

Введен в действие
Приказом Федерального агентства
по техническому регулированию
и метрологии
от 3 декабря 2008 г. N 340-ст

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГАЗ ПРИРОДНЫЙ

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

ЧАСТЬ 3

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА, ГЕЛИЯ, КИСЛОРОДА, АЗОТА,
ДИОКСИДА УГЛЕРОДА И УГЛЕВОДОРОДОВ ДО C₈ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ДВУХ НАСАДОЧНЫХ КОЛОНОК**

**Natural gas. Determination of composition
with defined uncertainty by gas chromatography
method. Part 3. Determination of hydrogen, helium, oxygen,
nitrogen, carbon dioxide and hydrocarbons up to C₈
using two packed columns**

ISO 6974-3:2000

**Natural gas - Determination of composition with defined
uncertainty by gas chromatography - Part 3: Determination
of hydrogen, helium, oxygen, nitrogen, carbon dioxide
and hydrocarbons up to C₈ using two packed columns
(MOD)**

**ГОСТ 31371.3-2008
(ИСО 6974-3:2000)**

Группа Б19

МКС 75.060

Дата введения
1 января 2010 года

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены [ГОСТ 1.0-92](#) "Межгосударственная система стандартизации. Основные положения" и [ГОСТ 1.2-97](#) "Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Порядок разработки, принятия, применения, обновления и отмены"

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Открытым акционерным обществом "Газпром" и Федеральным государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева" (ФГУП "ВНИИМ им. Д.И. Менделеева") на основе собственного

аутентичного перевода стандарта, указанного в [пункте 4](#)

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол N 33 от 6 июня 2008 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
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызстан	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Российская Федерация	RU	Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Туркменистан	TM	Главгосслужба "Туркменстандартлары"
Узбекистан	UZ	Узстандарт
Украина	UA	Госпотребстандарт Украины

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ИСО 6974-3:2000 "Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 3. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов до C₈ с использованием двух насадочных колонок" (ISO 6974-3:2000 "Natural gas - Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography - Part 3: Determination of hydrogen, helium, oxygen, nitrogen, carbon dioxide and hydrocarbons up to C₈ using two packed columns"). При этом дополнительные положения, включенные в текст стандарта для учета потребностей национальной экономики и/или особенностей межгосударственной стандартизации, выделены курсивом

5 [Приказом](#) Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 3 декабря 2008 г. N 340-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 31371.3-2008 (ИСО 6974-3:2000) введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2010 г.

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

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"

Введение

Комплекс межгосударственных стандартов ГОСТ 31371.1-2008 (ИСО 6974-1:2000) - ГОСТ 31371.6-2008 (ИСО 6974-6:2002) и [ГОСТ 31371.7-2008](#) под общим наименованием "Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности" (далее -

комплекс стандартов) состоит из следующих частей:

- **Часть 1.** Руководство по проведению анализа;
- **Часть 2.** Характеристики измерительной системы и статистические оценки данных;
- **Часть 3.** Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов до C₈ с использованием двух насадочных колонок;
- **Часть 4.** Определение азота, диоксида углерода и углеводородов C₁ - C₅ и C₆₊ в лаборатории и с помощью встроенной измерительной системы с использованием двух колонок;
- **Часть 5.** Определение азота, диоксида углерода и углеводородов C₁ - C₅ и C₆₊ в лаборатории и при непрерывном контроле с использованием трех колонок;
- **Часть 6.** Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов C₁ - C₈ с использованием трех капиллярных колонок;
- **Часть 7.** Методика выполнения измерений молярной доли компонентов.

Комплекс стандартов распространяется на измерения молярной доли компонентов природного газа хроматографическим методом с оценкой неопределенности измерений.

Части 1 - 6 являются модифицированными по отношению к соответствующим международным стандартам ИСО 6974-1 - ИСО 6974-6.

В **части 7** приведена методика выполнения измерений молярной доли компонентов природного газа, адаптирующая положения международных стандартов ИСО 6974-1 - ИСО 6974-6 с учетом потребностей национальной экономики стран СНГ и особенностей межгосударственной стандартизации.

В настоящем стандарте описан прецизионный метод анализа, который позволяет проводить определение состава природного газа. Полученные данные по составу используют для вычисления теплоты сгорания, относительной плотности и числа Воббе.

Данный метод предусматривает применение двух колонок, устанавливаемых в один или два газовых хроматографа. Компоненты элюента первой колонки определяются детектором по теплопроводности (ДТП), а компоненты элюента второй колонки - ДТП и пламенно-ионизационным детектором (ПИД), соединенными последовательно.

Если обе колонки установлены в одном газовом хроматографе, условия проведения газохроматографического анализа приведены в [приложении А](#).

В настоящем стандарте представлен один из методов, который можно использовать для определения состава природного газа в соответствии с [ГОСТ 31371.1](#) и [ГОСТ 31371.2](#).

1. Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод количественного газохроматографического определения содержания гелия, водорода, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов от C₁ до C₈ в пробах природного газа с использованием двух насадочных колонок. Метод применим к определениям, выполняемым лабораторным методом или с использованием потоковых хроматографов. Он применим для анализа газов, содержащих компоненты в диапазонах молярной доли, приведенных в таблице 1 и не содержащих углеводородный конденсат. Приведенные диапазоны могут быть уже, чем реализуемые на конкретных хроматографах, и ограничены областью, для которой оценена неопределенность. Метод может быть применен, если один или несколько компонентов в пробе этим методом не обнаруживаются.

Таблица 1

Диапазоны молярной доли компонентов, на которые распространяется настоящий стандарт

Компонент	Диапазон молярной доли, %
Водород	0,01 - 0,5
Гелий	0,01 - 0,5

Кислород	0,1 - 0,5
Азот	0,1 - 40
Диоксид углерода	0,1 - 30
Метан	50 - 100
Этан	0,1 - 15
Пропан	0,001 - 5
Бутаны	0,0001 - 2
Пентаны	0,0001 - 1
Гексаны - октаны	0,0001 - 0,5

Настоящий стандарт следует применять совместно с [ГОСТ 31371.1](#) и [ГОСТ 31371.2](#).

Настоящий стандарт следует применять как руководство для создания рабочих процедур в соответствии с ГОСТ 8.010 для конкретных измерительных задач с учетом норм точности, приведенных в [ГОСТ 31371.7](#).

Примечание - Дополнительное положение направлено на обеспечение разработки нормативных документов по анализу компонентного состава природного газа в конкретных условиях применения, значительно отличающихся от условий, установленных в комплексе стандартов, и с учетом современного парка приборов.

2. Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 8.010-99 <1> Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. Основные положения

 <1> На территории Российской Федерации действует [ГОСТ Р 8.563-96](#).

[ГОСТ 5632-72](#) Стали высоколегированные и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки

[ГОСТ 31371.1-2008](#) (ИСО 6974-1:2000, MOD) Газ природный. Определение состава газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 1. Руководство по проведению анализа

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

[ГОСТ 31371.7-2008](#) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика выполнения измерений молярной доли компонентов

Примечание - При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования - на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю "Национальные стандарты", который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым 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. Принцип анализа

Определение содержания азота, диоксида углерода и углеводородов от C₁ до C₈ проводят методом газовой хроматографии с использованием двух колонок. Колонку с молекулярным ситом 13X, соединенную с детектором по теплопроводности (ДТП), используют для разделения и детектирования водорода, гелия, кислорода и азота, а колонку с Porapak R, которая подключена к последовательно соединенным ДТП и пламенно-ионизационным детектором (ПИД), используют для разделения и детектирования азота, диоксида углерода и углеводородов от C₁ до C₈. Эти анализы выполняют независимо, а их результаты объединяют.

Если при проведении измерений на колонке с молекулярным ситом значение молярной доли кислорода в анализируемой пробе превышает 0,02%, то содержание азота следует определять на этой же колонке. Если значение молярной доли кислорода в пробе менее 0,02% и предполагают, что водород в пробе газа отсутствует, содержание азота можно определять на колонке с Porapak R.

Количественные результаты получают посредством определения отклика ДТП с применением рабочих эталонных газовых смесей (государственных стандартных образцов - ГСО) и с помощью относительных коэффициентов чувствительности для ПИД.

Полученный состав природного газа нормализуют до 100%.

4. Материалы

4.1 Для определения гелия, водорода, кислорода и азота (разделение на колонке с молекулярным ситом 13X) используют:

4.1.1 Газ-носитель аргон с содержанием основного компонента не менее 99,99%, без примесей кислорода и воды.

Если содержание основного компонента меньше указанного, то необходимо проверить, что присутствующие примеси не влияют на результат анализа. Кроме того, даже если газы-носители аргон и/или гелий соответствуют требованию по степени чистоты, тем не менее они могут содержать примеси, мешающие анализу. В этих случаях важна соответствующая их очистка.

4.1.2 ГСО, представляющие собой:

4.1.2.1 Газовые смеси, содержащие гелий и водород в азоте или аргоне как матричном газе.

4.1.2.2 Газовые смеси, содержащие кислород и азот в аргоне как матричном газе.

Примечание 1 - Следует соблюдать меры безопасности для предотвращения взрыва газовых смесей.

Примечание 2 - При анализе только на одном приборе ГСО с кислородом и азотом в качестве компонентов и аргоном в качестве матричного газа газовые смеси могут быть заменены кислородом в азоте <1>. Для ежедневной градуировки также можно использовать ГСО кислорода в гелии.

<1> Использование ГСО кислорода в азоте не рекомендуется из-за большого отличия содержания этих компонентов в ГСО и анализируемой смеси.

4.2 Для определения азота, диоксида углерода и углеводородов от C₁ до C₈ (разделение на колонке с Porapak R) используют:

4.2.1 Газ-носитель гелий (He) с содержанием основного компонента не менее 99,99%, без примесей кислорода и воды.

4.2.2 ГСО, представляющие собой многокомпонентные газовые смеси, содержащие: азот, диоксид углерода и углеводороды от C₁ до C₃ (возможно, до C₄) в метане.

Примерный состав ГСО приведен в таблице 2.

Пример состава рабочей эталонной газовой смеси

Компонент	Молярная доля, %
Азот	6
Метан	80,5
Диоксид углерода	9
Этан	4
Пропан	0,5
<i>n</i> -Бутан (необязательный)	0,5

4.2.3 Газы для ПИД, представляющие собой:

- а) водород с содержанием основного компонента не менее 99,99%, без примесей коррозионных газов и органических соединений;
- б) воздух, очищенный от углеводородных примесей.

5. Аппаратура

5.1 Лабораторная газохроматографическая (ГХ) система, состоящая из двух колонок: колонки с молекулярным ситом 13X и колонки с Porapak R, находящихся в отдельных термостатах или в одном термостате.

Газ вводят в каждую колонку с помощью 6-ходового крана ввода пробы. Отклики на компоненты в газовой пробе детектируются с помощью ДТП и/или ПИД.

Примечание - Газовую пробу можно вводить в эти колонки последовательно с помощью переключающих клапанов.

5.1.1 Для определения гелия, водорода, кислорода и азота используют аппаратуру со следующими блоками и характеристиками.

5.1.1.1 Газовый хроматограф с программированием температуры, с ДТП и следующим специальным оборудованием:

а) термостат колонок и регулятор температуры, состоящий из:

- термостата колонок, позволяющего поддерживать температуру колонки в пределах $\pm 0,5$ °C в диапазоне от 35 °C до 350 °C;

Примечание 1 - Для установки температуры колонки 35 °C при высокой температуре окружающей среды может понадобиться устройство для охлаждения, например устройство для охлаждения с помощью жидкого диоксида углерода или жидкого азота.

Примечание 2 - Альтернативные методики анализа на колонке с молекулярным ситом 13X приведены в [приложении А](#);

- регулятора температуры, состоящего из линейного программатора, пригодного для обеспечения скорости подъема температуры 30 °C/мин в установленном диапазоне;

б) регулятор потока, обеспечивающий поддержание требуемого расхода газа-носителя.

5.1.1.2 Устройство ввода пробы (кран-дозатор), состоящее из крана ввода газовой пробы с объемом дозы 1 мл и выдерживающее нагрев до 110 °C.

Объем пробы при каждом вводе должен воспроизводиться с погрешностью не более 1% по каждому компоненту.

5.1.1.3 Две колонки с одинаковым типом сорбента и одинаковых размеров.

Вторую колонку обычно используют для компенсации дрейфа во время программирования

температуры. Если дрейф компенсируют с помощью электронного интегратора, то использование второй колонки не обязательно.

Колонки должны удовлетворять следующим требованиям:

а) металлическая трубка, имеющая следующие характеристики:

- материал: нержавеющая сталь, номер 20 (AISI тип 316) <1>, очищенная и обезжиренная;

<1> Аналогом является нержавеющая сталь 12X18H10T по [ГОСТ 5632](#).

- длина: 1 м;

- внутренний диаметр: 2 мм;

- форма: подходящая для хроматографа;

- радиус: подходящий для хроматографа.

Примечание - Если используется колонка длиной 3 м, температуру колонки следует повысить до 40 °С ([приложение А](#));

б) насадка, молекулярное сито 13X, размер частиц от 150 до 180 мкм (от 80 до 100 меш):

- метод заполнения: любой подходящий метод, обеспечивающий равномерное заполнение колонки;

- кондиционирование: в течение 8 ч при температуре около 350 °С в потоке тщательно осушенного газа-носителя.

Примечание - Некоторые устройства ввода не предназначены для работы при температуре выше 250 °С, и поэтому могут возникнуть проблемы кондиционирования колонок.

5.1.1.4 Детектор по теплопроводности (ДТП).

5.1.2 Для определения азота, диоксида углерода и углеводородов от C₁ до C₈ используют аппаратуру со следующими блоками и характеристиками.

5.1.2.1 Газовый хроматограф, пригодный для работы с двумя колонками и оборудованный последовательно соединенными ДТП и ПИД.

а) термостат колонок и регулятор температуры, состоящий из:

- термостата, позволяющего поддерживать температуру колонки в пределах +/- 0,5 °С в диапазоне от 35 °С до 350 °С.

Примечание - Для установки температуры 35 °С при высокой температуре окружающей среды может понадобиться устройство для охлаждения, например устройство для охлаждения с помощью жидкого диоксида углерода или жидкого азота;

- регулятора температуры, состоящего из линейного программатора, способного обеспечивать скорость подъема температуры 15 °С/мин в установленном диапазоне;

б) регулятор потока, позволяющий поддерживать соответствующие скорости потока газа-носителя.

5.1.2.2 Устройство ввода пробы (кран-дозатор), состоящее из крана ввода проб газа с объемом дозы 1 мл и выдерживающее нагрев до 110 °С.

5.1.2.3 Две колонки с одинаковым типом сорбента и одинаковых размеров.

Вторую колонку обычно используют для компенсации дрейфа во время программирования температуры. Если дрейф компенсируют с помощью электронного интегратора, то использование второй колонки не обязательно.

Колонки должны удовлетворять следующим требованиям:

а) металлическая трубка, имеющая следующие характеристики:

- материал: нержавеющая сталь, номер 20 (AISI тип 316) <1>, очищенная и с удаленной смазкой;

<1> Аналогом является нержавеющая сталь 12X18H10T по [ГОСТ 5632](#).

- длина: 3 м;

- внутренний диаметр: 2 мм;

- форма: подходящая для хроматографа;

- радиус: подходящий для хроматографа;

b) сорбент - Porapak R, фракция 150 - 180 мкм (100 - 80 меш);
- метод заполнения: любой подходящий метод, обеспечивающий однородное заполнение колонки;
- кондиционирование: в течение 8 ч при температуре 230 °С в потоке тщательно осушенного газа-носителя.

5.1.2.4 Детекторы:

- для углеводородных компонентов до C₃ включительно - детектор теплопроводности (ДТП);
- для углеводородов от C₄ до C₈ - пламенно-ионизационный детектор (ПИД).

Этан и пропан можно детектировать с помощью ПИД, если значение их молярной доли не превышает 1%. В любом случае постоянная времени не должна превышать 0,1 с. Если в качестве сравнительного компонента используется C₃, то его следует детектировать с помощью ПИД;

- ДТП и ПИД следует соединять последовательно.

Примечание - Если значение молярной доли кислорода менее 0,02%, то значение молярной доли азота можно получить при анализе на колонке с Porapak R, предполагая, что водород отсутствует в газовой пробе.

6. Методика проведения анализа

6.1 Условия работы газового хроматографа

6.1.1 Определение гелия, водорода, кислорода и азота

Должны соблюдаться следующие условия работы аппаратуры (5.1.1):

а) термостат и колонка:

- начальная температура: 35 °С в течение 7 мин;
- скорость подъема температуры до 250 °С: 30 °С/мин;
- конечная температура: 250 °С, поддерживают в течение 10 мин.

Примечание - Альтернативные методики анализа на колонке с молекулярным ситом 13X приведены в [приложении А](#). Изменения параметров программирования температуры могут привести к лучшему разделению;

b) расход газа-носителя аргона: 10 мл/мин;

с) детектор - ДТП:

- детектор устанавливают в соответствии с инструкциями изготовителя;
- температура: от 140 °С до 160 °С;
- газ-носитель: аргон.

6.1.2 Определение азота, диоксида углерода и углеводородов C₁ - C₈

6.1.2.1 Условия работы газового хроматографа

Должны соблюдаться следующие условия работы аппаратуры (5.1.2):

а) термостат и колонка:

- начальная температура: 35 °С в течение 3 мин;
- скорость подъема температуры до 200 °С: 15 °С/мин;
- конечная температура: 200 °С, поддерживают в течение 30 мин;

b) расход газа-носителя гелия: 35 мл/мин;

с) детектор:

- детектор устанавливают в соответствии с инструкциями изготовителя;
- детектор ПИД:

i) температура: от 290 °С до 310 °С;

ii) газ-носитель: гелий;

- детектор теплопроводности ДТП:

i) температура: от 240 °С до 260 °С;

ii) газ-носитель: гелий.

6.1.2.2 Проверка стабильности колонки

Стабильность нулевой линии колонки проверяют с помощью холостых опытов.

Не должно возникать индивидуального пика, соответствующего компоненту с молярной долей, превышающей 0,04%. Если есть более высокие пики, то холостые опыты повторяют до получения удовлетворительной хроматограммы. При необходимости заполняют новые колонки, используя

Porapak R предпочтительно из другой партии.

Примечание 1 - Разные партии Porapak R могут иметь различную эффективность. Например, последовательность удерживания бензола и циклогексана может стать обратной. Поэтому рекомендуется время от времени определять значения времени удерживания бензола и циклогексана, а также проводить эту процедуру после установки новой колонки.

Примечание 2 - Стабильность нулевой линии можно проверить следующим образом:

а) поднимают температуру термостата до конечной температуры, чтобы очистить газовый тракт от накопленных загрязнений;

б) понижают температуру до начального значения;

с) вводят ГСО с низким значением молярной доли бутана и запускают температурную программу;

д) после окончания опыта с ГСО понижают температуру термостата до начального значения.

Проводят холостой опыт, вводя газ-носитель вместо пробы, и запускают температурную программу;

е) значения молярной доли компонентов C₅ - C₈ определяют посредством сравнения их пиков с пиком бутана в ГСО.

6.2 Требования к аналитическим характеристикам газохроматографической системы

6.2.1 Эффективность разделения

6.2.1.1 Колонка с молекулярным ситом 13X

При выбранных условиях работы системы высота впадины между пиками, измеренная от нулевой линии, должна быть не более 10% высоты большего пика, полученного при введении пробы, содержащей эквивалентные количества (молярная доля - около 0,4%) водорода и гелия (таблица 3). Если этот критерий не выполняется, сорбент регенерируют в течение более продолжительного времени или готовят новую колонку.

Таблица 3

Необходимое разрешение пиков

Компонент 1	Компонент 2	Разрешение
Водород	Гелий	Не менее 0,1

Разрешение пиков оценивают как наименьшую разность для идентифицируемого компонента между показаниями регистрирующего или отображающего устройства, которая может быть достоверно различена.

6.2.1.2 Колонка с Porapak R

При выбранных условиях работы системы высота впадины между пиками 2-метилбутана и пентана над нулевой линией должна быть не более 10% высоты большего пика, полученного после введения пробы. Если этот критерий не выполняется, сорбент регенерируют в течение более продолжительного времени или готовят новую колонку.

6.2.2 Отклик

Определяют характеристики отклика для каждого из газов в соответствии с [ГОСТ 31371.2](#), не реже чем один раз в год <1>.

<1> Процедуру проводят для контроля стабильности градуировочной характеристики. Периодичность контроля устанавливают в конкретной методике выполнения измерений.

6.2.3 Относительный коэффициент чувствительности

Относительные коэффициенты чувствительности определяют в соответствии с [ГОСТ 31371.2](#).

6.3 Выполнение измерений

6.3.1 Схема анализа

Анализ выполняют следующим образом;

а) анализируют ГСО и газовую пробу в соответствии с [ГОСТ 31371.1](#), [раздел 11](#);

б) измеряют содержание метана, этана, пропана, возможно бутана, азота и диоксида углерода

методом прямых измерений с использованием построенных градуировочных характеристик;

с) измеряют содержание кислорода, водорода и гелия с помощью двух аттестованных ГСО;

д) группы соединений не определяют;

е) обратную продувку не проводят;

ф) измеряют содержание более тяжелых углеводородов от C_3 и выше, используя относительные коэффициенты чувствительности. В качестве сравнительного компонента используют пропан (возможно - бутан).

Примеры типичных хроматограмм такого анализа в качестве справочного материала приведены на [рисунках А.1 и А.2](#) (приложение А).

6.3.2 Оценка содержания других компонентов

Молярную долю других компонентов оценивают в соответствии с [ГОСТ 31371.1](#).

Обратную продувку не проводят.

7. Выражение результатов

7.1 Вычисление

7.1.1 Молярные доли

Значения молярной доли компонентов в газовой пробе вычисляют в соответствии с [ГОСТ 31371.1](#).

7.1.2 Поправка на присутствие кислорода

Обычно природный газ не содержит кислорода. Однако если обнаружено, что пробы природного газа содержат кислород из-за неправильного отбора газовой пробы, следует исправить значение молярной доли азота и всех других компонентов в соответствии со следующей методикой:

а) проба содержит более 0,02% кислорода. В этом случае исправленное значение молярной доли азота вычисляют по формуле

$$x_{N_{2,c}} = x_{N_2} - \frac{78}{21} \cdot x_{O_2}, \quad (1)$$

где $x_{N_{2,c}}$ - значение молярной доли азота после введения поправки на молярную долю из-за загрязнения воздухом, %;

x_{N_2} - значение молярной доли азота в пробе после нормализации, %;

x_{O_2} - значение молярной доли кислорода в пробе после нормализации, %.

В [формуле \(1\)](#) предполагается, что отклики ДТП для азота и кислорода равны;

б) проба содержит менее 0,02% кислорода. В этом случае, исправленное значение молярной доли азота вычисляют по [формулам \(1\)](#) или [\(2\)](#).

1) Если анализ азота выполняют на колонке с молекулярным ситом 13X, применяют [формулу \(1\)](#).

2) Если анализ азота выполняют на колонке с Porapak R, то применяют [формулу \(2\)](#)

$$x_{N_{2,c}} = x_{N_2} - \frac{100}{21} \cdot x_{O_2}. \quad (2)$$

В [формуле \(2\)](#) предполагается, что отклики ДТП для азота и кислорода равны.

Значение молярной доли j -го компонента в пробе $x_{j,c}$, выраженное в процентах, исправленное с учетом содержания кислорода, нормализуется до 100% в соответствии с формулой

$$x_{j,c} = \frac{x_{j,s}^*}{\sum_{j=1}^{n-2} x_{j,s} + x_{N_{2,c}}} \cdot 100, \quad (3)$$

где $x_{j,s}$ - нормализованное значение молярной доли j -го компонента в пробе, %;

$x_{j,s}^*$ - ненормализованное значение молярной доли j -го компонента в пробе, %;

n - общее число компонентов;

$n - 2$ - общее число компонентов за исключением кислорода и азота, определенных отдельно как на колонке с молекулярным ситом 13X, так и на колонке с Porapak R.

7.2 Прецизионность и точность

Оценку прецизионности и точности результатов измерений проводят в соответствии с [ГОСТ 31371.2](#).

Типичные значения прецизионности приведены в [приложении В](#).

8. Протокол анализа

Протокол анализа должен содержать информацию в соответствии с [ГОСТ 31371.1](#), [раздел 14](#).

Приложение А
(справочное)

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ИЗ ДВУХ КОЛОНОК В ОДНОМ ТЕРМОСТАТЕ

Обе аналитические колонки размещаются в одном термостате колонок с линейным программатором температуры, обеспечивающим скорость подъема температуры 30 °С/мин в установленном диапазоне.

Колонку с молекулярным ситом 13X используют для определения гелия, водорода, кислорода. Детектирование этих компонентов выполняется ДТП. Газовую пробу вводят с помощью крана-дозатора с объемом дозы 1 мл. Для установления необходимого расхода аргона применяют регуляторы потока.

Колонку с Porapak R используют для определения азота, диоксида углерода, углеводородов от метана до нормального октана. Детектирование выполняют с помощью ДТП, последовательно соединенного с ПИД. Газовую пробу вводят с помощью крана-дозатора с объемом дозы 1 мл. Для установления необходимого расхода гелия применяют регуляторы потока.

Характеристики такой хроматографической системы приведены в таблице А.1

Таблица А.1

Характеристики хроматографической системы

Определение	Гелий, водород, кислород	Азот, диоксид углерода, метан до нормального октана
Колонка		
Неподвижная фаза	Молекулярное сито 13X	Porapak R
Длина, м	3	3
Внутренний диаметр, мм	2	2
Размер, меш	80 - 100	80 - 100

Металлическая трубка	Нержавеющая сталь	Нержавеющая сталь
Газ-носитель (расход, мл/мин)	Аргон (30)	Гелий (30)
Детектор	ДТП	ДТП и ПИД
Устройство ввода пробы		
Дозируемый объем, мл	1	1
Температура крана, °С	110	110
Температурный режим		
Начальная температура, °С	40	40
Продолжительность, мин	12	12
Скорость подъема, °С/мин	15	15
Конечная температура, °С	200	200
Продолжительность, мин	30	30

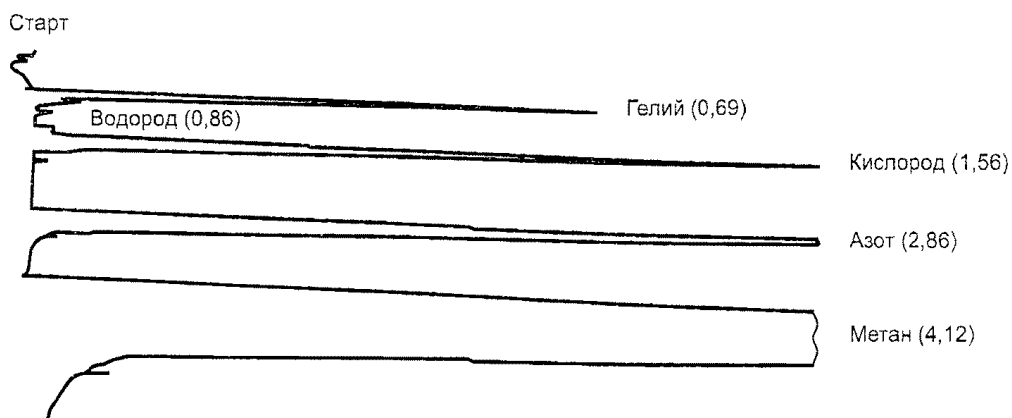


Рисунок А.1 - Типичная хроматограмма гелия, водорода, кислорода и азота на колонке с молекулярным ситом 13X (указано абсолютное время удерживания в минутах)

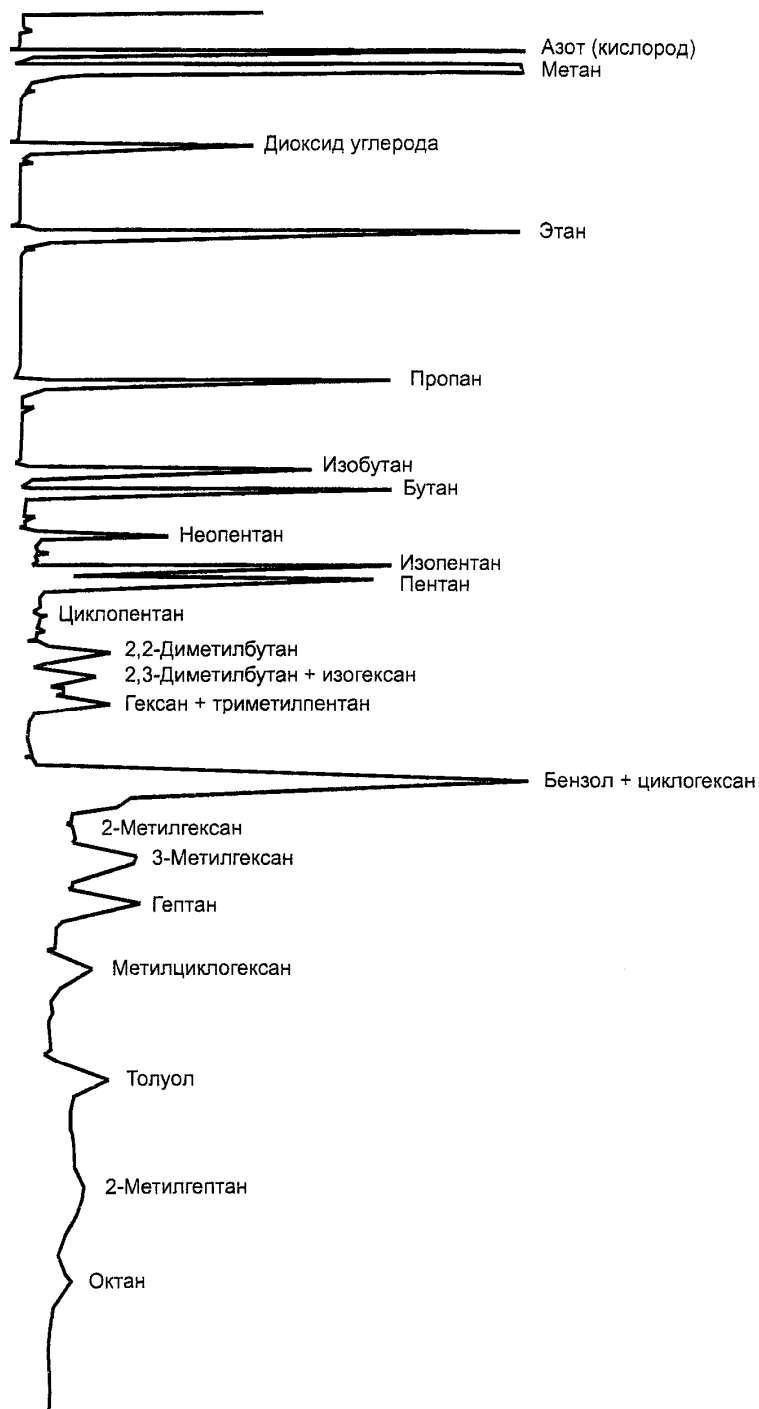


Рисунок А.2 - Типичная хроматограмма азота (кислорода), диоксида углерода и углеводородов от C₁ до C₈ на колонке с Porapak R

Приложение В
(справочное)

ТИПИЧНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ПРЕЦИЗИОННОСТИ

Типичные значения сходимости и воспроизводимости, которые были оценены при межлабораторном испытании в рамках проекта ИСО/ТК 158/ПК 2 в октябре 1986 г. с участием

производящих, поставляющих, отгружающих газовых компаний и коммерческих лабораторий из Бельгии, Германии, Норвегии, Нидерландов и Соединенного Королевства, приведены в таблице В.1.

Таблица В.1

Сходимость и воспроизводимость результатов измерений

В процентах

Молярная доля x	Сходимость		Воспроизводимость	
	абсолютная	относительная	абсолютная	относительная
$x < 0,1$	0,003	-	0,006	-
$0,1 < x < 1$	-	3	-	6
$1 < x < 50$	-	1	-	3
$50 < x < 100$	-	0,1	-	0,2

Примечание - Приведенные значения были получены экспериментально и указывают на эффективность метода. Их нельзя сравнивать со значениями по прецизионности, упомянутыми в приложениях других частей комплекса стандартов, поскольку они получены, исходя из качества ГСО и навыков персонала лабораторий.

Приложение С
(справочное)

СВЕДЕНИЯ
О СООТВЕТСТВИИ ССЫЛОЧНЫХ МЕЖДУНАРОДНЫХ СТАНДАРТОВ
МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫМ СТАНДАРТАМ

Таблица С.1

Обозначение и наименование международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование межгосударственного стандарта
ИСО 6974-1:2000 "Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 1. Руководство по проведению анализа"	MOD	ГОСТ 31371.1-2008 "Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 1. Руководство по проведению анализа"
ИСО 6974-2:2001 "Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 2. Характеристики измерительной системы и статистические оценки"	MOD	ГОСТ 31371.2-2008 "Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 2. Характеристики измерительной системы и статистические оценки"

системы и статистические оценки данных"		данных"
<p>ИСО 6974-4:2000 "Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 4. Определение азота, диоксида углерода и углеводородов C₁ - C₅ и C₆₊ в лаборатории и с помощью встроенной измерительной системы с использованием двух колонок"</p>	MOD	<p>ГОСТ 31371.4-2008 "Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 4. Определение азота, диоксида углерода и углеводородов C₁ - C₅ и C₆₊ в лаборатории и с помощью встроенной измерительной системы с использованием двух колонок"</p>
<p>ИСО 6974-5:2000 "Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 5. Определение азота, диоксида углерода и углеводородов C₁ - C₅ и C₆₊ в лаборатории и при непрерывном контроле процесса с использованием трех колонок"</p>	MOD	<p>ГОСТ 31371.5-2008 "Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 5. Определение азота, диоксида углерода и углеводородов C₁ - C₅ и C₆₊ в лаборатории и при непрерывном контроле процесса с использованием трех колонок"</p>
<p>ИСО 6974-6:2002 "Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 6. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов C₁ - C₈ с использованием трех капиллярных колонок"</p>	MOD	<p>ГОСТ 31371.6-2008 "Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 6. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов C₁ - C₈ с использованием трех капиллярных колонок"</p>