

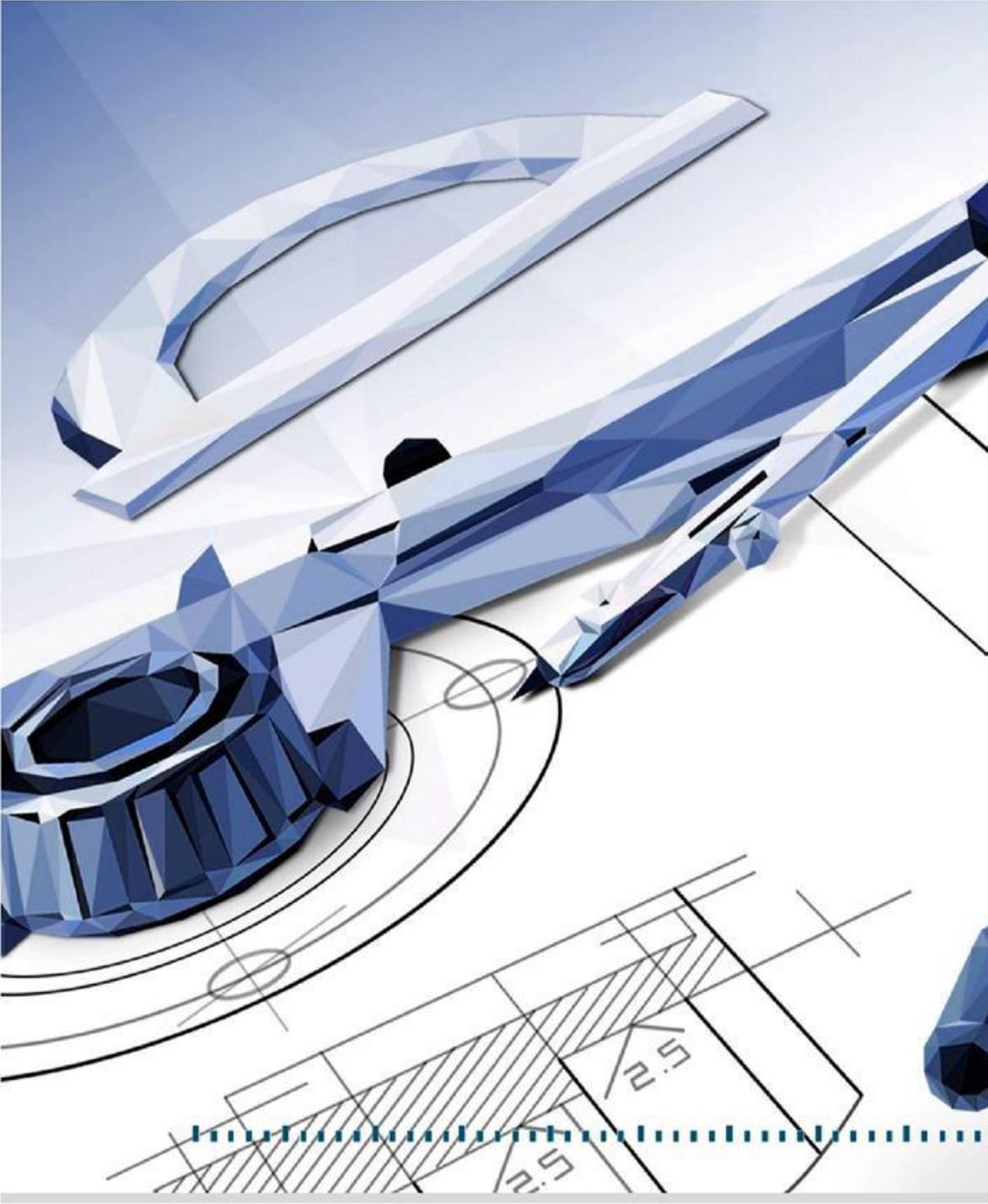


ВНИИМ им. Д.И.Менделеева

Вопросы практической реализации методик и программного обеспечения средств измерений, реализующих требования хроматографических методик определения состава (ГОСТ 31371.7-2020, ГОСТ 34723-2021) и расчета физико-химических свойств (ГОСТ 31369-2021) природного газа

Попова Т.А.

Махачкала 2024



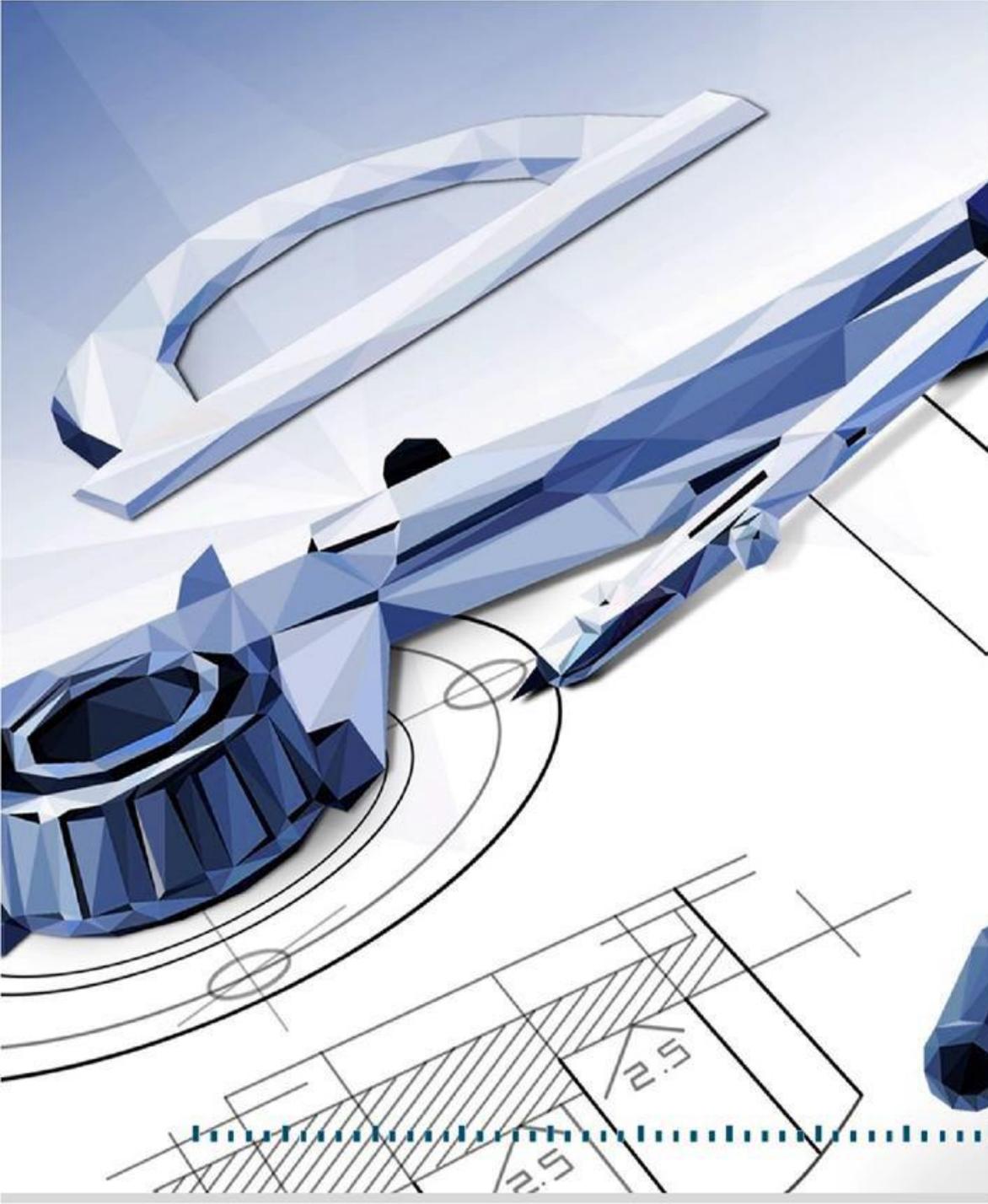
Вопросы практической реализации методик и программного обеспечения средств измерений, реализующих требования хроматографических методик определения состава (ГОСТ 31371.7-2020, ГОСТ 34723-2021) и расчета физико-химических свойств (ГОСТ 31369-2021) природного газа

ГОСТ 31371.7-2020 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика измерений молярной доли компонентов»

ГОСТ 31369-2021 «Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава»

ГОСТ 34723-2021 «Газ природный. Определение серосодержащих компонентов методом газовой хроматографии»

Программное обеспечение хроматографов



Вопросы практической реализации методик и программного обеспечения средств измерений, реализующих требования хроматографических методик определения состава (ГОСТ 31371.7-2020, ГОСТ 34723-2021) и расчета физико-химических свойств (ГОСТ 31369-2021) природного газа

ГОСТ 31371.7-2020 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика измерений молярной доли компонентов»

ГОСТ 31369-2021 «Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава»

Внесение поправок

Поправка к ГОСТ 31371.7-2020 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика измерений молярной доли компонентов
 Опубликовано: ИУС № 8, 2024 Применяется с 29.05.2024

Страница 1

**ПОПРАВКА К ГОСТ 31371.7-2020 1)
 ГАЗ ПРИРОДНЫЙ
 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ОЦЕНКОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ
 ЧАСТЬ 7**

Методика измерений молярной доли компонентов

1) Поправка действует только на территории Российской Федерации.

МКС 75.060

Дата введения 2024-05-29

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Пункт 5.4	на потоковых хроматографах.	на потоковых хроматографах*).
сноска - *)		* Для реализации методов А и Б допускается применение специализированных хроматографов, предназначенных согласно описанию типа СИ для выполнения измерений по ГОСТ 31371.7-2008.

Электронный текст документа подготовлен АО "Кодекс" и сверен по: официальное издание ИУС № 8, 2024

Только для России

**ПОПРАВКА К ГОСТ 31371.7-2020
 ГАЗ ПРИРОДНЫЙ
 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ОЦЕНКОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ
 ЧАСТЬ 7**

Методика измерений молярной доли компонентов

МКС 75.060

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Раздел 5. Пункт 5.2.2, первый абзац	тяжелее n-пентана и градуировочного коэффициента,	тяжелее n-пентана, определенной методом обратной продувки и градуировочного коэффициента,
первый абзац, второе перечисление	- по C ₆₊ в ГСО-ПГМ при измерении молярной доли тяжелых углеводородов или по C ₆₊ * в ГСО-ПГМ при определении физико-химических показателей ПГ (см. таблицу В.2.2 приложения В).	- по C ₆₊ или по C* ₆₊ в СО-ПГМ (см. таблицу В.2.2 приложения В).
Пункт 5.6	(при необходимости с учетом подраздела 4.2 ГОСТ 31370- 2007)	(при необходимости с учетом рекомендаций по частоте отбора проб ГОСТ 31370)
Раздел 9. Подпункт 9.5.2.4, второй абзац	(приложение Е)	(приложение F)
Раздел 11. Пункт 11.4.1, второй абзац	В этом случае проводят нормализацию полученных при измерениях значений молярной доли компонентов одним из методов, приведенных в ГОСТ 31371.1-2020 (подраздел 6.9).	
Пункт 11.4.3, второе перечисление	- при периодическом контроле удовлетворяющих требованиям 10.7.	- при периодических измерениях удовлетворяющих требованиям 10.6.
Раздел 12. Пункт 12.1, первый абзац, второе перечисление	по 10.7.	по 10.6.
Приложение В. Таблица В 2 1, графа "Диапазон молярной доли компонентов, %" для "n-Гексан"	0,0010-1,0	0,0010-1,5
Таблица В.2.2. сноска - 1) сноска - 2)	молярной доли C* ₆₊ .	молярной доли C ₆₊
	бензола и толуола.	бензола, толуола и др.
	молярной доли C* ₆₊ по n-C ₆ H ₁₂ .	молярной доли C* ₆₊ по n-C ₆ H ₁₄ с использованием метода обратной продувки.

Поправка в ГОСТ 31371.7-2020 для России

- Старая версия
 - Пункт 5.4
 - Без сноски
- Новая версия
 - 5.4 **Введена сноска на территории России:** «Для реализации методов А и Б допускается применение специализированных хроматографов, предназначенных согласно описанию типа СИ для выполнения измерений по ГОСТ 31371.7-2008.

Поправки в ГОСТ 31371.7-2020

• Старая версия

- 5.2.2 Метод Б предназначен для измерений молярной доли азота, кислорода, гелия, водорода, диоксида углерода, углеводородов от C1 до C5 индивидуально, а все углеводороды, более тяжелые, чем н-пентан рассматривают как единый псевдокомпонент C₆₊ и его молярную долю измеряют суммарно с использованием суммарной площади пиков углеводородов тяжелее н-пентана и градуировочного коэффициента, установленного:
- - по н-гексану в ГСО-ИПГ или
- - по C₆₊ в ГСО-ПГМ при измерении молярной доли тяжелых углеводородов или по C_{6+}^* в ГСО-ПГМ при определении физико-химических показателей ПГ (см. таблицу В.2.2 приложения В).

• Новая версия

- 5.2.2 Метод Б предназначен для измерений молярной доли азота, кислорода, гелия, водорода, диоксида углерода, углеводородов от C1 до C5 индивидуально, а все углеводороды, более тяжелые, чем н-пентан, рассматривают как единый псевдокомпонент и его молярную долю измеряют суммарно с использованием суммарной площади пиков углеводородов тяжелее н-пентана, *определенной методом обратной продувки*, и градуировочного коэффициента, установленного:
- - по н-гексану в ГСО-ИПГ или
- - по C₆₊ или по C_{6+}^* в СО-ПГМ (см. таблицу В.2.2 приложения В).

Поправки в ГОСТ 31371.7-2020

- Старая версия

- Раздел 11, пункт 11.4.3, второе перечисление:
- « - при периодическом *контроле* (лабораторные хроматографы) – среднеарифметическое значение из двух последовательно полученных результатов, удовлетворяющих требованиям *10.7.*»

- Новая версия

- Раздел 11, пункт 11.4.3, второе перечисление:
- « - при периодических *измерениях* (лабораторные хроматографы) - среднеарифметическое значение из двух последовательно полученных результатов, удовлетворяющих требованиям *10.6.*»

Поправки в ГОСТ 31371.7-2020

- Старая версия

- Приложение В. Таблица В2.1, графа «Диапазон молярной доли компонентов, %» для "н-Гексан"
- 0,0010-1,0

- Новая версия

- Приложение В. Таблица В2.1, графа «Диапазон молярной доли компонентов, %» для "н-Гексан"
- 0,0010-1,5

Поправки в ГОСТ 31371.7-2020

Таблица В.2.2, сноски 1 и 2

Старая версия	Новая версия
<ul style="list-style-type: none">➤ молярной доли C_{6+}^*➤ бензола и толуола.➤ молярной доли C_{6+}^* по н-С₆H₁₂.	<ul style="list-style-type: none">➤ молярной доли C_{6+}➤ бензола, толуола и др.➤ молярной доли C_{6+}^* по н-С₆H₁₄ с использованием метода обратной продувки.

ГОСТ 31371.7-2020 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика измерений молярной доли компонентов»

Наименование компонента	Метод А		Метод Б		Метод В	
	x), %	U(x), %	x), %	U(x), %	x, %	U(x), %
Метан	40-99,97	- 0,0023·x + 0,29	40-99,97	- 0,0023·x + 0,29	40-99,97	0,006·x
Этан	0,0010-15	0,04·x + 0,00026	0,005-15	0,04·x + 0,0013	0,005-15	0,04·x+0,0010
Пропан	0,0010-6,0	0,06·x + 0,00024	0,005-6,0	0,06·x + 0,0012	0,005-6,0	0,06·x+0,0010
Изобутан	0,0010-4,0	0,06·x + 0,00024	0,005-4,0	0,06·x + 0,0012	0,005-4,0	0,06·x+0,0010
н-Бутан	0,0010-4,0	0,06·x + 0,00024	0,005-4,0	0,06·x + 0,0012	0,005-4,0	0,06·x+0,0010
Изопентан	0,0010-2,0	0,06·x + 0,00024	0,005-2,0	0,06·x + 0,0012	0,005-2,0	0,07·x+0,0009
н-Пентан	0,0010-2,0	0,06·x + 0,00024	0,005-2,0	0,06·x + 0,0012	0,005-2,0	0,07·x+0,0009
Неопентан	0,0010-0,05	0,06·x + 0,00024	0,005-0,05	0,06·x + 0,0012	0,005-0,05	0,10·x+0,0008
Гексаны	0,0010-1,0	0,06·x + 0,00024	-	-	0,005-1,0	0,06·x+0,0010
C ₆₊	-	-	0,005-1,5	0,10·x + 0,001	0,005-1,5	0,15·x+0,0007
Гептаны	0,0010-0,25	0,06·x + 0,00024	-	-	0,005-0,25	0,12·x+0,0007
Октаны	0,0010-0,05	0,08·x + 0,00022	-	-	0,005-0,05	0,14·x+0,0006
Бензол	0,0010-0,05	0,08·x + 0,00022	-	-	0,005-0,05	0,14·x+0,0006
Толуол	0,0010-0,05	0,08·x + 0,00022	-	-	0,005-0,05	0,14·x+0,0006
Диоксид углерода	0,005-10	0,06·x + 0,0012	0,005-10	0,06·x + 0,0012	0,005-0,025	0,18·x+0,0005
					0,025-10	0,07·x+0,0030
Гелий	0,0010-0,5	0,06·x + 0,00024	0,005-0,5	0,06·x + 0,0012	0,005-0,5	0,09·x+0,0008
Водород	0,0010-0,5	0,06·x + 0,00024	0,005-0,5	0,06·x + 0,0012	0,005-0,5	0,09·x+0,0008
Кислород	0,005-2,0	0,06·x + 0,0012	0,005-2,0	0,06·x + 0,0012	От 0,005 до 0,025	0,11·x+0,0009
					Св. 0,025 до 2,0	0,07·x+0,0020
Азот	0,005-15	0,04·x + 0,0013	0,005-15	0,04·x + 0,0013	От 0,005 до 0,025	0,11 x+0,0009
					Св. 0,025 до 15	0,04 x+0,0025
Метанол	0,0010-0,05	0,08·x + 0,00022	0,005-0,05	0,06·x + 0,0012	0,005-0,05	0,12·x+0,0007

Метанол не является компонентом ГГП. Определение содержания метанола проводится только в газопроводах, транспортирование газа по которым предполагает его применение в качестве технологического компонента

ГОСТ31371.7-2020 Подраздел 5.3. Градуировка хроматографов

1. Стандартные образцы, рекомендованные для применения:

- ГСО, СО,

-ГСО-ИПГ, СО-ИПГ, **СО искусственной газовой смеси**

-ГСО-ПГМ с нормированными метрологическими характеристиками, но без указания номеров в реестре ФИФ.

2. ГСО-ПГМ-6, нужна актуализация ГСО (паспортные значения и неопределенность для кислорода, азота и СО₂ начинаются от 0,005%)

3. ГСО-ПГМ-7 и ГСО ПГМ -8, нужна актуализация ПО для РСИ .

3. ГСО-ИПГ-16 (несоответствие приобретаемых ГСО-ИПГ требованиям ГОСТ)

4. **Качество, сроки, давление, дороговизна и т.д.**

Комментарии : 1. СО-ИПГ для анализа метана по разности при входном контроле не проверяются по значению неопределенности метана.

2. Для измерений метана напрямую ГСО-ПГМ и ГСО –ИПГ-16 не подходят по МХ

ГОСТ 31371.7-2020 Подраздел 5.6

5.6 В случае если используемый метод не позволяет проводить измерение молярной доли отдельных компонентов ПГ (гелий, водород, кислород, метанол и др.), информация об их содержании должна быть получена из других источников и учтена при вычислении компонентного состава пробы природного газа. Кроме того, должна быть учтена молярная доля неизмеряемых компонентов, к числу которых **относятся серосодержащие компоненты, водяные пары и др.** Информация о содержании указанных компонентов должна проверяться с периодичностью, установленной для конкретного узла измерений в соответствии с системой качества предприятия (при необходимости с учетом рекомендаций по частоте отбора проб [ГОСТ 31370](#)), но не реже одного раза в квартал, и приниматься в течение установленного периода времени как условно-постоянная.

Примечание - Источником информации о значении и неопределенности молярной доли неизмеряемых компонентов могут быть данные, указанные в паспорте (протоколе) анализа, выданном аккредитованной лабораторией.

Комментарий : 1.Информация о содержании компонента должна учитываться при значениях не менее нижней границы диапазона примененной методики.

ГОСТ 31371.7-2020 Подраздел 5.6

Взаимный пересчет единиц физических величин

ГОСТ 34723-2021 «Газ природный. Определение серосодержащих компонентов методом газовой хроматографии»

ГОСТ Р 53367-2009 «Газ природный. Определение серосодержащих компонентов хроматографическим методом»

ГОСТ Р 8.974-2019 «ГСИ. Газовый анализ. Пересчет данных состава газовых смесей

ГОСТ 34807 -2022 «Газ природный. Методы расчета температуры точки росы по воде и массовой концентрации водяных паров»

Суммарные показатели экологической безопасности «Меркаптановая сера» и «Общая сера» по ГОСТ 22387.2 **не пересчитываются** в содержание индивидуальных ССС, которые должны быть измерены.

Комментарий: Возможность выдачи в паспорте содержания компонента в двух единицах прописывают в акте внедрения методики в соответствии с правилами системы менеджмента качества предприятия.

ГОСТ 31371.7-2020. Обработка и оформление результатов измерений.

Подпункт 11.4.3

- 11.4.3 За результат измерения молярной доли компонентов (кроме метана) принимают значения:
- при непрерывном контроле (поточные хроматографы) – полученные значения по результатам каждого измерения или **среднеарифметическое значение, вычисленное из всех результатов измерений за определенный промежуток времени;**
 - при периодическом контроле (лабораторные хроматографы) – среднеарифметическое значение из двух последовательно полученных результатов, удовлетворяющих требованиям

Вопрос: «Как рассчитывать и какую приписывать неопределенность?».

Комментарий: расчет должен проводиться по соответствующей методике, по-видимому для диспетчерской службы

ГОСТ 31369-2021 «Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава».

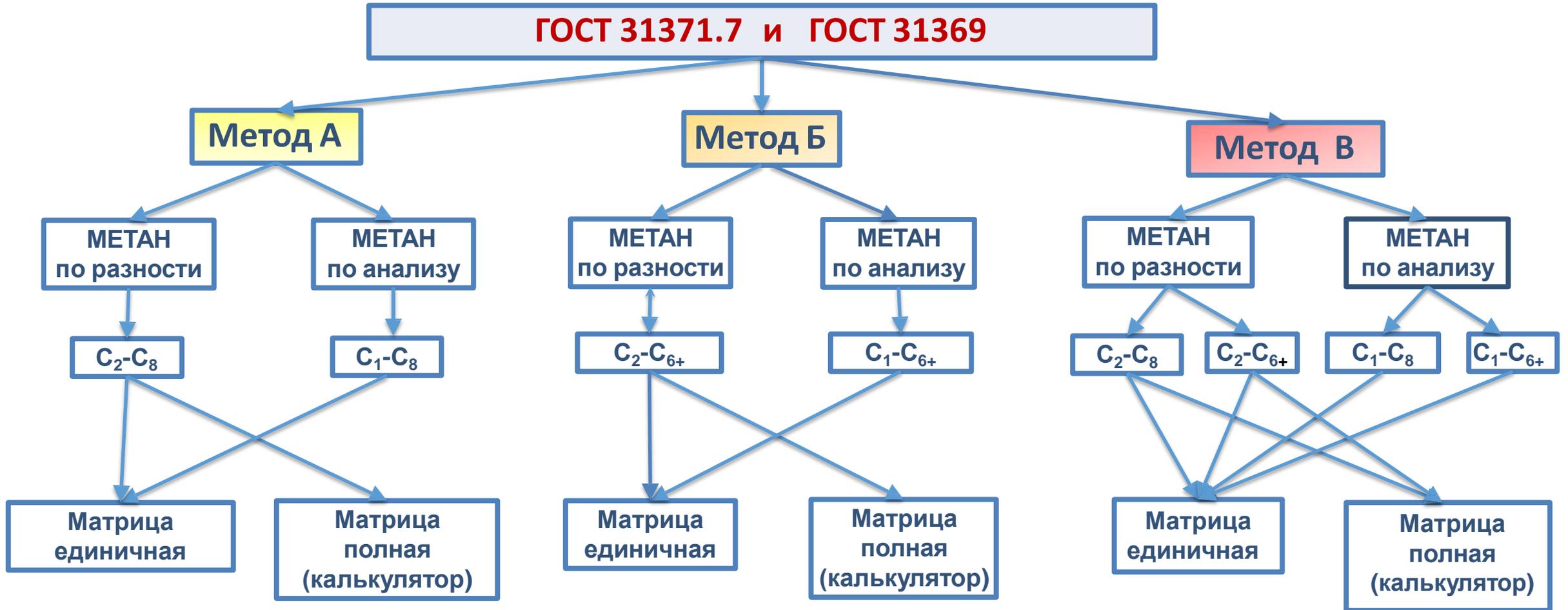
Вопрос: Расчет неопределенности по методике ГОСТ 31369 не укладывается в ритм и возможности производственной лаборатории, не установлены метрологические характеристики.

Ответ: 1. Вся информация о точностных характеристиках расчетных методов от использования различных матриц приведена в стандарте.

2. Для всех методов анализа, изложенных в ГОСТ 31371.7, сертифицировано ПО в соответствии со схемой;

3. Допускается использование собственных программных продуктов (расчет вручную), которые можно закрыть от постороннего вмешательства, или можно использовать общедоступную версию, изложенную в ГОСТ 31369 (ИСО 6976).

Сертификация ПО по ГОСТ 31369

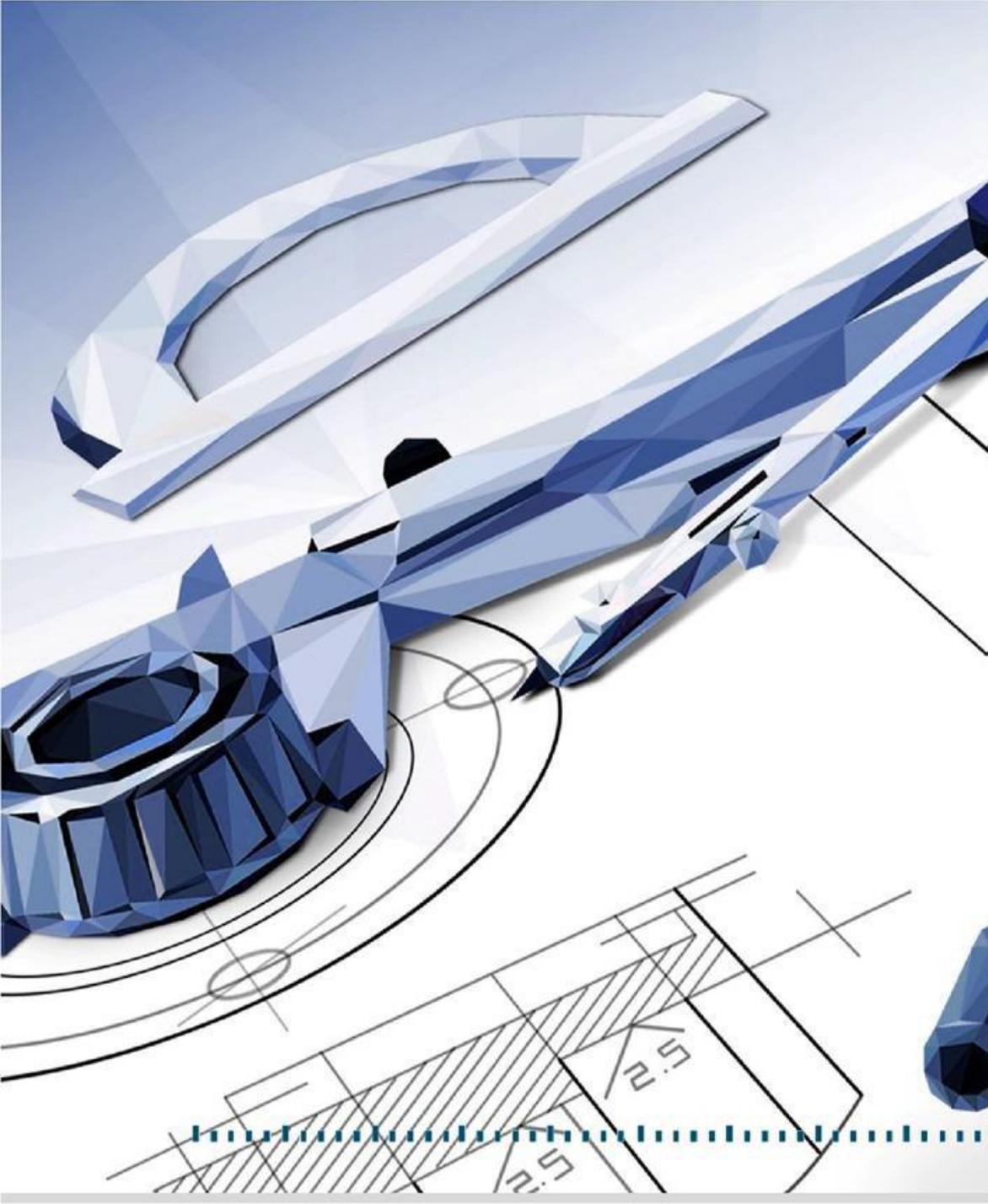


ГОСТ 31369-2021 «Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава».

Вопрос: Сложности с проведением ВЛК по ГОСТ 31369. Разработать ПО проведения рутинного ВЛК для оценки достоверности расчетных значений ФХП. В качестве образца для контроля рекомендован ГСО-ПГМ-6.

Ответ: 1. В паспорте на любой ГСО значения ФХП даны в разделе «Дополнительные сведения» и не имеют никакого подтверждения достоверности. Неопределенности рассчитаны, исходя из неопределенности молярной доли компонентов ГСО, что не соответствует МХ рабочих хроматографов.

2. Следует использовать стандартный образец, в котором обеспечена прослеживаемость к первичным эталонам физических величин (плотность, теплота сгорания, число Воббе).



Вопросы практической реализации методик и программного обеспечения средств измерений, реализующих требования хроматографических методик определения состава (ГОСТ 31371.7-2020, ГОСТ 34723-2021) и расчета физико-химических свойств (ГОСТ 31369-2021) природного газа

II.ГОСТ 34723-2021 «Газ природный. Определение серосодержащих компонентов методом газовой хроматографии»

ГОСТ 34723-2022 «Газ природный. Определение серосодержащих компонентов методом газовой хроматографии»

Настоящий стандарт устанавливает методику измерений массовой концентрации серосодержащих компонентов: сероводорода, тиолов (меркаптанов) C_1 — C_4 и карбонилсульфида хроматографическим методом меркаптановой и общей серы и распространяется на природный газ, подготовленный к транспортированию по магистральным газопроводам, предназначенный для промышленного и коммунально-бытового назначения, компримированный для автомобильного транспорта и регазифицированный сжиженный, **а также на другие углеводородные газы аналогичного компонентного состава.**

ГОСТ 34723-2021 «Газ природный. Определение серосодержащих компонентов методом газовой хроматографии»

Массовая концентрация серосодержащих компонентов (ССС) – нормируемый показатель в ТУ и ТР/046-2018.

ГОСТ 34723-2021 обеспечивает измерение массовой концентрации не только в диапазоне массовой концентрации от 1,0 до 50 мг/м³, но и позволяет оценивать содержание СССР менее 1,0 мг/м³, то есть позволяет контролировать как техническую так и экологическую безопасность.

Основные вопросы к этому стандарту связаны с требованиями:

- ❖ - исключить учет СССР при определении компонентного состава по ГОСТ 31371.7-2021;
- ❖ - исключить учет СССР при вычислении физико-химических свойств (ФХП) природного газа из-за низкого содержания и отсутствия стандартных справочных данных.

Комментарий : 1. ГОСТ 31371.7 и ГОСТ 34723 в области применения имеют распространение «и на другие углеводородные газы аналогичного компонентного состава», поэтому простое исключение СССР из учета не корректно. Вопрос неучета должен решаться на стадии внедрении ГОСТ 31371.7 при условии подтверждения незначимости вклада компонентов для используемого метода анализа (А, Б, или В).

2. Вопрос об учете СССР при вычислении ФХП рассмотрен в рамках ГОСТ 31369-2021

ГОСТ 31369-2021 «Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава».

Вопрос: Для расчета теплоты сгорания, плотности, числа Воббе и т.д. согласно приложения ДА необходимо учитывать в том числе и меркаптаны C1-C4. Но в табличных данных ГОСТ 31369-2021 из меркаптанов приведены данные только для метилмеркаптана и отсутствуют данные для меркаптанов C2-C4.

Ответ:

1. Официальные стандартные справочные данные отсутствуют; ИСО-6974-самый полный перечень данных.

2. Приложение ДА ГОСТ 31369-2021:

При рутинных измерениях на конкретных узлах учета Приложение ДА ГОСТ 31369-2021 допускает не учитывать при вычислении ФХП компоненты, молярная доля которых *не превышает значения 0,005%*, ввиду незначимого их вклада.

Приложение ДА ГОСТ 31369-2021 может быть применено в отношении любых компонентов.

3.

Компонент	Значение молярной доли в ppm при значении массовой концентрации 50 мг/м ³
CH ₃ SH	25
C ₂ H ₅ SH	19,4
C ₃ H ₇ SH	15,8
C ₄ H ₉ SH	13,3
COS	20

ГОСТ 31369-2021 «Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава».

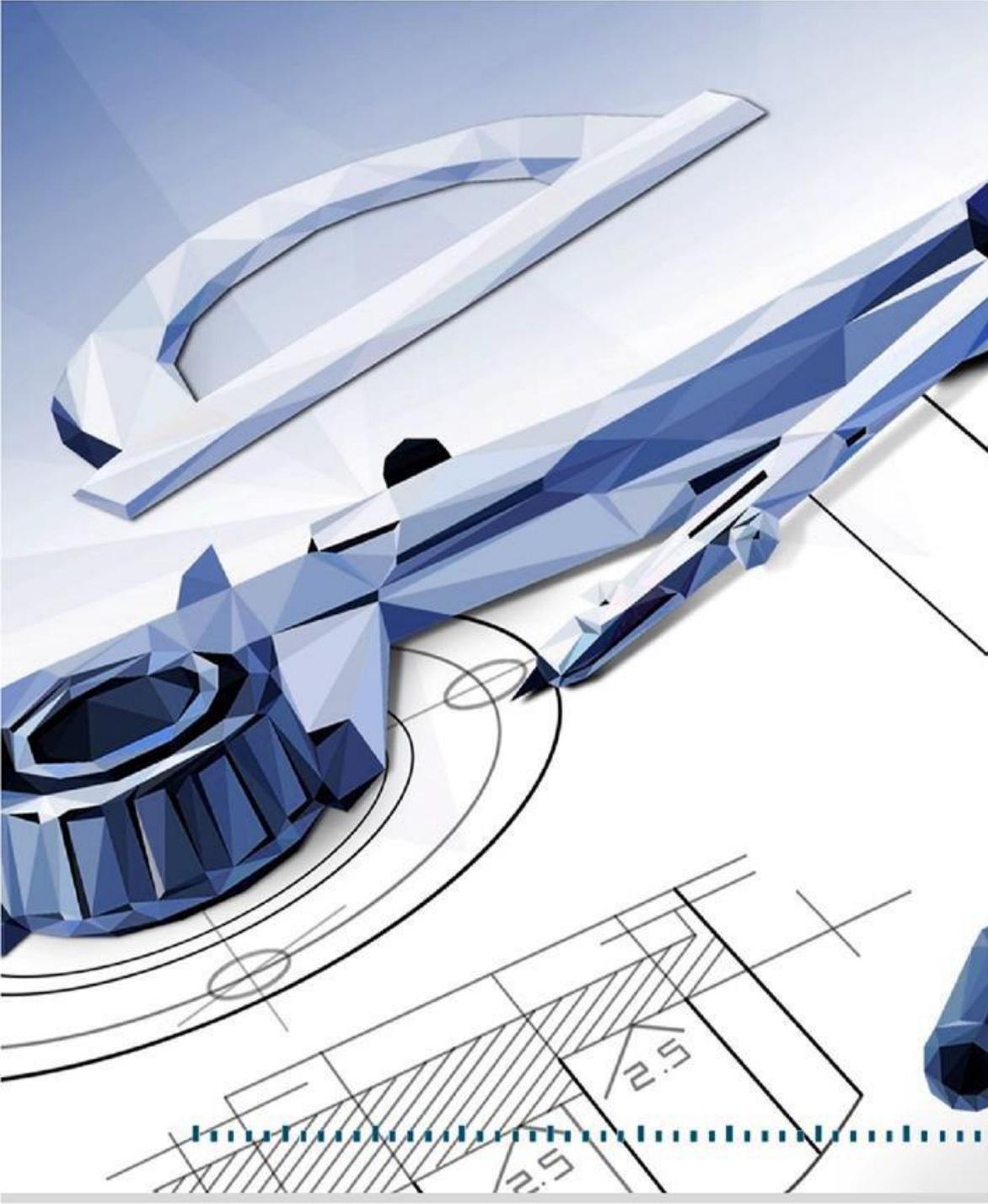
Вопрос: *Добавить табличные данные для меркаптанов C2-C4 или скорректировать перечень учитываемых компонентов.*

Ответ :

1. Для больших значений содержания ССС необходимо проводить расчеты значений удельной теплоты сгорания по известным алгоритмам (по закону Гесса) или проводить экспериментальное измерение на соответствующем эталоне.
2. Расчетный метод предполагает разработку соответствующей нормативно-технической документации.

2CH ₃ CH ₂ SH+9O ₂ -> 4CO ₂ +6H ₂ O+2SO ₂				
Вещество	Фаза	Теплота образования, кДж/моль (БД НИСТ)	Коэффициент уравнения	Теплота реакции, кДж/моль
CO ₂	gas	-393,51	4	3526,316
H ₂ O	gas	-241,826	6	
SO ₂	gas	-296,81	2	
O ₂	gas	0	9	
CH ₃ CH ₂ S	gas	-46,15	2	

Комментарий : До сих пор этот вопрос не ставился на повестку дня.



Вопросы практической реализации методик и программного обеспечения средств измерений, реализующих требования хроматографических методик определения состава (ГОСТ 31371.7-2020, ГОСТ 34723-2021) и расчета физико-химических свойств (ГОСТ 31369-2021) природного газа

III. Программное обеспечение хроматографов

Перечень стандартов, содержащих контролируемые ПО процедуры и алгоритмы

ГОСТ 31371.7-2020 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика измерений молярной доли компонентов»

ГОСТ 34723-2021 «Газ природный. Определение серосодержащих компонентов методом газовой хроматографии»

ГОСТ 31369-2021 «Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава»

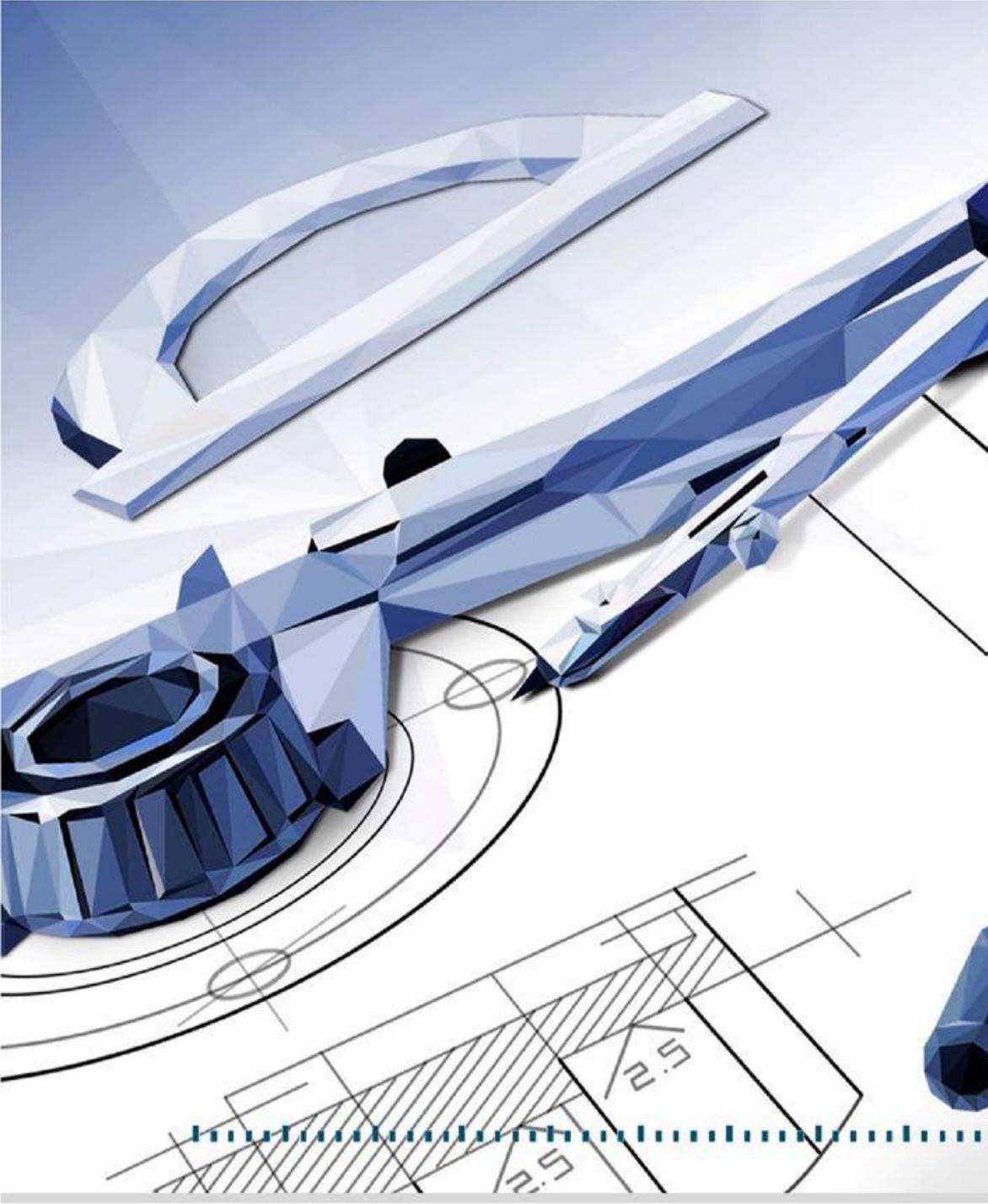
ГОСТ 34704-2020 «Определение метанового числа»

ГОСТ 34807 -2022 «Газ природный. Методы расчета температуры точки росы по воде и массовой концентрации водяных паров»



Спасибо за внимание !





Вопросы практической реализации методик и программного обеспечения средств измерений, реализующих требования хроматографических методик определения состава (ГОСТ 31371.7-2020, ГОСТ 34723-2021) и расчета физико-химических свойств (ГОСТ 31369-2021) природного газа

**ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»
190005, г.Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19**

Научно-исследовательский отдел государственных эталонов в области физико-химических измерений

**Руководитель отдела – Колобова Анна Викторовна
Тел (812) 315-1145,
Факс (812) 315-1517,
e-mail: fhi@b10.vniim.ru**

**Руководитель сектора хроматографических методов аттестации углеводородных смесей,
к.х.н. Попова Татьяна Алексеевна
Тел. (812) 323-96-42,
Факс (812) 315-15-17,
e-mail: popova@b10.vniim.ru**