
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ**



**НАЦИОНАЛЬНЫЙ
СТАНДАРТ
РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

ГОСТ Р XXXXX-201_
*(проект,
первая редакция)*

**СЖИЖЕННЫЙ ПРИРОДНЫЙ ГАЗ
ОТПАРНОЙ ГАЗ ПРОИЗВОДСТВА
СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА**

Определение компонентного состава методом газовой хроматографии

Настоящий проект стандарта не подлежит применению до его утверждения

**Москва
Стандартинформ
2015**

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Обществом с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ» (ООО «Газпром ВНИИГАЗ»)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 52 «Природный и сжиженные газы»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № _____ от «__» _____ 201_ г.

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

5 Методика измерений компонентного состава отпарного газа методом газовой хроматографии, изложенная в настоящем стандарте, аттестована в ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Свидетельство об аттестации от __.__.2015 № __/РОСС RU._____-2015.

Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии (gost.ru)

© Стандартиформ, 201_

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

Введение.....	IV
1 Область применения.....	1
2 Нормативные ссылки.....	2
3 Термины и определения.....	5
4 Требования безопасности	5
5 Требования охраны окружающей среды.....	6
6 Требования к квалификации персонала.....	7
7 Метод измерений.....	7
8 Условия выполнения измерений.....	7
9 Требования к средствам измерений, испытательному и вспомогательному оборудованию материалам и реактивам.....	8
10 Отбор проб.....	10
11 Подготовка к проведению измерений.....	11
12 Выполнение измерений.....	12
13 Нормы погрешности (показатели точности).....	16
14 Обработка и оформление результатов измерений.....	16
15 Контроль точности результатов измерений.....	18
Приложение А (справочное) Типовая хроматограмма азота, метана, диоксида углерода и этана в отпарном газе.....	20
Приложение Б (справочное) Типовая хроматограмма гелия, водорода, кислорода, азота и метана в отпарном газе.....	21
Приложение В (справочное) Пример состава модулей и параметры работы газового портативного хроматографа.....	22
Библиография.....	23

Введение

При производстве, хранении и транспортировании сжиженного природного газа неизбежно образуется отпарной газ, как результат влияния температуры окружающей среды, работы резервуарных насосов, а также колебаний атмосферного давления. При этом по экологическим и экономическим соображениям, выброс отпарного газа в атмосферу или факельное его сжигание нежелательны.

Как правило, отпарной газ возвращают в цикл сжижения путем компримирования при последующем охлаждении в рекуперативном теплообменнике или используют в качестве топливного газа для собственных нужд. При этом требуется учет количества и анализ качественных характеристик (например, числа Воббе, плотности и объемной теплоты сгорания) отпарного газа, для чего необходимо определение компонентного состава отпарного газа.

Разработка настоящего нормативного документа обусловлена необходимостью стандартизации методики определения компонентного состава отпарного газа для расчета его физико-химических показателей. Компонентный состав отпарного газа является важной характеристикой, достоверное знание которой позволяет принимать обоснованные технологические решения и повышать эффективность утилизации отпарного газа, повышая тем самым энергетическую и экологическую эффективность установок производства сжиженного природного газа.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**СЖИЖЕННЫЙ ПРИРОДНЫЙ ГАЗ
ОТПАРНОЙ ГАЗ ПРОИЗВОДСТВА СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА**

Определение компонентного состава методом газовой хроматографии

Liquefied natural gas. Boil-off gas of liquefied natural gas industry.

Determination of composition by gas chromatography

Дата введения – _____

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт распространяется на отпарной газ производства сжиженного природного газа, образующийся в технологическом оборудовании в процессе производства, хранения и транспортирования сжиженного природного газа.

1.2 Настоящий стандарт устанавливает хроматографический метод определения молярной доли компонентов отпарного газа производства сжиженного природного газа, в диапазонах, приведенных в Таблице 1.

Т а б л и ц а 1 – Диапазоны молярных долей определяемых компонентов

Наименование компонента	Диапазон молярной доли, %
Метан	70,00–99,97
Этан	0,001–2,0
Диоксид углерода	0,005–0,5
Гелий	0,001–0,5
Водород	0,001–0,5
Кислород	0,005–0,5
Азот	0,005–30

1.3 Настоящий стандарт применяют в аналитических (испытательных) лабораториях, а также при использовании потоковых аналитических систем в процессах производства, хранения и транспортировки сжиженного природного газа.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:
ГОСТ 12.0.004–90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.1.004–91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

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

ГОСТ 12.1.044–89 (ИСО 4589–84) Система стандартов безопасности труда. Пожаро-взрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения

ГОСТ 12.4.009–83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 12.4.021–75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 2405–88 Манометры, вакуумметры, мановакуумметры, напоромеры, тягомеры и тягонапоромеры. Общие технические условия

ГОСТ 3022–80 Водород технический. Технические условия

ГОСТ 5632–72 Стали высоколегированные и сплавы коррозионно-стойкие, жаро-стойкие и жаропрочные. Марки

ГОСТ 13045–81 (СТ СЭВ 5982–87) Ротаметры. Общие технические условия

ГОСТ 13861–89 Редукторы для газопламенной обработки. Общие технические условия

ГОСТ 14162–79 Трубки стальные малых размеров (капиллярные). Технические условия

ГОСТ 14254–96 (МЭК 529–89) Степени защиты, обеспечиваемые оболочками (Код IP)

ГОСТ 15150–69 Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды

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

ГОСТ 17567–81 Хроматография газовая. Термины и определения

ГОСТ 19433–88 Грузы опасные. Классификация и маркировка

ГОСТ 26703–93 Хроматографы аналитические газовые. Общие технические требования и методы испытаний

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

ГОСТ 30852.0–2002 (МЭК 60079–0:1998) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 0. Общие требования

ГОСТ 30852.1–2002 (МЭК 60079–1:1998) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 1. Взрывозащита вида «взрывонепроницаемая оболочка»

ГОСТ 30852.5–2002 (МЭК 60079–4:1975) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 4. Метод определения температуры самовоспламенения

ГОСТ 30852.10–2002 (МЭК 60079–11:1999) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 11. Искробезопасная электрическая цепь i

ГОСТ 30852.19–2002 (МЭК 60079–20:1996) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 20. Данные по горючим газам и парам, относящиеся к эксплуатации электрооборудования

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

ГОСТ 31371.1–2008 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 1. Руководство по проведению анализа

ГОСТ 31371.2–2008 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 2. Характеристики измерительной системы и статистические оценки данных

ГОСТ 31371.3–2008 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 3. Определение водорода, гелия, кислорода, диоксида углерода и углеводородов до C₈ с использованием двух насадочных колонок

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

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 с использованием трех колонок

ГОСТ Р XXXXX-201_
проект, первая редакция

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

ГОСТ 31371.7–2008. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика выполнения измерений молярной доли компонентов

ГОСТ Р 12.1.019–2009 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ Р ИСО 5725–1–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725–6–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 50779.42–99 Статистические методы. Контрольные карты Шухарта

ГОСТ Р 53521–2009 Переработка природного газа. Термины и определения

СП 5.13130.2009 Системы противопожарной защиты. Установки пожарной сигнализации и пожаротушения автоматические. Нормы и правила проектирования

СП 30.13330.2012 Внутренний водопровод и канализация зданий. Актуализированная редакция СНиП 2.04.01–85

СП 31.13330.2012 Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. Актуализированная редакция СНиП 2.04.02–84

СП 60.13330.2012 Отопление, вентиляция и кондиционирование. Актуализированная редакция СНиП 41–01–2003

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 ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарт с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарт с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины с соответствующими определениями по ГОСТ 31370, ГОСТ 17567, ГОСТ Р ИСО 5725–1, ГОСТ Р 53521, РМГ 29 [1], а также следующий термин с соответствующим определением:

3.1 **отпарной газ**; ОГ: Газообразная смесь, состоящая преимущественно из метана и азота с примесью других компонентов (этана, водорода, гелия, кислорода, диоксида углерода), которая образуется в емкостях со сжиженным природным газом, вследствие внешнего теплопритока, в процессах производства, хранения и транспортировки сжиженного природного газа.

4 Требования безопасности

4.1 Отпарной газ (далее – ОГ) является газообразным малотоксичным пожаровзрывоопасным продуктом. По токсикологической характеристике ОГ относят к веществам 4-го класса опасности по ГОСТ 12.1.007.

4.2 При работе с ОГ учитывают предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ ОГ в воздухе рабочей зоны, установленные в ГОСТ 12.1.005.

4.3 Концентрацию вредных веществ в воздухе рабочей зоны при работе с ОГ определяют газоанализаторами, отвечающими требованиям ГОСТ 12.1.005.

4.4 Отпарной газ образует с воздухом взрывоопасные смеси. Концентрационные пределы воспламенения ОГ в смеси с воздухом, выраженные в процентах объемной доли метана: нижний – 4,4, верхний – 17,0 по ГОСТ 30852.19. Для ОГ конкретного состава концентрационные пределы воспламенения определяют по ГОСТ 12.1.044. Категория взрывоопасности и группа взрывоопасных смесей для смеси ОГ с воздухом – IIА и T1 по ГОСТ 30852.5, соответственно.

4.5 При работе с ОГ соблюдают требования безопасности, отвечающие требованиям ГОСТ 12.1.004 и Федеральным нормам и правилам [2].

4.6 При отборе проб ОГ и проведении испытаний соблюдают требования ГОСТ Р 12.1.019.

4.7 Работающие с ОГ должны быть обучены правилам безопасности труда в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

4.8 Санитарно-гигиенические требования к показателям микроклимата и допустимому содержанию вредных веществ в воздухе рабочей зоны должны соответствовать ГОСТ 12.1.005 и гигиенических нормативах [3].

4.9 Все операции с ОГ проводят в зданиях и помещениях, обеспеченных вентиляцией, отвечающей требованиям ГОСТ 12.4.021 и СП 60.13330.2012, соответствующих требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и имеющих средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

4.10 Искусственное освещение и электрооборудование зданий и помещений должны соответствовать требованиям взрывобезопасности ГОСТ 30852.0. В зданиях и помещениях также должен быть предусмотрен комплекс противопожарных мероприятий в соответствии с СП 30.13330.2012, СП 31.13330.2012 и СП 5.13130.2009.

4.11 Правила установления допустимых выбросов ОГ в атмосферу – по ГОСТ 17.2.3.02.

4.12 При выполнении измерений персоналом содержание в воздухе рабочей зоны вредных веществ, а также уровни электромагнитных излучений и прочие вредные производственные факторы не должны превышать санитарных норм.

4.13 Электронные блоки СИ и хроматографа, находящиеся во взрывоопасной зоне, должны быть выполнены во взрывозащищенном исполнении по ГОСТ 30852.1, ГОСТ 30852.10. Уровень и вид взрывозащиты СИ, вспомогательных и дополнительных устройств должны соответствовать классу взрывоопасных зон, категории и группе взрывоопасных смесей.

4.14 В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов безопасности, связанных с его применением. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за установление соответствующих правил по технике безопасности и охране здоровья персонала, а также определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием.

5 Требования охраны окружающей среды

5.1 Правила установления допустимых выбросов ОГ в атмосферу – по ГОСТ 17.2.3.02.

5.2 При проведении работ с ОГ соблюдают гигиенические требования к охране атмосферного воздуха населенных мест, регламентированные СанПиН 2.1.6.1032-01 [4].

6 Требования к квалификации персонала

6.1 Операции, предшествующие выполнению измерений в соответствии с настоящим стандартом, проводят лица, имеющие квалификацию не ниже оператора 3-го разряда в соответствии со справочником [5].

6.2 Выполнение измерений и обработку результатов в соответствии с настоящим стандартом, проводят лица, имеющие квалификацию не ниже лаборанта химического анализа 4-го разряда в соответствии со справочником [6], изучившие руководства по эксплуатации (далее – РЭ) используемых средств измерений, а также требования настоящего стандарта.

6.3 Лица, указанные в 6.2, должны пройти обучение методам, изложенным в настоящем стандарте, применяемым методам анализа и обработки результатов измерений, изложенным в серии стандартов ГОСТ 31371.1 – ГОСТ 31371.7, а также должны пройти обязательный инструктаж по охране труда и иметь допуск к работе с горючими газами, газовыми баллонами и иными сосудами, находящимися под давлением.

7 Метод измерений

7.1 Определение компонентного состава ОГ проводят методом газовой хроматографии с использованием лабораторных хроматографов или хроматографов потокового типа. Общие принципы и методы анализа соответствуют ГОСТ 31371.1–ГОСТ 31371.7.

7.2 Методы отбора проб должны соответствовать ГОСТ 31370.

8 Условия выполнения измерений

8.1 При выполнении хроматографических измерений соблюдают условия приведенные в ГОСТ 26703.

8.2 При выполнении измерений соблюдают требования, установленные в эксплуатационной документации на используемые средства измерений.

Механические и прочие внешние воздействия, влияющие на работу используемых средств измерений, не должны превышать допустимых пределов, указанных в эксплуатационной документации на данные средства измерений.

8.3 При применении методов измерений, изложенных в серии стандартов ГОСТ 31371.3–ГОСТ 31371.6, соблюдают соответствующие требования (см. пункт 6.1 указан-

ных стандартов) к условиям проведения анализа, а также учитывают требования ГОСТ 31371.7 (подраздел 8.2) к условиям хроматографического разделения компонентов, приведенных в таблице 1 настоящего стандарта.

9 Требования к средствам измерений, испытательному и вспомогательному оборудованию, материалам и реактивам

9.1 Средства измерений (далее – СИ), применяют только при положительных результатах их поверки или калибровки, которые подтверждаются действующими свидетельствами о поверке (протоколами калибровки) или/и поверительными (калибровочными) клеймами.

СИ, результаты измерений которых используют в сфере распространения государственного регулирования обеспечения единства измерений, должны быть поверены.

СИ, результаты измерений которых не используют в сфере распространения государственного регулирования обеспечения единства измерений, допускается калибровать.

В сфере распространения государственного регулирования обеспечения единства измерений применяют СИ и стандартные образцы только утвержденного типа, которые должны быть зарегистрированы в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений и иметь соответствующие действующие свидетельства.

9.2 Диапазоны измерений применяемых СИ должны перекрывать диапазоны возможных значений измеряемых величин.

9.3 СИ должны быть укомплектованы эксплуатационной документацией необходимой для правильной и безопасной эксплуатации данных СИ.

9.4 При измерении молярной доли компонентов ОГ используют следующие СИ, вспомогательные устройства и запасные принадлежности:

9.4.1 Газовый хроматограф потокового или лабораторного типа, удовлетворяющий требованиям 9.1 и 9.3, включающий:

а) детекторы по теплопроводности (далее – ДТП), или ДТП совместно с пламенно-ионизационным детектором (далее – ПИД) с пределом обнаружения молярной доли компонентов:

- 1) по кислороду, азоту и диоксиду углерода – не более 0,0010 % для ДТП;
- 2) по углеводородам: не более 0,00005 % для ПИД и не более 0,0005 % для ДТП;
- 3) по гелию и водороду – не более 0,0005 % для ДТП;

б) термостат колонок, способный поддерживать заданную температуру с погрешностью регулирования в пределах $\pm 0,1$ °С в рабочем диапазоне температур;

Примечание – В состав хроматографа может входить более одного термостата.

в) колонки насадочные и/или микронасадочные и/или капиллярные, обеспечивающие степень разделения в соответствии с требованиями 10.6;

Примечание – Параметры колонок и их наполнение – в соответствии с требованиями, изложенными в серии стандартов ГОСТ 31371.3-ГОСТ 31371.7.

г) обогреваемое дозирующее устройство (кран-дозатор), обеспечивающее ввод проб газа в хроматографические колонки;

Примечание – В состав хроматографа может входить более одного дозирующего устройства.

д) обогреваемое устройство переключения потока (кран обратной продувки);

Примечание – В состав хроматографа может входить более одного устройства переключения потока.

е) блок управления хроматографом;

ж) встроенный или внешний блок обработки и хранения хроматографической информации.

9.4.2 СИ температуры с диапазоном измерений от 0 °С до 55 °С и пределом допускаемой погрешности не более 0,2 °С (например, термометр ртутный стеклянный I класс по ГОСТ 28498).

9.4.3 СИ давления, обеспечивающее измерение атмосферного давления в диапазоне от 610 до 790 мм рт. ст. с пределом допускаемой основной погрешности не более 1,5 мм. рт. ст.

Пример – барометр-анероид БАММ-1.

9.4.4 СИ относительной влажности, обеспечивающее измерение относительной влажности воздуха в диапазоне от 30 % до 90 % с пределом абсолютной погрешности не более 6 % в интервале значений температуры по «сухому» термометру от 10 °С до 30 °С.

Пример – гигрометр аспирационный МВ-4-2М.

9.4.5 Для градуировки хроматографа применяют градуировочную газовую смесь (ГС) – стандартный образец природного газа или аттестованную газовую смесь, приготовленную в соответствии с указаниями методики (метода) измерений, удовлетворяющие следующим требованиям:

- относительные отклонения значений молярной доли компонентов в градуировочной смеси и соответствующих анализируемых компонентов в пробе не должны превышать значений, указанных в ГОСТ 31371.6 (таблица 2);

- расширенные неопределенности молярной доли компонентов в градуировочной смеси не должны превышать значений, определяемых по формулам ГОСТ 31371.7 (приложение Б, таблица Б.1).

9.4.6 Средство измерения расхода газа с относительной погрешностью измерения не более 1 % от верхнего предела измерений.

Пример – ротаметр по ГОСТ 13045.

Примечание – В случае применения системы регулирования расхода газа указанные СИ также должны удовлетворять требованиям, установленным в эксплуатационной документации данной системы.

9.4.7 Пробоотборники или стационарная система отбора проб в соответствии с положениями ГОСТ 31370.

9.4.8 Регулятор давления двухступенчатый.

9.4.9 Обогреваемая линия подачи проб. Обогрев организуют при помощи электрических взрывозащищенных подогревателей в соответствии с требованиями ГОСТ 31370.

9.4.10 Баллон из углеродистой стали марки 150у вместимостью 40 дм³ по ГОСТ 949.

9.4.11 Редуктор баллонный типа БКО-25-2 или БКО-50-2 по ГОСТ 13861.

9.4.12 Гелий газообразный с объемной долей основного компонента не менее 99,9995%.

9.4.13 Аргон газообразный высокой чистоты, с объемной долей основного компонента не менее 99,9995%.

9.4.14 Водород по ГОСТ 3022, марка А, или водород электролитический.

9.4.15 Воздух сжатый класса 0 по ГОСТ 17433.

Примечание – Допускается использовать другие СИ, испытательное и вспомогательное оборудование, материалы и реактивы не уступающие по своим метрологическим и квалификационным характеристикам СИ, испытательному и вспомогательному оборудованию, материалам и реактивам, перечисленным в 9.4.1–9.4.15.

10 Отбор проб

10.1 Отбор проб ОГ проводят таким образом, чтобы состав ОГ в пробе соответствовал его составу в точке отбора. Методы и средства, используемые для отбора и хранения проб ОГ, должны соответствовать ГОСТ 31370.

10.2 При использовании поршневых пробоотборников (постоянного давления) отбор проб ОГ выполняют с учетом требований эксплуатационной документации пробоотборника.

10.3 Для отбора проб ОГ в пробоотборники из газопроводов и емкостей хранения СПГ в них оборудуют точку отбора, оснащенную пробоотборным устройством по ГОСТ 31370. Выбранная точка отбора проб и применяемые технические средства отбора проб должны исключать отбор проб потока, содержащего жидкую фазу.

10.4 Прямой отбор проб ОГ на хроматограф потокового типа проводят по ГОСТ 31370 с учетом требований руководства по эксплуатации хроматографа.

10.5 Косвенный отбор проб ОГ при его рабочем давлении более 0,2 МПа проводят в баллоны-пробоотборники по ГОСТ 31370.

10.6 Косвенный отбор проб ОГ при его рабочем давлении менее 0,2 МПа проводят в стеклянные пипетки по приложению С ГОСТ 31370.

10.7 Пробоотборные линии должны соответствовать ГОСТ 14162, быть по возможности короткими и изготовлены из нержавеющей стали марок 12X18H10T, 08X18H12T по ГОСТ 5632 или других, аналогичных им по свойствам.

10.8 Все элементы пробоотборной системы, контактирующие с ОГ, должны быть изготовлены из нержавеющей стали марок, указанных в 10.4.

10.9 Температура ОГ на входе в пробоотборник или потоковый хроматограф должна быть не ниже его температуры в точке отбора. Если температура пробоотборной линии (окружающей среды) ниже температуры ОГ в точке отбора, пробоотборную линию подогревают электронагревательными элементами, удовлетворяющими требованиям ГОСТ 31370.

11 Подготовка к выполнению измерений

11.1 Подготовку к определению компонентного состава ОГ проводят в соответствии с требованиями настоящего стандарта и РЭ хроматографа.

11.2 Установку и кондиционирование хроматографических колонок проводят в соответствии с паспортами на колонки.

11.3 Хроматографическое разделение компонентов пробы ОГ проводят с использованием разделительных колонок, расположенных в термостате, работающем в изотермическом режиме или в режиме температурного программирования.

11.4 Для детектирования компонентов используют ДТП, или ДТП совместно с ПИД.

11.5 Необходимо убедиться, что отношение высоты пика определяемого компонента к уровню флуктуационных шумов нулевого сигнала на участке хроматограммы вблизи данного компонента – не менее 10.

11.6 Для обеспечения надежного измерения молярной доли определяемых компонентов убеждаются, что значение степени разделения двух соседних пиков R_{AB} более или равно 1. Степень разделения двух соседних пиков рассчитывают по формуле

$$R_{AB} = 2 \cdot \frac{\tau_A - \tau_B}{\lambda_A + \lambda_B}, \quad (1)$$

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

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

11.7 Степень разделения двух соседних пиков контролируют для пар компонентов метан – диоксид углерода, диоксид углерода – этан.

12 Выполнение измерений

12.1 Измерения компонентного состава ОГ проводят с учетом требований настоящего стандарта и РЭ хроматографа.

12.2 Измерения молярной доли компонентов ОГ проводят с учетом требований ГОСТ 31371.1 и ГОСТ 31371.2. При измерении молярной доли компонентов ОГ применяют методы, изложенные в серии стандартов ГОСТ 31371.3-ГОСТ 31371.7 в части состава аналитического оборудования и условий хроматографического анализа.

12.3 Молярную долю гелия, водорода, азота, кислорода, диоксида углерода, углеводородов C_1 - C_2 , измеряют индивидуально для каждого из перечисленных компонентов.

12.4 Примеры состава модулей портативного хроматографа для разделения компонентов ОГ и параметры работы хроматографа приведены в таблицах В.1 и В.2 приложения В. Типовые хроматограммы разделения пробы ОГ на данных модулях приведены в приложениях А и Б.

12.5 Перед анализом пробы ОГ проводят градуировку хроматографа (по одной точке) с использованием ГС, удовлетворяющей требованиям 9.4.5.

12.6 Баллон с ГС подсоединяют к инжектору-дозатору (крану-дозатору) хроматографа, при этом используют по возможности короткие подводящие линии. В качестве соединительных линий используют трубки или капилляры, изготовленные из нержавеющей стали по ГОСТ 14162. На линии баллон с ГС – дозатор хроматографа устанавливают фильтр от механических примесей с размерами пор 1– 10 мкм. Материал фильтра не должен изменять состав подаваемой на хроматограф ГС или пробы ОГ.

12.7 Продувают ГС подводящую линию и кран-дозатор или подводящую линию к инжектору-дозатору со скоростью от 45 до 55 см³/мин. Измерение расхода ГС проводят с помощью СИ расхода. Необходимый объем газа продувки – не менее 20-кратного суммарного объема соединительных линий и дозирующих петель.

12.8 Градуировку хроматографа проводят не реже чем один раз в сутки. При этом регистрируют не менее трех хроматограмм ГС.

12.9 Построение градуировочной зависимости сигнала детектора от молярной доли компонента проводят с использованием программного обеспечения. Градуировочные коэффициенты $K_j^{град}$ для каждого j -го компонента рассчитывают по формуле

$$K_j^{град} = \frac{x_j^{град}}{A_j^{град}}, \quad (2)$$

где $x_j^{град}$ – молярная доля определяемого j -го компонента;

$A_j^{град}$ – площадь пика j -го компонента, выраженная в единицах счета.

12.10 Относительный размах градуировочных коэффициентов R_{Kj} рассчитывают по формуле

$$R_{Kj} = \frac{(K_{jmax}^{град} - K_{jmin}^{град})}{K_{jcp}^{град}} \cdot 100, \quad (3)$$

где $K_{jmax}^{град}$ и $K_{jmin}^{град}$ – максимальное и минимальное значения градуировочных коэффициентов для j -го компонента;

$K_{jcp}^{град}$ – среднеарифметическое значение градуировочных коэффициентов, которое рассчитывают по формуле

$$K_{jcp}^{град} = \frac{\sum K_j^{град}}{n}, \quad (4)$$

где n – число измерений.

12.11 Результат градуировки хроматографа принимают, если относительные значения размаха R_{Kj} полученных значений $K_j^{град}$ не превышают пределов допускаемых значений R_{Kj}^* , которые для каждого j -го компонента рассчитывают по формуле

$$R_{Kj}^* = 0,8 \cdot \sqrt{(U_{oj})^2 - 2,0 \cdot (U_{oj}^{град})^2}, \quad (5)$$

где U_{oj} – относительная приписанная расширенная неопределенность результата измерения по данной методике для значения молярной доли j -го компонента, равного значению его молярной доле в градуировочной смеси, %;

$U_{oj}^{град}$ – относительная расширенная неопределенность значения молярной доли j -го компонента в градуировочной смеси, %.

12.12 Значения относительных расширенных неопределенностей U_o и $U_o^{рад}$ рассчитывают по формулам

$$U_o = \frac{U}{x} \cdot 100, \quad (6)$$

где U – расширенная абсолютная неопределенность результата измерения молярной доли компонента %, указанная в таблице 2.

$$U_o^{рад} = \frac{U^{рад}}{x} \cdot 100, \quad (7)$$

где $U^{рад}$ – расширенная абсолютная неопределенность молярной доли компонента в градуировочной газовой смеси по ГОСТ 31371. 7 (таблица Б.1), %.

12.13 Проверку приемлемости градуировки хроматографа проводит оператор или автоматически, используя управляющую хроматографом программу.

12.14 Если по результатам трех измерений не получен результат, удовлетворяющий требованиям норматива размаха (см. 12.11), то проводят дополнительное измерение и рассчитывают размах значений градуировочного коэффициента по результатам трех последовательно полученных значений.

12.15 За результат определения градуировочного коэффициента принимают среднearифметическое значение из трех последовательно полученных значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости, $\overline{K}_j^{рад}$.

12.16 Если в серии из пяти измерений не получено удовлетворяющее нормативам значение градуировочного коэффициента, то измерения прекращают, выясняют причины нестабильности показаний хроматографа и принимают меры по их устранению.

12.17 Подачу пробы ОГ по соединительным трубкам в инжектор-дозатор (кран-дозатор) хроматографа проводят в автоматическом (для потокового хроматографа) или ручном режиме.

12.18 После завершения регистрации хроматограмм с помощью встроенного или внешнего блока обработки данных автоматически рассчитываются значения молярной доли компонентов в пробе ОГ.

12.19 При анализе пробы ОГ на потоковом хроматографе выполнение измерений молярной доли компонентов проводят через заданные в управляющей программе интервалы времени. За результат измерения молярной доли компонентов принимают единичное значение или сред-

неарифметическое значение, рассчитанное из всех полученных единичных значений за определенный промежуток времени. Проверку приемлемости полученных результатов измерений в этом случае не проводят.

12.20 При анализе пробы ОГ на лабораторном хроматографе проводят два измерения молярной доли компонентов в пробе ОГ. После получения результатов измерений проводят проверку приемлемости полученных результатов измерений по значению расхождения r для двух последовательных измерений, которое рассчитывают по формуле

$$r_j = |x_{j1} - x_{j2}|, \quad (8)$$

где x_{j1} и x_{j2} – два измеренных значения молярной доли j -го компонента, %.

12.21 Результаты принимают, если r_j не превышает допустимых значений r_j^* , которые рассчитывают по формуле

$$r_j^* = 1,4 \cdot \sqrt{(U_j)^2 - 2,0 \cdot (U_j^{epad})^2}, \quad (9)$$

где U_j – приписанная расширенная неопределенность результата измерений по данной методике для значения молярной доли j -го компонента, равного значению его молярной доли в градуировочной смеси, %;

U_j^{epad} – расширенная абсолютная неопределенность молярной доли j -го компонента в градуировочной газовой смеси по ГОСТ 31371.7 (таблица Б.1), %.

12.22 При несоответствии полученных результатов измерений молярной доли требованиям приемлемости проводят еще одно измерение. Проверку приемлемости полученных результатов измерений проводят по результатам двух последовательно проведенных измерений, удовлетворяющих условиям (8) и (9).

12.23 Если в серии из пяти измерений не получены удовлетворительные результаты, то измерения прекращают. Пробу ОГ при этом признают нестабильной и забраковывают, после чего предпринимают действия по установлению и устранению причин нестабильности показаний.

П р и м е ч а н и е – Причинами расхождения результатов, превышающих нормативы, могут быть нарушение герметичности внутренних газовых линий хроматографа или внешних газовых коммуникаций или другие причины.

12.24 Обработку и оформление полученных результатов измерений проводят по разделу 14.

12.25 Контроль точности измерений проводят по разделу 15.

13 Нормы погрешности (показатели точности)

При соблюдении всех требуемых условий проведения анализа в соответствии с данным методом значение расширенной неопределенности результатов измерений молярной доли компонентов в анализируемой пробе ОГ $U(x)$ вычисляют по формулам, приведенным в Таблице 2.

Т а б л и ц а 2 – Значения расширенной абсолютной неопределенности результатов измерений молярной доли компонентов в ОГ

Наименование компонента	$U(x)^1$, %
Метан	$-0,0023 \cdot x + 0,29$
Этан	$0,04 \cdot x + 0,00026$
Диоксид углерода	$0,06 \cdot x + 0,0012$
Гелий	$0,06 \cdot x + 0,00024$
Водород	$0,06 \cdot x + 0,00024$
Кислород	$0,06 \cdot x + 0,0012^{2)}$
Азот	$0,04 \cdot x + 0,0013$

¹⁾ Расширенная абсолютная неопределенность $U(x)$ в процентах при коэффициенте охвата $k=2$ соответствует границе абсолютной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$

²⁾ В том случае, если не требуется измерение молярной доли кислорода, проводят измерение суммарной молярной доли азота и кислорода как одного компонента со свойствами азота

14 Обработка и оформление результатов измерений

14.1 После окончания анализа программное обеспечение вычисляет значение молярной доли компонента x_j в пробе ОГ в соответствии с формулой

$$x_j^{an} = \bar{K}_j^{зад} \cdot A_j^{an}, \quad (10)$$

где $x_j^{ан}$ – молярная доля j -го компонента в анализируемой газовой смеси;

$\overline{K}_j^{град}$ – значение градуировочного коэффициента j -го компонента;

$A_j^{ан}$ – площадь пика j -го компонента в анализируемой пробе, выраженная в единицах счета.

14.2 При определении молярной доли всех компонентов, в том числе метана по анализу, полученные значения рассматривают как ненормализованные значения молярной доли компонентов и обозначают x_j^* , %. Далее проводят нормализацию полученных при измерениях значений молярной доли компонентов. Нормализация результатов допускается в случае, если значение суммы ненормализованных молярных долей анализируемых находится в диапазоне от 98 % до 102 %. Если сумма ненормализованных значений молярной доли компонентов находится внутри указанного диапазона значений, то нормализованные значения молярной доли x_j j -го компонента в пробе ОГ рассчитывают по формуле

$$x_j = \frac{x_j^*}{\sum_{j=1}^q x_j^*} \cdot 100, \quad (11)$$

где $\sum_{j=1}^q x_j^*$ – сумма ненормализованных значений молярной доли определяемых компонентов.

14.3 Если $\sum_{j=1}^q x_j^*$ выходит из указанного диапазона, то процедуру градуировки проводят заново и пересчитывают ранее полученные результаты анализа, а затем, удостоверившись, что значение $\sum_{j=1}^q x_j^*$ находится в интервале от 98 % до 102 %, вычисляют значения молярной доли x_j j -го компонента в пробе ОГ по формуле (11).

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

14.5 Результат измерения молярной доли j -го компонента в анализируемой пробе ОГ записывают в виде

$$[x_j \pm U(x_j)] \%, \quad (12)$$

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

14.6 Значение $U(x_j)$ молярной доли компонента вычисляют по формулам, приведенным в таблице 2.

14.7 Результат определения молярной доли компонента округляют до значащей цифры следующим образом:

– сначала проводят округление вычисленного значения расширенной неопределенности $U(x_j)$ до значащей цифры, при этом сохраняют:

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

– затем проводят округление результата до того же десятичного знака, которым заканчивается округленное значение абсолютной неопределенности $U(x_j)$.

14.8 Полученные результаты оформляют в виде протокола, который включает следующую информацию:

- наименование лаборатории, номер аттестата аккредитации лаборатории;
- ссылку на документ и наименование использованного метода анализа;
- дату и время отбора пробы;
- идентификацию точки отбора пробы;
- идентификацию пробоотборника (при отборе пробы ОГ в контейнер);
- дату анализа;
- состав ОГ с перечислением компонентов;

П р и м е ч а н и е – Результат определения молярной доли компонентов ОГ записывают с числом значащих цифр, соответствующих паспорту на ГСО или значению погрешности, и включают значение вычисленной неопределенности.

- должности и подписи лиц (с расшифровкой подписи), проводивших измерение и отбор пробы;
- должность и подпись начальника подразделения (с расшифровкой подписи).

15 Контроль точности результатов измерений

15.1 Контроль точности результатов измерений включает в себя:

- проверку приемлемости значений градуировочного коэффициента по 12.9-12.16;

– проверку приемлемости результата измерений молярной доли компонентов в пробе ОГ по 12.20-12.24;

– контроль точности результатов измерений с применением стандартного образца состава газа.

15.2 Контроль точности результатов измерений в лаборатории при реализации настоящей методики осуществляют по 15.2.2 или ГОСТ Р ИСО 5725–6, используя контроль стабильности относительного среднеквадратического отклонения (ОСКО) промежуточной прецизионности по ГОСТ Р ИСО 5725–6 (пункт 6.2.3) и показателя правильности по ГОСТ Р ИСО 5725–6 (пункт 6.2.4).

15.2.1 Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта по ГОСТ Р 50779.42.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений и устраняют их.

15.2.2 Контроль точности результатов измерений, выполняют для каждого из измеряемых компонентов, приведенных в таблице 1 (далее – контролируемые компоненты).

Для контроля точности результатов измерений используют стандартные образцы состава газа в баллоне под давлением ГСО-ИПГ или ГСО-ПГМ первого разряда (далее – СО), расширенные неопределенности молярной доли контролируемых компонентов в которых не превышают значений, определяемых по формулам ГОСТ 31371.7 (приложение Б, таблица Б.1).

Рассчитывают расхождение между двумя последовательными измерениями молярной доли контролируемого компонента в СО и убеждаются, что полученное расхождение не превышает допустимого значения r_j^* , рассчитываемого по формуле (9) для среднеарифметического значения результатов указанных измерений.

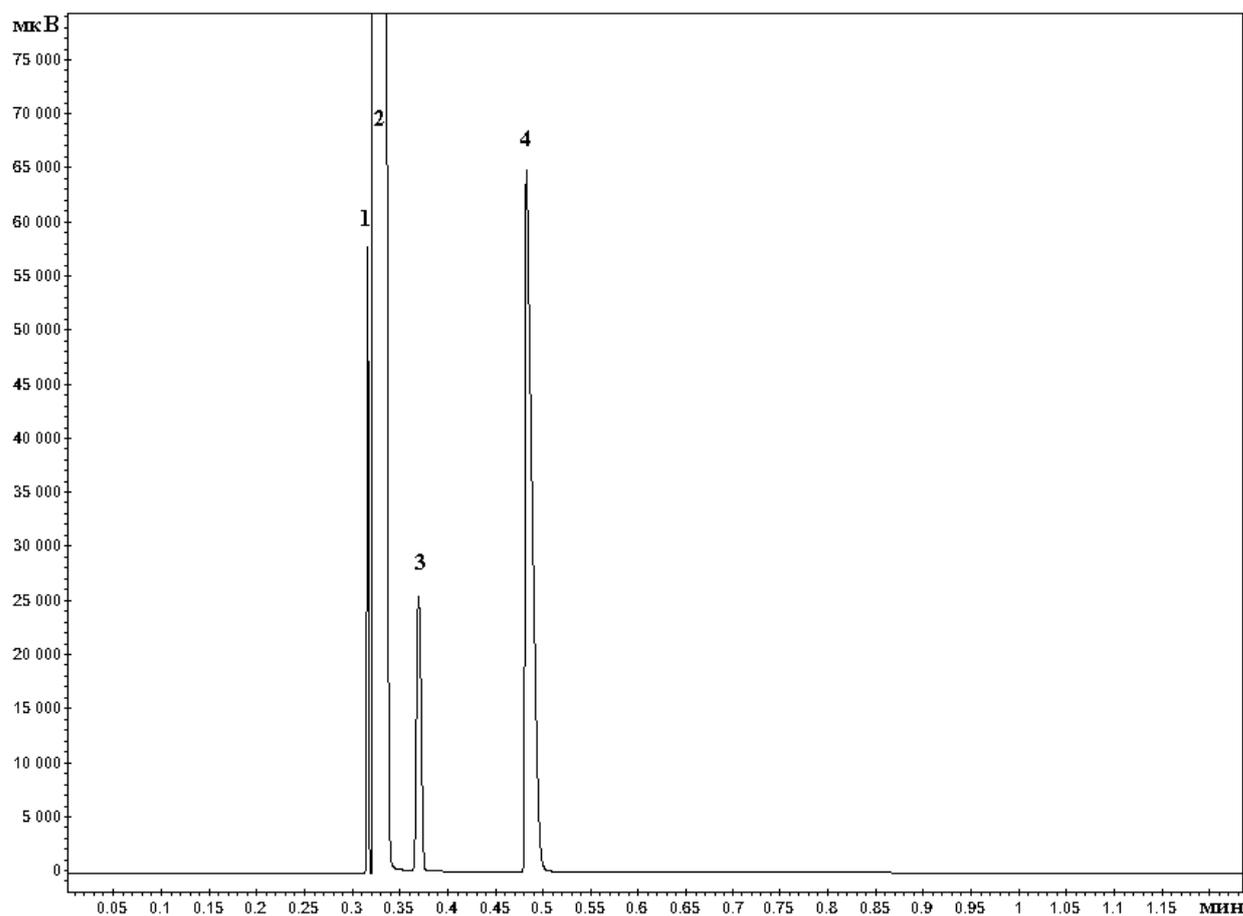
Рассчитывают абсолютное отклонение среднеарифметического двух результатов последовательных измерений молярной доли контролируемого компонента от значения молярной доли, указанного в паспорте качества СО, и удостоверяются, что полученное отклонение не превышает значения неопределенности результата измерений этого компонента, рассчитанной по формулам таблицы 2 для значения молярной доли контролируемого компонента, указанного в паспорте СО.

При неудовлетворительных результатах контроля точности результатов измерений выясняют причины этих отклонений и устраняют их.

Приложение А
(справочное)

Типовая хроматограмма азота, метана, диоксида углерода и этана
в отпарном газе

А.1 Пример типовой хроматограммы азота, метана, диоксида углерода и этана, полученной при анализе отпарного газа, приведен на рисунке А.1.



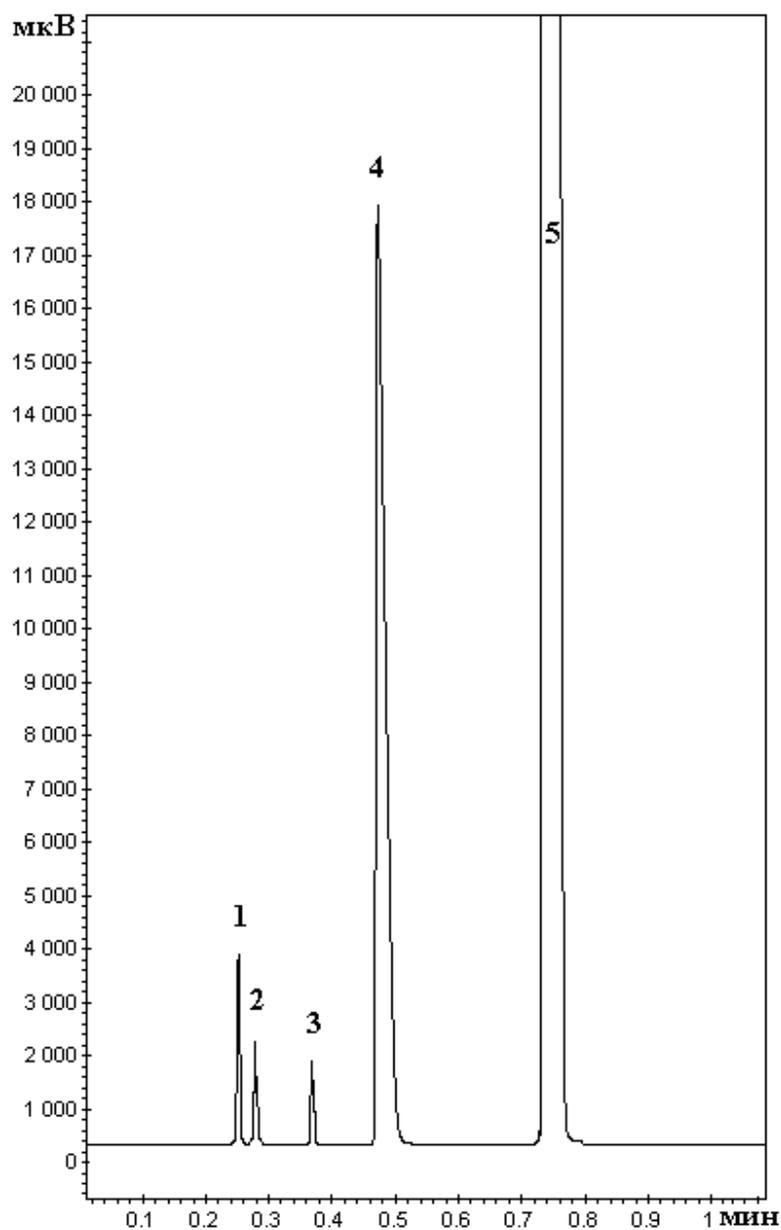
1 – азот + кислород, 2 – метан, 3 – диоксид углерода, 4 – этан

Рисунок А.1 – Типовая хроматограмма азота, метана, диоксида углерода и этана в отпарном газе

Приложение Б
(справочное)

**Типовая хроматограмма гелия, водорода, кислорода, азота и метана
в отпарном газе**

Б.1 Пример типовой хроматограммы гелия, водорода, кислорода, азота и метана, полученной при анализе отпарного газа, приведен на рисунке Б.1.



1 – гелий, 2 – водород, 3 – кислород, 4 – азот, 5 – метан

Рисунок Б.1 – Типовая хроматограмма гелия, водорода, кислорода, азота и метана в отпарном газе

Приложение В

(справочное)

Пример состава модулей и параметры работы газового портативного хроматографа

В.1 Пример состава модулей и параметры работы газового портативного хроматографа 490 Micro GC (Agilent, США) приведены в таблицах В.1 и В.2.

Т а б л и ц а В.1 – Состав модулей портативного хроматографа

Состав модуля хроматографа	Измеряемые компоненты
Модуль 1 содержит инжектор-дозатор; капиллярную колонку Poraplot Q длиной 10 м, внутренним диаметром 0,25 мм, с обратной продувкой на сброс; микро-ДТП	Азот, диоксид углерода и углеводороды C ₁ –C ₂
Модуль 2 содержит инжектор-дозатор; капиллярную колонку Molsieve 5A 10 м, внутренним диаметром 0,32 мм, с обратной продувкой на сброс; микро-ДТП	Гелий, водород, кислород, метан

Т а б л и ц а В.2 – Параметры работы портативного хроматографа при проведении градуировки и анализа

Параметр	Значение
Температурный режим термостата колонок	изотермический
Температура модуля 1; модуля 2, °С	70; 40
Температура инжектора-дозатора, °С	100
Давление газа-носителя на вход модуля 1 (гелий); модуля 2 (аргон), кПа	150; 100
Время продувки дозы инжектора-дозатора, с	30
Время обратной продувки (модуль 1); (модуль 2), с	10; 7
Объем пробы, см ³	От 0,001 до 0,010
Общее время анализа, мин	3

Библиография

- [1] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 29-2013 Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения
- [2] ФНиП ПБ «Правила безопасности в нефтяной и газовой промышленности» (утверждены приказом Ростехнадзора от 12 марта 2013 г. № 101)
- [3] Гигиенические нормативы Министерства здравоохранения РФ ГН 2.2.5.1313–2003 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны
- [4] Санитарные правила и нормы Минздрава России СанПиН 2.1.6.1032–2001 Гигиенические требования к обеспечению качества атмосферного воздуха населенных мест
- [5] Единый тарифно-квалификационный справочник работ и профессий рабочих. Выпуск 6. Разделы «Бурение скважин», «Добыча нефти и газа» (утвержден постановлением Минтруда РФ от 14 ноября 2000 года № 81)
- [6] Единый тарифно-квалификационный справочник работ и профессий рабочих. Выпуск 1. Раздел: «Профессии рабочих, общие для всех отраслей народного хозяйства» (утвержден совместным постановлением Госкомтруда СССР и Секретариата ВЦСПС от 31 января 1985 г. № 31/3-30)

Ключевые слова: отпарной газ, производство, сжиженный природный газ, определение компонентного состава, молярная доля, газохроматографический метод
