункт А.2. Изложить в новой редакции:

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

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

$$x_{\text{CH}_4} = 100 - \sum_i x_i - \sum_{\text{oc}} x_{\text{oc}}, \quad (\text{A.10})$$

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

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

А.2.2 Оценку расширенной неопределенности измерений молярной доли метана $U(x_{\text{CH}_4})$ вычисляют по формуле

$$U(x_{\text{CH}_4}) = \sqrt{\sum_i [U(x_i)]^2 + \sum_{\text{oc}} [U(x_{\text{oc}})]^2}. \quad (\text{A.11})$$

Приложение Б. Пункт Б.1. Первый абзац. 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 абзац. Заменить «коэффициента корреляции» на «достоверности аппроксимации»

Приложение Б. Пункт Б.4. Седьмой абзац, первое перечисление. Заменить «значение коэффициента корреляции» на «значение достоверности аппроксимации»

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 « $-0,0012 \cdot x + 0,150^2$ » на « $0,224 - 0,0012 \cdot x^2$ »

Приложение В. Таблица В.2.1. Первая строка, третий столбец. Заменить формулу « $-0,0012 \cdot x + 0,150^2$ » на « $0,224 - 0,0012 \cdot x^2$ »

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 «Азот»

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.2.1, В.3.1.»

¹ В случае применения п.12.3 при приведении периодической поверки в соответствии с Методикой поверки, установленной в Описании типа средства измерения, контрольная проба должна содержать полный перечень компонентов, соответствующий измерительной задаче хроматографа. Значения молярной доли компонентов в контрольной пробе должны соответствовать диапазонам, приведенным в таблице 1.

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
