

---

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

---



НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
СТАНДАРТ  
РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р

---

**ГАЗ ПРИРОДНЫЙ**  
**Определение состава методом газовой хроматографии**  
**с оценкой неопределенности**

**Часть 7 Методика выполнения измерений молярной доли**  
**компонентов**

Издание официальное

*Москва*

Стандартинформ

2007

## Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации – ГОСТ Р 1.0-2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

### Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Открытым акционерным обществом «Газпром» и Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева» (ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 52 «Природный газ»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от " \_\_ " \_\_\_\_\_ 200\_\_ г. № \_\_\_\_\_

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

- ИСО 6974-1:2000 «Газ природный – Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 1. Руководство по проведению анализа» (ISO 6974-1:2000 «Natural gas – Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography. Part 1: Guidelines for tailored analysis»);

- ИСО 6974-2:2001 «Газ природный – Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 2. Характеристики измерительной системы и статистические оценки данных» (ISO 6974-2:2001 «Natural gas – Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography. Part 2: Measuring-system characteristics and statistics for processing of data»);

- 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 C<sub>8</sub> 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 C<sub>8</sub> using two packed columns»);

- ИСО 6974-4:2000 «Газ природный – Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 4. Определение азота, диоксида углерода и углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> и C<sub>6+</sub> в лаборатории и с помощью встроенной измерительной системы с использованием двух колонок» (ISO 6974-4:2000 «Natural gas – Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography. Part 4: Determination of nitrogen, carbon dioxide and C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> and C<sub>6+</sub> hydrocarbons for a laboratory and on-line measuring system using two columns»);

- ИСО 6974-5:2000 «Газ природный – Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 5. Определение азота, диоксида углерода и углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> и C<sub>6+</sub> в лаборатории и при непрерывном контроле процесса с использованием трех колонок» (ISO 6974-5:2000 «Natural gas – Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography. Part 5: Determination of nitrogen, carbon dioxide and C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> and C<sub>6+</sub> hydrocarbons for a laboratory and on-line process application using three columns»);

- 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 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> с использованием трех капиллярных колонок» (ISO 6974-6:2002 «Natural gas – Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography. Part 6: Determination of hydrogen, helium, oxygen, nitrogen, carbon dioxide and C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> hydrocarbons using three capillary columns»)

5      ВЗАМЕН ГОСТ 23781-87 «Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава»

*Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок – в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования – на официальном сайте национального органа Российской Федерации по стандартизации в сети Интернет.*

© Стандартиформ, 2006

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

## Содержание

- 1 Область применения
  - 2 Нормативные ссылки
  - 3 Показатели точности
  - 4 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы
  - 5 Метод определения
  - 6 Требования безопасности
  - 7 Требования к квалификации оператора
  - 8 Условия проведения хроматографического анализа
  - 9 Подготовка к выполнению измерений
  - 10 Выполнение измерений
  - 11 Обработка и оформление результатов измерений
  - 12 Контроль точности
- Приложение А (обязательное) Требования к метрологическим характеристикам средств градуировки хроматографов, предназначенных для анализа природных газов
- Приложение Б (справочное). Метод А. Конфигурация хроматографической системы измерений молярной (объемной) доли гелия, водорода, кислорода (при содержании более 0,02 % молярной (объемной) доли), азота, диоксида углерода и углеводородов  $C_2 - C_8$
- Приложение В(справочное). Метод А. Конфигурация хроматографической системы измерений молярной (объемной) доли гелия, водорода, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов  $C_2 - C_8$
- Приложение Г(справочное). Метод Б. Конфигурация хроматографической системы измерений молярной (объемной) доли суммарно (кислород + азот), диоксида углерода, углеводородов  $C_2 - C_5$  индивидуально и  $C_{6+высшие}$ .
- Приложение Д (справочное). Метод Б. Конфигурация хроматографической системы измерений молярной (объемной) доли кислорода, азота, диоксида углерода, углеводородов  $C_2 - C_5$  индивидуально и  $C_{6+высшие}$
- Библиография

## Введение

Комплекс национальных стандартов Российской Федерации ГОСТ Р\_ .1 - ГОСТ Р\_ .7 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  $C_8$  с использованием двух насадочных колонок;
- Часть 4. Определение азота, диоксида углерода и углеводородов  $C_1$ - $C_5$  и  $C_{6+}$  в лаборатории и с помощью встроенной измерительной системы с использованием двух колонок;
- Часть 5. Определение азота, диоксида углерода и углеводородов  $C_1$ - $C_5$  и  $C_{6+}$  в лаборатории и при непрерывном контроле процесса с использованием трех колонок;
- Часть 6. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов  $C_1$ - $C_8$  с использованием трех капиллярных колонок;
- Часть 7. Методика выполнения измерений молярной доли компонентов.

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

Части 1-6 являются модифицированными по отношению к соответствующим международным стандартам, приведенным в пункте 4 предисловия к настоящему стандарту.

В первой части приведены термины и определения, принцип метода измерений, установлены требования к методам анализа.

Во второй части приведены определения характеристик систем измерений и статистический подход к обработке данных с целью получения оценки неопределенности измерения.

В частях с третьей по шестую описаны различные методы анализов , которые можно применять только вместе с первой и второй частями.

В настоящей части приведена методика выполнения измерений молярной доли компонентов природного газа, адаптирующая положения международного стандарта ИСО 6974:2000 (части 1-6) «Газ природный – Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности» (ISO 6974:2000 «Natural gas – Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography») с учетом потребностей национальной экономики Российской Федерации и особенностей национальной стандартизации.

# НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

## ГАЗ ПРИРОДНЫЙ Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности Часть 7 Методика выполнения измерений молярной доли компонентов

Natural gas. Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography.

Part 7: Measurement procedure of the mole fraction of components

Дата введения – 200 – –

### 1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методику выполнения измерений (МВИ) молярной (объемной) доли компонентов сухого горючего природного газа (ПГ) газохроматографическим методом в диапазонах, приведенных в таблице 1.

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

Настоящая МВИ может служить основой для проведения коммерческих расчетов за ПГ.

Т а б л и ц а 1 – Диапазоны измерений молярной (объемной) доли компонентов природного газа

Наименование компонента	Диапазон измерений молярной (объемной) доли, %
Метан (СН <sub>4</sub> )	от 75,0 до 99,97
Этан (С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> )	от 0,005 до 15
Пропан (С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub> )	от 0,005 до 6
Изобутан (и-С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub> )	от 0,0020 до 4
Нормальный бутан (н-С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub> )	от 0,0020 до 4
Нео-пентан (нео-С <sub>5</sub> Н <sub>12</sub> )	от 0,0010 до 0,05
Изопентан (и-С <sub>5</sub> Н <sub>12</sub> )	от 0,0010 до 0,5
Нормальный пентан (н-С <sub>5</sub> Н <sub>12</sub> )	от 0,0010 до 0,5
Гексаны (С <sub>6+</sub> , С <sub>6+высшие</sub> )*	от 0,0010 до 0,5
Гептаны (С <sub>7+</sub> , С <sub>7+высшие</sub> )	от 0,0010 до 0,10
Октаны (С <sub>8+</sub> ,)	от 0,0010 до 0,05
Азот (N <sub>2</sub> )	от 0,05 до 10
Кислород (O <sub>2</sub> )	от 0,0030 до 2,0

**Окончание таблицы 1**

Наименование компонента	Диапазон измерений молярной (объемной) доли, %
Углекислый газ (CO <sub>2</sub> )	от 0,005 до 4
Гелий (He)	от 0,0010 до 0,5
Водород (H <sub>2</sub> )	от 0,0010 до 0,5
Суммарное значение молярной доли углеводородов C <sub>6+</sub> высшие не должно превышать 0,7 % Примечание - Приведенные диапазоны ограничены областью, для которой оценена неопределённость, и могут быть уже, чем реализуемые на конкретных хроматографах.	

**2 Нормативные ссылки**

В настоящей рекомендации использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 949-73 Баллоны стальные малого и среднего объема для газов на P ≤ 19,6 МПа (200 кгс/см<sup>2</sup>). Технические условия

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

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

ГОСТ Р 51330.19-99 (МЭК 60079-20-96) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 20. Данные по горючим газам и парам, относящиеся к эксплуатационному оборудованию.

**3 Показатели точности**

3.1 Относительное среднее квадратическое отклонение (ОСКО) результата измерения молярной (объемной) доли метана в условиях повторяемости и воспроизводимости указаны в таблице 2.

Т а б л и ц а 2 – ОСКО результата измерения молярной (объемной) доли метана в условиях повторяемости ( $\sigma_r$ ) и воспроизводимости ( $\sigma_R$ )

Показатель	$\sigma_r$ , %	$\sigma_R$ , %
Молярная (объемная) доля метана $X_{CH_4}$ , %	2,03 - 0,020 · $X_{CH_4}$	4,06 - 0,04 · $X_{CH_4}$
Примечание - Оценки ОСКО повторяемости и воспроизводимости результатов измерений получены при межлабораторных сравнительных испытаниях образца ПГ в 2004 г. с участием 5 лабораторий.		

3.2 Расширенная неопределенность результатов измерений (коэффициент охвата равен 2) молярной (объемной) доли компонентов в анализируемой пробе ПГ  $U(X)$  по настоящей МВИ указана в таблице 3.

Таблица 3 – Значения расширенной неопределенности результатов измерений молярной (объемной) доли компонентов в природном газе

Наименование компонента	$U(X),^*$ Молярная (объемная) доля, %
Метан (CH <sub>4</sub> )	$3,42 - 0,033 \cdot X$
Этан (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	$0,020 \cdot X + 0,0003$
Пропан (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	$0,03 \cdot X + 0,0003$
Изобутан (и-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	$0,06 \cdot X + 0,00004$
Нормальный бутан (н-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	$0,06 \cdot X + 0,00004$
Нео-пентан (нео-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	$0,06 \cdot X + 0,00007$
Изопентан (и-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	$0,06 \cdot X + 0,00004$
Нормальный пентан (н-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	$0,06 \cdot X + 0,00004$
Гексаны (C <sub>6+</sub> , C <sub>6+высшие</sub> )	$0,06 \cdot X + 0,00004$
Гептаны (C <sub>7+</sub> )	$0,06 \cdot X + 0,00006$
Октаны (C <sub>8+</sub> )	$0,08 \cdot X + 0,00004$
Азот (N <sub>2</sub> )	$0,02 \cdot X + 0,0002$
Кислород + аргон (O <sub>2</sub> +Ar)	$0,03 \cdot X + 0,0004$
Углекислый газ (CO <sub>2</sub> )	$0,03 \cdot X + 0,0001$
Гелий (He)	$0,03 \cdot X + 0,0001$
Водород (H <sub>2</sub> )	$0,06 \cdot X + 0,00006$
<p>* Соответствует границе суммарной абсолютной погрешности <math>\pm \delta</math> при доверительной вероятности 0,95.</p> <p><b>Примечание</b> - Обычно природный газ не содержит кислорода и он отсутствует в газовой пробе для поточного прибора. Если кислород присутствует в результате загрязнения пробы воздухом, то он будет измеряться вместе с азотом. Получающееся значение (кислород + азот) будет давать небольшой вклад в погрешность из-за маленькой разности между откликами детектора на кислород и азот. Тем не менее, результат для смеси природный газ/воздух будет обоснованно точным, поскольку ни один из компонентов не вносит вклада в значение теплоты сгорания. Аналогично</p>	



## 4 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

### 4.1 Основные средства измерений и материалы

#### 4.1.1 Хроматографы

##### 4.1.1.1 Общие характеристики

Хроматографы газовые (лабораторные и потоковые) должны иметь свидетельство о внесении в реестр средств измерений Российской Федерации и действующие свидетельства о поверке.

Хроматографы должны быть оснащены:

а) блоком управления хроматографом;

б) хроматографическими колонками (насадочными или капиллярными), изготовленными из инертного по отношению к компонентам природного газа материала и заполненными сорбентом, обеспечивающим удовлетворительное разделение конкретных компонентов пробы газа при условиях проведения анализа.

- твердые адсорбенты: молекулярные сита 5А (СаХ) или 13Х (NaХ), Porapak N, Porapak R, HayeSep N, HayeSep R, полисорбы и др.;

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

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

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

Детекторы должны обеспечивать предел обнаружения компонентов (молярная доля, %):

- по кислороду и диоксиду углерода не более 0,0010,

- по углеводородам не более 0,00005 для ПИД и не более 0,0005 для ДТП,

- по гелию и водороду не более 0,0005;

г) термостатом, обеспечивающим программируемое регулирование скорости подъема температуры и поддержание заданной температуры с погрешностью не более 0,1 °С во всем интервале рабочих температур. Количество термостатов в одном хроматографе может быть более одного;

д) краном-дозатором, обеспечивающим ввод пробы газа; объем петли крана-дозатора для конкретной комплектации хроматографа (комплект детекторов, тип применяемых хроматографических колонок, содержание компонентов пробы газа и прочее) может быть от 0,1 до 5 см<sup>3</sup>; количество кранов-дозаторов может быть более одного. Для потоковых хроматографов обязательным является использование автоматического крана-дозатора, для лабораторных хроматографов – предпочтительным;

е) блоком обработки и хранения хроматографической информации и расчёта физико-химических параметров природного газа (встроенным или внешним);

Допускается применение лабораторных хроматографов, оснащенных краном обратной продувки, обеспечивающим измерение суммарного значения молярной/объемной доли группы тяжелых углеводородов в виде C<sub>6+высшие</sub>.

#### 4.1.2 Средства градуировки

Государственные стандартные образцы состава природного газа.\*

#### 4.2 Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы

##### 4.2.1 Вспомогательное оборудование для лабораторных хроматографов:

- персональный компьютер или аналогоцифровой преобразователь или интегратор;
- пробоотборники переносные или стационарные пробоотборные системы в соответствии с рекомендацией [2];
- вентиль тонкой регулировки расхода газа, например, натекатель Н-12 (**Патент № 23109 от 25.05.02г.**);
- манометр образцовый кл. 0,4, например, типа МО-160-0,6 МПа, по нормативному документу (НД) [3];
- термометр с **диапазоном измерений от 0 °С до 55 °С и ценой деления 0,1 °С по ГОСТ 28498;**
- **барометр-анероид с диапазоном измерений от 79,5 до 106,5 кПа и ценой деления 0,1 кПа по НД [4];**
- **гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 30 % до 90 % и погрешностью, по НД [5];**
- баллон из углеродистой стали марки 150у вместимостью 40 дм<sup>3</sup> по ГОСТ 949;
- редуктор баллонный, например типа БКО-25-2 или БКО-50-2 по ГОСТ 13861;
- **расходомер** (мыльно-пенный с вместимостью бюретки (15 – 25) см<sup>3</sup>, ротаметр или электронный регулятор расхода газа) с погрешностью 1 %;
- гелий газообразный марки А по НД [6];
- аргон газообразный высокой чистоты по НД [7] (в случае проведения измерений молярной (объемной) доли гелия и водорода).

Допускается использование других вспомогательных средств измерений, устройств и материалов аналогичного назначения, технические характеристики которых не уступают указанным.

##### 4.2.2 Вспомогательное оборудование для потоковых хроматографов:

- персональный компьютер;
- программа технического обслуживания хроматографа;
- система непрерывного отбора проб;
- система подготовки проб, обеспечивающая очистку пробы ПГ от механических частиц, капельной жидкости и водяных паров;
- регулятор давления;
- обогреваемая линия подачи проб;
- байпасная линия подачи пробы;
- пробоотборники переносные в соответствии с ГОСТ Р ....(ИСО 10715);
- вентиль тонкой регулировки расхода газа, например, натекатель Н-12 (**Патент № 23109 от 25.05.02г.**);-
- **баллон** из углеродистой стали марки 150у вместимостью 40 дм<sup>3</sup> по ГОСТ 949;
- редуктор баллонный типа **БКО-25-2 или БКО-50-2 по ГОСТ 13861;**
- **расходомер (ротаметр или электронный регулятор расхода газа)** с погрешностью 1 %;
- **термометр с диапазоном измерений от 0 °С до 55 °С и ценой деления 0,1 °С по ГОСТ 28498;**

---

\* Допускается использовать имитатор природного газа в баллоне под давлением - эталонный материал «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева» - регистр.№ 06.01.908 по каталогу [1].

- барометр-анероид с диапазоном измерений от 79,5 до 106,5 кПа, ценой деления 0,1 кПа, по НД [4];

- гелий газообразный марки А по НД [6];

- аргон газообразный высокой чистоты по НД [7] (в случае проведения измерений объемной/молярной доли гелия и водорода).

Допускается использование других вспомогательных средств измерений, устройств и материалов аналогичного назначения, технические характеристики которых не уступают указанным.

## 5 Метод измерений

5.1 Измерения молярной (объемной) доли компонентов в пробе природного газа выполняют газохроматографическим методом, основанном на разделении компонентов в газоадсорбционном и газожидкостном вариантах хроматографии.

5.2 Измерения молярной (объемной) доли компонентов ПГ проводят периодически с применением лабораторных хроматографов или в непрерывном автоматическом режиме с применением потоковых хроматографов.

Для измерений молярной (объемной) доли компонентов природного газа используют один или два лабораторных хроматографа или потоковый хроматограф с одним или несколькими аналитическими блоками.

5.3 Градуировку хроматографов проводят методом абсолютной градуировки с использованием государственных стандартных образцов состава.

5.4 В качестве детектирующих устройств компонентов используют детекторы по теплопроводности (ДТП) и пламенно-ионизационные детекторы (ПИД).

5.5 Для обработки выходной хроматографической информации используют специализированное компьютерное программное обеспечение, которое выполняет функции управления хроматографом, обработки и хранения данных.

5.6. В зависимости от требований к анализу компонентного состава природного газа используют один из следующих методов:

- метод А - метод измерений молярной (объемной) доли гелия, водорода, азота, кислорода, диоксида углерода и углеводородов от  $C_2$  до  $C_8$ ;

- метод Б - метод измерений молярной (объемной) доли азота, кислорода, диоксида углерода и углеводородов от  $C_2$  до  $C_5$  и  $C_{6+}$ высшие.

Метод А позволяет измерить содержание в природном газе всех основных компонентов. Учитывая незначительное содержание гелия и водорода в природном газе, допускается не проводить их определение при рутинных измерениях, а принимать как условно-постоянные на определенный период времени.

Методы А и Б позволяют зафиксировать и измерить содержание попавшего в пробу воздуха в случае точечного отбора проб и лабораторного анализа, что не является обязательным для непрерывного анализа с помощью потоковых хроматографов.

По методу Б все, более тяжёлые, чем н-пентан, углеводороды, рассматриваются как единый «псевдокомпонент»  $C_{6+}$ высшие, который измеряется как один компонент со свойствами н - гексана.

5.7 При использовании любого из методов молярную (объемную) долю метана (в %) рассчитывают как разность между 100 % и суммой молярных (объемных) долей (в %) компонентов природного газа.

5.8 В случае, если используемый метод не позволяет проводить измерение молярной (объемной) доли отдельных компонентов (неизмеряемые компоненты, к числу которых относятся: гелий, водород, серосодержащие компоненты, монооксид углерода, метанол и др.), информация об их содержании должна быть получена из других источников и учтена при расчете молярной (объемной) доли метана. Информация о содержании неизмеряемых компонентов, должна проверяться с установленной (оговоренной в договоре поставки) периодичностью и приниматься в течение установленного периода времени как условно постоянная.

Примечание – Источником информации о содержании неизмеряемых компонентов могут быть: накопленный объем статистических данных о содержании компонентов для анализируемого потока газа, результаты измерений, полученные в аккредитованной лаборатории, и пр.

### 5.9 Отбор проб

5.9.1 Отбор проб газа для анализа проводят в соответствии с [ГОСТ Р 50577-2008](#) ~~рекомендацией организации [2]~~.

5.9.2 Отбор проб газа для периодических анализов осуществляют в двухвентильные баллоны, изготовленные из материалов, инертных по отношению к компонентам природного газа, методом точечного отбора проб или с использованием оборудованных линий подачи газа и систем подготовки пробы непосредственно из газопровода к месту установки лабораторного хроматографа.

Пробу газа в кран-дозатор лабораторного хроматографа подают через фильтр, обеспечивающий очистку газа от механических примесей и паров воды.

5.9.3 Отбор проб газа при непрерывном анализе потоковыми хроматографами осуществляют с помощью специально оборудованного узла отбора газа и линий подачи газа непосредственно из газопровода к месту установки хроматографа. Линия подачи газа от узла отбора газа к хроматографу должна быть оборудована фильтром, обеспечивающим очистку пробы газа от механических частиц, капельной жидкости и паров воды.

## 6 Требования безопасности

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

6.2 По токсикологической характеристике согласно ГОСТ 12.1.007 газы горючие природные относятся к веществам 4 класса опасности (вещества малоопасные), но при концентрациях, снижающих содержание кислорода в атмосфере до (15-16) %, природный газ вызывает удушье. Предельно-допустимая концентрация углеводородов природного газа в воздухе рабочей зоны составляет 300 мг/м<sup>3</sup> в пересчете на углерод по ГОСТ 12.01.005.

6.3 Газы горючие природные относятся к группе веществ, образующих с воздухом взрывоопасные смеси. Концентрационные пределы распространения пламени метана в смеси с воздухом: нижний концентрационный предел распространения пламени – 4,4 %, верхний концентрационный предел распространения пламени – 17 % по ГОСТ Р

51330.19. Максимальное давление взрыва смеси с воздухом, находящейся при абсолютном давлении 101,325 кПа и температуре 20 °С, равно 0,72 МПа (7,2 кгс/см<sup>2</sup> по метану).

6.4 Общие правила по взрыво- и пожарной безопасности, меры предупреждения и средства защиты работающих от воздействия природного газа, требования к их личной гигиене, оборудованию и помещениям регламентированные в межотраслевых правилах [8] и другими Правилами по технике безопасности в газовой промышленности, утверждёнными в установленном порядке.

## 7 Требования к квалификации оператора

7.1 К выполнению измерений и обработке результатов допускаются лица, имеющие высшее или среднее специальное техническое образование, а также разрешение на работы с газами, находящимися в баллонах под давлением, легковоспламеняющимися жидкостями и электроизмерительными приборами, применяемое напряжение в которых не превышает 1000 В.

7.2 Оператор должен владеть техникой газохроматографического анализа, должен знать процедуру обработки результатов хроматографических измерений, знать и выполнять инструкции по эксплуатации применяемого хроматографа.

7.3 Оператор должен знать и выполнять требования данной МВИ.

## 8 Условия проведения хроматографического анализа

8.1 Общие **стандартные** условия выполнения хроматографических измерений

8.1.1 При выполнении хроматографических измерений должны выполняться следующие условия:

- температура окружающего воздуха от 288 до 298 К (от 15 °С до 25 °С);
- относительная влажность окружающего воздуха не выше 80 % при температуре 25 °С;
- атмосферное давления от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля, влияющие на работу аппаратуры, должны отсутствовать;
- содержание агрессивных газов и паров, уровни рентгеновского и гамма-излучения должны быть в пределах санитарных норм по ГОСТ 12.1.005;
- напряжение переменного тока  $220(\pm_{33}^{20})$  В; частота переменного тока (50±1) Гц.

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

8.1.3 Средства измерений применяют в соответствии с требованиями **технической документации по эксплуатации и безопасности их применения.**

8.1.4 Средства измерений (см. раздел 4) применяют только при положительных результатах их поверки, которые подтверждены **соответствующими** действующими свидетельствами о поверке и/или клеймением.

8.1.5 **Соотношение** регистрируемого выходного сигнала (высота пика) **компонента** смеси и сигнала шума нулевой линии в **диапазоне** на участке хроматограммы, соответствующей времени выхода **данного** компонента, должно быть не менее 20.

8.1.6 Для каждого независимо количественно определяемого компонента разрешение двух соседних пиков должно быть не менее 1,5. Разрешение  $R_{AB}$  двух соседних пиков рассчитывают по формуле:

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

где  $\tau_A$  и  $\tau_B$  - времена удерживания компонентов А и В, соответственно, с,

$\lambda_A$  и  $\lambda_B$  - значения ширины пиков А и В в основании, с.

## 8.2 Условия хроматографического разделения компонентов пробы газа

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

Указанные в 5.6 методы анализа могут быть реализованы с помощью различных вариантов условий хроматографического разделения компонентов газа (тип, размер и количество хроматографических колонок, температурный режим и т.д.) и конфигураций лабораторного или потокового хроматографа.

Подробное описание условий хроматографического разделения компонентов пробы газа должно быть приведено в эксплуатационной документации на хроматограф. Документация фирмы-изготовителя на поставляемый хроматограф должна содержать следующую информацию:

- перечень применяемых хроматографических колонок с указанием типа и марки материала колонок и их **геометрические** размеры, например, колонки, изготовленные из нержавеющей стали; silcosteel, длиной 10" (254 мм),  $\varnothing_{нар.} \times \varnothing_{внут}$  1/16"  $\times$  0.04" (1,59 мм  $\times$  1,02 мм);

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

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

- рабочую температуру детектора, в °С;
- рабочую силу тока на ДТГ, в мА;
- рабочую температуру крана-дозатора, в °С;
- тип и требования к качеству газа-носителя;
- расход газа-носителя, в см<sup>3</sup>/мин;

- объем дозы, в см<sup>3</sup>;
- время анализа, в мин;
- протокол по результатам градуировки хроматографа (или хроматографического комплекса) на конкретную аналитическую задачу;
- образцы хроматограмм стандартного образца состава при рекомендуемых условиях проведения анализа.

### 8.2.1 Условия хроматографического разделения компонентов пробы газа. Метод А

Метод А - метод измерений молярной (объемной) доли азота, кислорода, гелия, водорода, диоксида углерода и углеводородов от C<sub>2</sub> до C<sub>8</sub>. Молярная (объемная) доля азота, кислорода, гелия, водорода, диоксида углерода и углеводородов до C<sub>5</sub> измеряется индивидуально для каждого компонента, а молярная (объемная) доля углеводородов тяжелее C<sub>5</sub> измеряется в виде псевдокомпонентов C<sub>6+</sub>, C<sub>7+</sub> и C<sub>8+</sub>.

Метод применяют для анализа газов, содержащих компоненты в диапазонах молярной доли, приведённых в таблице 1 и не содержащих углеводородного конденсата.

Метод А может быть реализован как на лабораторных, так и на потоковых хроматографах.

~~Принимая во внимание, что~~ Поскольку одновременные измерения содержания таких компонентов как кислород, гелий и водород существенно усложняют техническое обеспечение аналитической системы, а элюирование из хроматографической колонки тяжелых углеводородов требует использования режима программирования температуры, этот метод в полном объеме рекомендуется использовать преимущественно как лабораторный.

Метод А может быть использован также в тех случаях, когда один или несколько компонентов в пробе не измеряют. В том случае, когда значение молярной доли неизмеряемого компонента превышает 0,005 %, информация о значении молярной (объемной) доли неизмеряемого компонента должна быть получена из другого источника.

Хроматографическое разделение компонентов пробы газа может быть проведено с использованием насадочных или капиллярных колонок.

#### 8.2.1.1 Хроматографическое разделение компонентов пробы газа с использованием насадочных колонок

а) Измерение молярной (объемной) доли гелия, водорода, кислорода (при содержании более 0,02 % молярной (объемной) доли) и азота

При измерении молярной (объемной) доли гелия, водорода, кислорода (при содержании более 0,02 % молярной (объемной) доли) и азота используют следующие материалы и условия:

- хроматографическая колонка:
 

материал	нержавеющая сталь
внутренний диаметр	0,002 м
наружный диаметр	0,003 м
длина	(2 – 3) м
- адсорбент:
 

тип	молекулярное сито 5А или 13Х
фракция	80/100 меш

- температурный режим термостата колонок	изотермический
- рабочая температура термостата колонок	40 °С;
- рабочая температура детектора	100°С;
- тип газа-носителя	аргон ( $\geq 99,99$ % без примесей кислорода и воды)
- расход газа-носителя	(10 – 15) см <sup>3</sup> /мин;
- тип детектора	ДТП
- объем дозы	(1 – 2) см <sup>3</sup> ;
- время анализа	(5 – 10) мин.

б) Измерение молярной (объемной) доли кислорода (содержание более 0,005 % молярной (объемной) доли) и азота

При измерении молярной (объемной) доли кислорода (содержание более 0,005 % молярной (объемной) доли) и азота используют следующие материалы и условия:

- хроматографическая колонка:	
материал	нержавеющая сталь
внутренний диаметр	0,002 м,
наружный диаметр	0,003 м;
длина	(2 – 3) м;
- адсорбент:	
тип	молекулярное сито 13X или 5A;
фракция	80/100 меш;
- температурный режим термостата колонок	изотермический
- рабочая температура термостата колонок	40 °С;
- рабочая температура детектора	100°С;
- тип газа-носителя	гелий;
- тип детектора	ДТП;
- расход газа-носителя	(10 – 15) см <sup>3</sup> /мин;
- объем дозы	(1 – 2) см <sup>3</sup> ;
- время анализа	(5 – 10) мин.

в) Измерение молярной (объемной) доли углекислого газа и углеводородов C<sub>2</sub> – C<sub>8</sub>

При измерении молярной (объемной) доли углекислого газа и углеводородов используют следующие материалы и условия:

- хроматографическая колонка:	
материал	нержавеющая сталь
внутренний диаметр	0,002 м,
наружный диаметр	0,003 м;
длина	(2 – 3) м
- адсорбент:	
тип	Poropak R или HeXsep R;
фракция	80/100 меш;
- температурный режим термостата колонок	программирование
- начальная рабочая температура термостата колонок	40 °С;
- конечная рабочая температура термостата колонок	240 °С;
- рабочая температура детектора	300°С;



- тип газа-носителя	гелий;
- расход газа-носителя	(10 – 15) см <sup>3</sup> /мин;
- тип детектора	ДТП;
- объем дозы	(1 – 2) см <sup>3</sup> ;
- время анализа	(35 – 45) мин.

г) Для измерений по перечислению а) 8.2.1.1 используют отдельный лабораторный хроматограф или лабораторный хроматограф, имеющий отдельную аналитическую линию для работы с газом–носителем аргоном.

Для измерений по перечислению а) 8.2.1.1 в непрерывном режиме потоковый хроматограф должен иметь дополнительный аналитический блок или должен использоваться комплекс, состоящий из двух потоковых хроматографов.

д) Измерения по перечислениям б) и в) 8.2.1.1 проводят на одном хроматографе в режиме программирования температуры, объединяющим условия обоих анализов. Проба газа подается одновременно на обе хроматографические колонки; для подачи пробы газа используют 10-портовый кран-дозатор.

е) Полученные результаты измерений молярной (объемной) доли объединяют.

В приложении Б, в качестве примера, представлены хроматограммы, получаемые с использованием газохроматографической системы из двух насадочных колонок в одном термостате при конкретных условиях проведения анализа.

ж) Методика разделения компонентов ПГ, описание которой приведено в перечислениях а) – е) 8.2.1.1, является наиболее простой и обычно применяемой на рабочих хроматографах (лабораторных и потоковых).

и) Измерения молярной (объемной) доли углеводородов при их содержании менее 0,1 % молярной доли по перечислению в) 8.2.1.1 можно проводить с использованием детектора ПИД. Детектор ПИД устанавливают на выходе дополнительно устанавливаемой хроматографической колонки с Porapak R (HayeSep R) в этом же или отдельном хроматографе либо применяют последовательное соединение детекторов ДТП и ПИД на выходе из хроматографической колонки с Porapak R ( HayeSep R).

к) Хроматографическое разделение указанных компонентов ПГ может быть обеспечено различными комбинациями условий проведения анализа (хроматографических колонок, схем их соединения и переключения потоков анализируемых газов, температурных режимов и т.д.). Детальное описание реализуемых методик разделения должно быть приведено в документации изготовителя на хроматограф.

8.2.1.2 Хроматографическое разделение компонентов пробы газа с использованием капиллярных колонок

Для определения водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> используют метод с разделением компонентов ПГ на трёх капиллярных колонках. Для разделения диоксида углерода (CO<sub>2</sub>) и этана (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) используют PLOT<sup>1</sup> колонку.

Для разделения постоянных газов: гелия, водорода, кислорода и азота - используют PLOT колонку с молекулярным ситом.

<sup>1</sup> Полая капиллярная колонка со стенками, покрытыми пористым слоем сорбента.

Для разделения углеводородов  $C_3-C_8$  (и более тяжёлых) используют WCOT<sup>2</sup> колонку с неполярной фазой.

Постоянные газы: **гелий, водород, кислород и азот определяют** с помощью детектора ДТП. Углеводороды  $C_2-C_8$  определяют с помощью детектора ДИП.

Детальное описание методик разделения, реализуемых на поставляемом изготовителем хроматографе, должно быть приведено в документации на прибор.

В приложении В, в качестве примера, приведен один из вариантов методики проведения хроматографического разделения компонентов природного газа и полученные хроматограммы при использовании трех капиллярных колонок.

### 8.2.2 Условия хроматографического разделения компонентов пробы газа. Метод Б

Метод Б - метод измерений азота и кислорода (раздельно или суммарно), диоксида углерода и углеводородов от  $C_2$  до  $C_5$  (индивидуально) и  $C_{6+высшие}$

Метод применяют для анализа газов, содержащих компоненты в диапазонах молярной доли, приведённых в таблице 1, и не содержащих углеводородного конденсата.

**При измерениях по** методу Б более тяжёлые углеводороды, чем н-пентан рассматривают как «псевдокомпонент»  $C_{6+высшие}$ , который измеряют как один суммарный пик и градуируют как таковой. Реальный состав  $C_{6+высшие}$  **определяют** с помощью расширенного анализа отдельных  $C_6$  и более тяжёлых углеводородов или исходя из статистических данных.

Метод Б может быть использован также в тех случаях, когда один или несколько компонентов в пробе не измеряют, например, гелий и водород. В этом случае, информация о значении молярной (объемной) доли неизмеряемого компонента должна быть получена из **другого источника** и учтена при обработке данных о составе пробы газа.

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

**П р и м е ч а н и е** - Обычно природный газ не содержит кислорода и он должен отсутствовать в газовой пробе. Кислород, как правило, присутствует в пробе газа в результате загрязнения пробы воздухом, поэтому допускается измерять кислород вместе с азотом. Неопределенность, вносимая измерением суммарного, а не раздельного, значения молярной (объемной) доли (кислород + азот), пренебрежимо мала из-за незначительной разности между откликами детектора на кислород и азот.

Метод Б может быть реализован как на лабораторных, так и на потоковых хроматографах.

В случае суммарного определения азота и кислорода удовлетворительное хроматографическое разделение всех указанных компонентов может быть обеспечено при изотермических условиях проведения **анализа**, поэтому этот метод обычно реализуется на потоковых хроматографах.

#### Принцип **анализа**

<sup>2</sup> Полая капиллярная колонка со стенками, покрытыми жидкой фазой.

**Определение** азота, диоксида углерода и углеводородов от  $C_1$  до  $C_{6+}$ высшие проводят методом газовой хроматографии на трёх колонках с использованием приемов переключения потока газа-носителя и обратной продувки. Три хроматографические колонки соединяют двумя 6-ти портовыми кранами для управления вводом пробы и операциями по обратной продувке (в качестве альтернативы используется один 10-ти портовый кран), и далее проба поступает на вход **детектора по теплопроводности (ДТП)**, который используют для количественного определения компонентов.

### **РИСУНОК**

Проба газа попадает в соединенные между собой хроматографические колонки, разделяющие компоненты по их температурам кипения: углеводороды  $C_6$  и более тяжёлые удерживаются короткой колонкой 1; длинная колонка 2 удерживает углеводороды  $C_3 - C_5$ . Более лёгкие компоненты (азот, метан, диоксид углерода и этан) в неразделённом виде проходят в колонку с полимерной насадкой, пригодной для их разделения. Краном-переключателем автоматически изменяется направление движения газа-носителя. При обратной продувке колонки 1, расположенной как можно ближе к детектору, более тяжёлые углеводороды, чем  $C_{6+}$  (определяемые как рекомбинированный «псевдокомпонент», а не суммированием результатов измерений содержания отдельных компонентов) выходят в первую очередь и количественно определяются как один пик. Затем выходят разделенные на колонке 2 углеводороды  $C_3 - C_5$  и количественно определяются **ДТП**. Наконец, с помощью повторного направления газа-носителя в колонку с полимерной насадкой проводится разделение лёгких компонентов, т.е. азота, диоксида углерода, метана и этана, которые количественно определяются детектором ДТП. Шестипортовый кран или соединяет эту колонку с потоком газа-носителя, или направляет его в обход во время **измерения молярной доли компонентов**  $C_3 - C_5$ .

При необходимости отдельного определения кислорода и азота **устанавливают дополнительную хроматографическую колонку** с молекулярным ситом 5А или 13Х и дополнительный детектор ДТП для регистрации сигналов элюирующихся компонентов.

#### **В общем виде хроматографическое разделение компонентов по методу Б:**

Колонка 1: Удерживает компоненты  $C_{6+}$ , готовые для обратной продувки, в виде одного неразделенного пика. Регистрация пика осуществляется с помощью детектора ДТП 1.

Колонка 2: Разделяет пропан, изобутан, н-бутан, неопентан, изопентан и н-пентан (которые элюируются после того, как  $C_{6+}$  вышел из колонки 1). Регистрация **хроматографических пиков отдельных сигналов** компонентов осуществляется с помощью детектора ДТП 1.

Колонка 3: Удерживает и разделяет азот, метан, диоксид углерода и этан, которые элюируются после того, как н-пентан вышел из колонки 2. Регистрация **хроматографических пиков отдельных сигналов** компонентов осуществляется с помощью детектора ДТП 1.

Колонка 4: Разделяет кислород, азот и метан. Регистрация **хроматографических пиков отдельных сигналов** компонентов осуществляется с помощью детектора ДТП 2.

В приложении Г приведена типичная хроматограмма разделения пробы газа на трех колонках

В приложении Д приведена типичная хроматограмма разделения пробы газа на четырех колонках.

Хроматографическое разделение компонентов пробы газа обычно проводят с использованием насадочных колонок. Можно использовать любую альтернативную комбинацию колонок, которая обеспечит похожие разделения и удовлетворяет требованиям к эффективности. Можно выбрать микронабивные или даже капиллярные колонки с подходящими по размерам системами ввода проб и детекторов, в которых насадки или детали покрытий могут различаться.

Варьирование условий хроматографического разделения (типы колонок, температурные режимы, расходные характеристики и прочее) позволяют обеспечивать анализ пробы до 3 – 5 мин.

## 9 Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

- установку хроматографических колонок (в случае, если монтаж хроматографических колонок не проведен заводом-изготовителем);
- регенерацию хроматографических колонок;
- монтаж и подготовку аппаратуры;
- настройку хроматографа;
- градуировку хроматографа.

### 9.1 Установка хроматографических колонок

Хроматографические колонки входят в комплект хроматографа, поставляемого заводом-изготовителем, и, как правило, устанавливаются на заводе.

Замену хроматографической колонки проводит сервис-инженер или оператор в соответствии с указаниями ~~технической~~, приведенными в эксплуатационной документации на хроматограф.

### 9.2. Регенерация хроматографических колонок

#### 9.2.1 Регенерацию колонок проводят:

- при запуске прибора в эксплуатацию;
- при превышении в процессе эксплуатации значения уровня шумов нулевой линии, определённых при первичной поверке и указанных в паспорте на хроматограф;
- при ухудшении в процессе эксплуатации разделительных характеристик хроматографических колонок;
- при изменении в процессе эксплуатации времён удерживания компонентов более границ временных окон, определённых при первичной настройке хроматографа и установленных в программе сбора и обработки хроматографических данных;

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

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

### 9.3 Монтаж и подготовка аппаратуры

Монтаж электрических и газовых линий и подготовку аппаратуры к измерениям осуществляют согласно требованиям соответствующих разделов эксплуатационных документов завода-изготовителя.

Все линии подачи градуировочного и анализируемого газа должны быть изготовлены из инертных по отношению к компонентам природного газа материалов; предпочтительным является капилляр из нержавеющей стали.

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

#### 9.4 Настройка хроматографа

9.4.1 Настройка хроматографа проводится согласно Инструкции пользователя хроматографа.

9.4.2 Первичную настройку хроматографа проводят на заводе изготовителе. При первичной проверке и сдаче в эксплуатацию пользователю сервис-инженер завода-изготовителя осуществляет проверку настроек и их коррекцию для конкретного состава природного газа.

9.4.3 После ремонта хроматографа или замены хроматографических колонок настройку хроматографа осуществляет сервис-инженер завода-изготовителя или самостоятельно пользователь.

#### 9.5 Градуировка хроматографа

##### 9.5.1 Общие положения

9.5.1.1 Градуировку хроматографа проводят методом абсолютной градуировки, используя стандартные образцы состава природного газа - газовые смеси в баллонах под давлением (см. 4.1.2) (**далее градуировочная смесь**).

9.5.1.2 После подсоединения баллона с градуировочной смесью следует продуть дозу крана-дозатора (положение крана-дозатора «ОТБОР ПРОБЫ») и подводящие линии подачи градуировочного газа. Продувку проводят не менее чем 20-кратным суммарным объемом дозы крана-дозатора и подводящих линий с расходом градуировочной смеси, равным (45 – 50) мл/мин (или в течение не менее трех минут с расходом (20 –25) мл/мин). Измерение расхода градуировочной смеси проводят с помощью расходомера.

С целью отдувки атмосферного воздуха из системы подачи градуировочного газа в потоковый хроматограф рекомендуется при начальной установке баллона с газом, а также после замены баллона с градуировочной смесью на новый провести продувку системы в ручном режиме в течение 5 мин с расходом градуировочной смеси около 100 мл/мин.

Градуировку лабораторного хроматографа проводят вручную или с использованием автоматического крана-дозатора.

~~Градуировочную смесь хроматографируют~~ Регистрируют хроматограммы градуировочной смеси не менее двух раз в начале каждой серии измерений.

Градуировку потокового хроматографа в штатном режиме проводят автоматически в соответствии с программным обеспечением метода анализа. ~~Градуировочную смесь хроматографируют~~ Регистрируют хроматограммы градуировочной смеси не менее двух раз. Градуировку потокового хроматографа проводят один раз в сутки.

9.5.1.3 ~~По результатам хроматографирования градуировочной смеси программным обеспечением~~ После обработки хроматограмм градуировочной смеси производят с помощью программного обеспечения расчет градуировочных коэффициентов

~~автоматически~~ рассчитываются градуировочные коэффициенты для каждого компонента  $K_m^{град}$  и значений относительного среднего квадратического отклонения (ОСКО) градуировочных коэффициентов.

Результат градуировки хроматографа принимается, если значения ОСКО  $K_m^{град}$  не превышают пределов допускаемых значений ( $\sigma_k$ ), рассчитываемых для каждого компонента по формуле:

$$\sigma_k = 0,25 \cdot \sqrt{(U_{c_o})^2 - 2,0 \cdot (U_{c_o}^{град})^2}, \quad (2)$$

где  $U_{c_o}$  – значение относительной приписанной расширенной неопределенности результата измерений по данной МВИ для значения молярной доли компонента, равной его молярной доле в градуировочной смеси, %;

$U_{c_o}^{град}$  – значение относительной расширенной неопределенности значения молярной доли компонента в градуировочной смеси (указано в паспорте), %.

Проверку приемлемости градуировки лабораторного хроматографа проводит оператор.

~~Проверка приемлемости градуировки потокового хроматографа должна проводиться автоматически блоком управления хроматографом.~~

Если по результатам двух измерений не получен результат, удовлетворяющий требованиям норматива ОСКО, проводят дополнительные измерения и рассчитывают ОСКО градуировочного коэффициента по результатам всей серии измерений или по результатам двух последовательно полученных значений.

В случае, если в серии из пяти измерений для лабораторного хроматографа не получено удовлетворяющее нормативу значение ОСКО градуировочного коэффициента, измерения останавливают, выясняют причину нестабильности работы хроматографа и предпринимают мероприятия по ее устранению.

В случае, если в серии из пяти измерений для потокового хроматографа не получено удовлетворяющее нормативу значение градуировочного коэффициента, проводят градуировку в ручном режиме под управлением программного обеспечения согласно указаниям руководства по эксплуатации хроматографа. При ручном режиме градуировки выводят на экран компьютера хроматограммы для контроля правильности установки параметров автоматического интегрирования пиков компонентов.

В случае, если и в ручном режиме градуировки потокового хроматографа не получено удовлетворительное значение ОСКО градуировочного коэффициента, работа хроматографа должна блокироваться (автоматически или оператором). Обслуживающим персоналом должны быть предприняты меры по выявлению и устранению причин нестабильной работы хроматографа.

Свидетельством неудовлетворительного состояния хроматографа являются также:

- постоянное возрастание или убывание  $K_m^{град}$ ;
- отличие текущих значений  $K_m^{град}$  более чем на  $2\sigma_k$  по сравнению с определенным при первичной градуировке хроматографа.

#### Примечания

1 Рекомендуется регистрировать полученные значения ОСКО и  $K_m^{град}$  для пропана, этана и азота на контрольных картах с целью контроля стабильности ~~аналитического~~ **измерений** в течение длительного времени.

2 При подтверждении стабильности рабочих характеристик прибора, может быть принято согласованное решение об изменении периодичности градуировки хроматографа.

## 10 Выполнение измерений

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

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

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

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

К входу в кран-дозатор лабораторного хроматографа подключают пробоотборник с пробой газа.

Проводят продувку (см. 9.5.1.2).

После завершения продувки крана-дозатора поток анализируемого газа перекрывают, закрывая вентиль тонкой регулировки; выжидают 1-2 секунды, необходимые для выравнивания давления газа в дозирующей петле с атмосферным, и переключают кран-дозатор в положение «АНАЛИЗ» для ввода пробы ПГ в хроматографические колонки хроматографа.

На лабораторных хроматографах допускается установка автоматического дозатора газа, осуществляющего дозирование газа из непрерывного потока.

10.4 После завершения хроматограммы программное обеспечение обработки данных автоматически проводит расчет значения молярной (объемной) доли компонента.

Результаты расчета значений молярной (объемной) доли компонентов пробы природного газа архивируются и могут быть по требованию оператора извлечены для просмотра на мониторе компьютера или получены в виде распечаток.

10.5 При режиме непрерывного анализа газа потоковым хроматографом контроль точности результатов измерений не проводится. Выполнение измерений молярной (объемной) доли компонентов проводится согласно заданному алгоритму работы хроматографа в суточных событиях сбора информации в автоматическом режиме.

10.6 При периодическом режиме анализа газа по точечным пробам, отобраным в пробоотборник, контроль точности результатов измерений проводят для каждой пробы.

Проводят дважды измерения молярной (объемной) доли компонентов в пробе.

Проверяют приемлемость полученных результатов измерений. Проверку приемлемости двух последовательных измерений проводят по значению относительного расхождения  $R$ :

$$R = \frac{|X_1 - X_2|}{\bar{X}} \cdot 100, \quad (3)$$

где  $X_1$ ,  $X_2$  и  $\bar{X}$  - полученные значения молярной (объемной) доли компонента при 1-ом и 2-ом измерениях и среднее арифметическое из них, соответственно, %

Результаты считают приемлемыми, если относительное расхождение ( $R$ ) двух полученных значений молярной (объемной) доли не превышает допусковых значений  $\sigma_R$ , рассчитываемых для каждого компонента по формуле:

$$\sigma_R = 1,4 \cdot \sqrt{(U_{c_0})^2 - 2,0 \cdot (U_{c_0}^{град})^2}. \quad (4)$$

При несоответствии полученных результатов измерений молярной (объемной) доли требованиям по сходимости продолжают серию измерений в соответствии с разделом 10. Проверку приемлемости полученных в серии результатов измерений проводят по результатам двух последовательно проведенных измерений.

В случае, если в серии из пяти измерений не получены удовлетворительные результаты, измерения прекращают. Пробу признают нестабильной и бракуют.

## 11 Обработка и оформление результатов измерений

11.1 Первичную обработку результатов хроматографических измерений молярной (объемной) доли компонентов в пробе ПГ осуществляет программное обеспечение хроматографа.

11.2 Отчет программного обеспечения должен содержать следующую информацию:

- молярная доля компонентов, %;
- объемная доля компонентов, %;
- объемная доля метана, %;
- молярная доля метана, %;

11.3 Результат измерения молярной (объемной) доли ( $X$ ) определяемого компонента в пробе ПГ рассчитывается автоматически программным обеспечением после завершения анализа в соответствии с уравнениями:

$$K^{град} = \frac{X_{град}}{A_{град}} \quad X_{ан} = K^{град} \cdot A_{ан}, \quad (5)$$

где  $K^{град}$  - значение градуировочного коэффициента компонента: значение молярной (объемной) доли компонента, отнесенное к значению сигнала детектора, выраженному в единицах счета;

$X_{град}$ ,  $X_{ан}$  - молярная (объемная) доля компонента в градуировочной или анализируемой газовой смеси, соответственно;

$A_{град}$ ,  $A_{ан}$  - значение сигнала детектора (площади пика) компонента градуировочной или анализируемой газовой смеси, соответственно, выраженное в единицах счета.

11.4 Молярная (объемная) доля метана (%) в пробе ПГ рассчитывается автоматически программным обеспечением как разность между 100 % и суммой измеренных молярных (объемных) долей компонентов, выраженных в процентах.



При расчете молярной (объемной) доли метана должно быть учтено содержание измеряемых компонентов и неизмеряемых компонентов, (принимаемых как условно постоянные).

11.5 За результат измерения значения молярной (объемной) доли компонента принимают:

при непрерывном анализе (потокосные хроматографы) - полученное в данный момент единичное значение или среднее арифметическое значение, рассчитанное из всех полученных единичных значений за определенный промежуток времени;

при анализе точечных проб – среднее арифметическое из двух последовательно полученных результатов, удовлетворяющих требованиям 12.1 МВИ.

11.5 Результат измерения молярной (объемной) доли компонента ( $X$ ) в анализируемой пробе ПГ записывают в виде:

$$[X \pm U(X)] \%, \quad (6)$$

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

$U(X)$  для измеренного значения молярной (объемной) доли компонента рассчитывают **по формуле таблицы 2** настоящей МВИ.

Значение относительной расширенной неопределенности результата определения молярной (объемной) доли  $U^0(X)$  компонента пробы ПГ рассчитывают по уравнению:

$$U^0(X) = \frac{U(X)}{X} \cdot 100 \quad (7)$$

11.6 Результат определения молярной (объемной) доли компонента округляют до значащей цифры.

**Округление до значащей цифры проводят следующим образом.**

**Сначала проводят округление рассчитанного значения расширенной неопределенности  $U(X)$  до значащей цифры, для этого при этом сохраняют:**

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

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

**Допускается проводить округление результата согласно утвержденным Правилам предприятия пользователя (например, значения молярных (объемных) долей всех компонентов представляются с точностью до 0,001 %).**

## 12 Контроль точности

Контроль точности по данной МВИ включает в себя:

- проверку приемлемости определения градуировочного коэффициента;
- проверку приемлемости результата измерения объемной доли компонента в пробе

ПГ;

- контроль **повторяемости** результатов измерений;
- контроль воспроизводимости результатов измерений.

12.1 Проверка приемлемости определения градуировочного коэффициента

Процедура проведения данного вида контроля и нормативы точности изложены в 9.5.

12.2 Проверка приемлемости результата измерения объемной доли компонента в пробе ПГ

Процедура проведения данного вида контроля и нормативы точности изложены в 10.6.

12.3 Контроль **повторяемости** результатов измерений

Контроль повторяемости результатов измерений по настоящей МВИ проводят в случаях:

- после ремонта хроматографа;
- после замены одной или более хроматографических колонок;
- после изменения параметров настройки хроматографа;
- после изменения параметров автоматического **интегрирования**;
- возникновения сомнений в правильности работы хроматографа.

**Данный** вид контроля проводят для лабораторных и потоковых хроматографов по контрольной пробе (точечная проба магистрального природного газа или стандартный образец состава ПГ в баллоне под давлением).

**Данный** вид контроля проводят по ~~величине~~ расхождению значений молярной (объемной) доли метана, полученных в результате двух последовательно выполненных измерений состава образца природного газа.

~~Величина~~ расхождения ( $r$ ) должна соответствовать условию:

$$|X_1 - X_2| \leq r^* , \quad (8)$$

где  $r^*$  - **предельно** допускаемое значение расхождения, % молярной (объемной) доли;

$X_1$  и  $X_2$  – значения молярной (объемной) доли метана в образце природного газа, полученные в результате двух последовательных измерений, %.

Контрольную пробу подают в аналитическую линию хроматографа и ~~хроматографируют~~ регистрируют хроматограммы 2 раза, ~~регистрируя~~ вычисляют результаты измерения молярной (объемной) доли метана ( $X^{CH_4}$ )

~~Рассчитывают~~ Вычисляют расхождение двух полученных результатов ( $r$ ) по формуле:

$$r = X_{\max}^{CH_4} - X_{\min}^{CH_4} , \quad (9)$$

где  $X_{\max}^{CH_4}$  и  $X_{\min}^{CH_4}$  – максимальное и минимальное измеренные значения молярной (объемной) доли метана, соответственно.

Результат контроля признают удовлетворительным (при  $P=0,95$ ), если  $r$  не превышает значений, приведенных в таблице 4.

Т а б л и ц а 4 – Пределы повторяемости

Показатель	Предел повторяемости $r^*$ , % молярной доли
Молярная(объемная) доля метана ( $X_{CH_4}$ ), %	$4,5 - 0,044 \cdot X_{CH_4}$

~~Данный вид контроля~~ допускается проводить, используя в качестве пробы для контроля градуировочную газовую смесь. Градуировочную газовую смесь в качестве пробы для контроля применяют как анализируемый образец газа через определенный промежуток времени:

для потоковых хроматографов – не ранее чем через 8 - 10 часов после проведения операции градуировки;

для лабораторных хроматографов – не ранее чем через 4 - 5 часов после проведения операции градуировки.

#### 12.4 Контроль воспроизводимости результатов измерений

**Относительное СКО единичного воспроизводимости** ( $s_R$ , %) из пяти результатов измерений молярной (объемной) доли метана в пробе природного газа не должно превышать значений, рассчитываемых по формуле:

$$\underline{s_R} = 4,06 - 0,04 X_{CH_4}$$

## Приложение А (обязательное)

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

Т а б л и ц а А.1 – Метрологические характеристики средств градуировки

Наименование компонента	Молярная доля компонента, %	Расширенная стандартная неопределенность $\pm\Delta(X)^*$ , не более, % молярной доли
Метан	от 75,0 до 99,97	$1,411 - 0,138 \cdot X$
Этан	от 0,025 до 15	$0,010 \cdot X + 0,0002$
Пропан	от 0,005 до 6	$0,015 \cdot X + 0,0001$
Изобутан	от 0,0020 до 4	$0,05 \cdot X + 0,0001$
Норм.бутан	от 0,0020 до 4	$0,03 \cdot X + 0,0001$
Нео-пентан	от 0,0005 до 0,05	$0,03 \cdot X + 0,00004$
Изопентан	от 0,0010 до 0,5	$0,03 \cdot X + 0,00002$
Норм.пентан	от 0,0010 до 0,5	$0,03 \cdot X + 0,00002$
Гексаны (C <sub>6+</sub> )	от 0,0010 до 0,5	$0,03 \cdot X + 0,00002$
Гептаны (C <sub>7+</sub> )**	от 0,0010 до 0,10	$0,03 \cdot X + 0,00003$
Октаны (C <sub>8+</sub> )**	от 0,0010 до 0,05	$0,04 \cdot X + 0,00002$
Диоксид углерода	от 0,005 до 4,0	$0,015 \cdot X + 0,00007$
Азот	от 0,5 до 10	$0,010 \cdot X + 0,0001$
Кислород**	от 0,0030 до 2,0	$0,015 \cdot X + 0,0002$
Водород**	от 0,0010 до 0,5	$0,03 \cdot X + 0,00003$
Гелий**	от 0,0010 до 0,5	$0,015 \cdot X + 0,00005$

\* - соответствует расширенной неопределенности при коэффициенте охвата не менее 2.  
 \*\* - указанные компоненты допускается не включать в состав градуировочной смеси, если измерения их молярной (объемной) доли не проводится.

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

Т а б л и ц а А.2 – **Допускаемые отклонения от номинального значения молярной доли компонентов в газовых смесях**

Анализируемая проба Значение молярной доли компонента %	Градуировочная газовая смесь Относительное отклонение значений молярной доли компонента в градуировочном газе и в пробе, %
От 0,0010 до 0,10	$\pm 100$
Свыше 0,10 до 1,0	$\pm 50$
Свыше 1,0 до 10	$\pm 10$
Свыше 10 до 15	$\pm 5$

**2** При использовании ~~модели~~ хроматографа с краном обратной продувки и регистрации площадей пиков тяжелых углеводородов в виде суммарного пика  $C_{6+}$  высшие, **компонентный состав градуировочной смеси** должен ограничиваться  $n-C_6H_{14}$ .

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

**3** Для изомеров гексана, гептана и октана градуировочные коэффициенты принимаются равными градуировочным коэффициентам, установленным для углеводорода **нормального строения** с таким же числом углеродных атомов. Допускается градуировочный коэффициент неопентана принимать равным градуировочному коэффициенту, установленному для изопентана.

## Приложение Б

(справочное)

**Метод А. Конфигурация хроматографической системы измерений молярной (объемной) доли гелия, водорода, кислорода (при содержании значения их молярной(объемной) доли более 0,02 % молярной (объемной) доли), азота, диоксида углерода и углеводородов C<sub>2</sub> – C<sub>8</sub>**

Газохроматографическая система состоит из двух насадочных колонок в одном термостате

Т а б л и ц а Б1 – Условия работы хроматографической системы

<b><u>Определение</u></b>	Гелий, водород, кислород	Азот, диоксид углерода, этан и углеводороды до нормального октана
Колонка Насадка	Молекулярное сито 13X	Порapak R
Длина, м	3	3
Внутренний диаметр, мм	2	2
<b><u>Размер</u></b> , меш	80-100	80-100
Металлическая трубка	Нерж. сталь	Нерж. сталь
Газ-носитель	Аргон	Гелий
Расход газа-носителя, см <sup>3</sup> /мин	30	30
Детектор	ДТП	ДТП и ПИД
Устройство ввода		
Объем дозы, см <sup>3</sup>	1	1
Температура крана-дозатора, °С	110	110
Установка температуры		
Начальная температура, °С	40	40
<b><u>Начальное время</u></b> , мин	12	12
Скорость подъема, °С/мин	15	15
Конечная температура, °С	200	200
<b><u>Конечное время</u></b> , мин	30	30

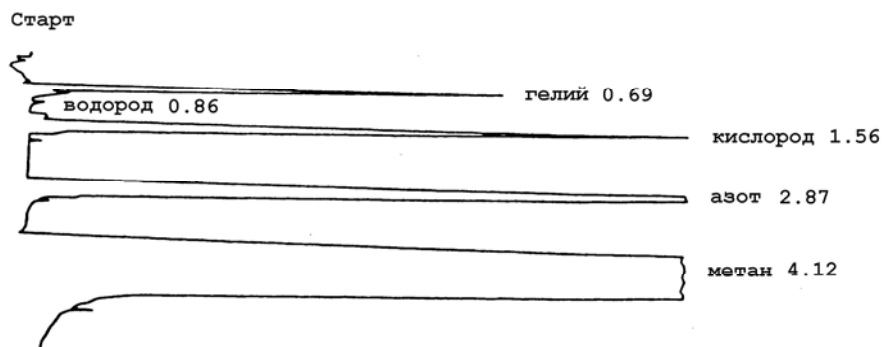


Рисунок Б.1 – Типичная хроматограмма гелия, водорода, кислорода и азота, полученная на колонке с молекулярным ситом 13Х (абсолютное время удерживания указано в минутах) и газом-носителем аргоном. В качестве детектора использовался ДТП.



Рисунок Б.2 – Типичная хроматограмма разделения: суммарно (азот+кислород), диоксида углерода и углеводородов от  $C_2$  до  $C_8$ , полученная на колонке с порпаком R и газом-носителем аргоном. В качестве детектора использовался ДТД.



## Приложение В

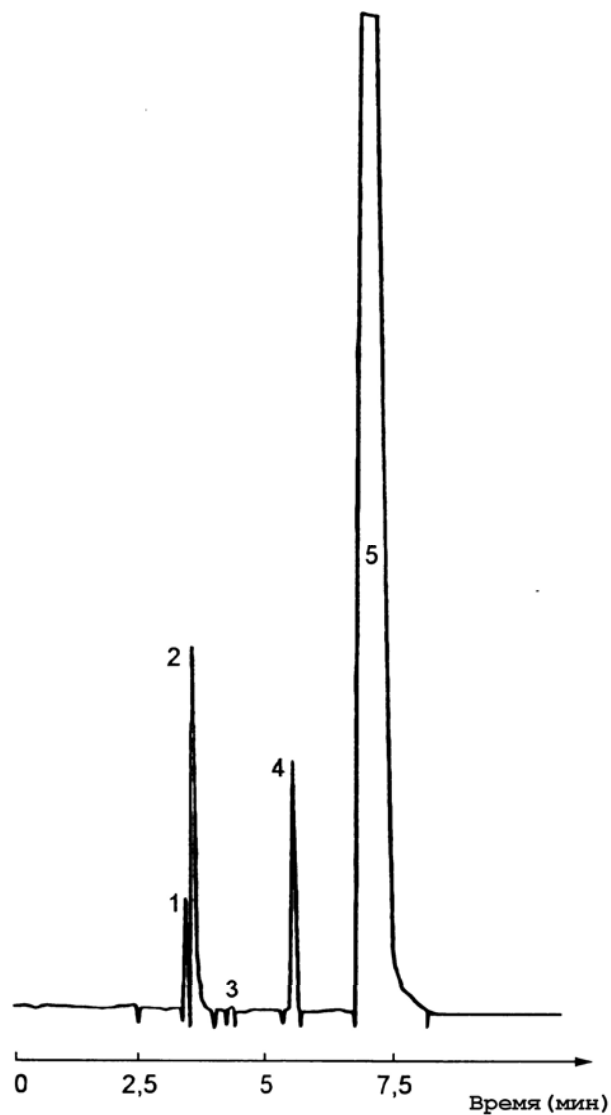
(справочное)

**Метод А. Конфигурация хроматографической системы измерения молярной (объемной) доли гелия, водорода, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов C<sub>2</sub> – C<sub>8</sub>.**

**Хроматографическое разделение компонентов пробы газа с использованием трех капиллярных колонок.**

Т а б л и ц а В1 – Условия работы хроматографической системы

<u>Газовый хроматограф</u>	<u>Прибор 1</u>		<u>Прибор 2</u>
Колонки			
Фаза	PorqPLOT U	Молекулярное сито 5Å	Метилсиликон
Длина, м	25	50	50
Внутренний диаметр, мм	0,53	0,53	0,32
Толщина фазы, мкм	20	50	5
Максимальная температура, °С	190	300	320
Газ-носитель (молярная доля основного компонента, %)	Ar (99,98)	Ar (99,98)	N <sub>2</sub> (99,995)
Расход газа-носителя, см <sup>3</sup> /мин	4	-	-
<u>Программа термостата</u>			
Начальная температура, °С	30		35
<u>Начальное время</u> , мин	31		12
Скорость подъема, °С/мин	12		8
Конечная температура, °С	120		240
<u>Конечное время</u> , мин	10		6
Детекторы			
Тип детектора	ДТП	ПИД	ПИД
Температура, °С	140	240	280
<u>Поток вспомогательного газа</u>	1,5	0	30
<u>К сравнительной ячейке</u>	16	-	-
Объем дозы, см <sup>3</sup>	0,25	-	0,25



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

Рисунок В.1 – Хроматограмма анализа гелия, водорода, кислорода, азота и метана на PLOT колонке с молекулярным ситом и газом-носителем аргоном. В качестве детектора использовался ДТД.

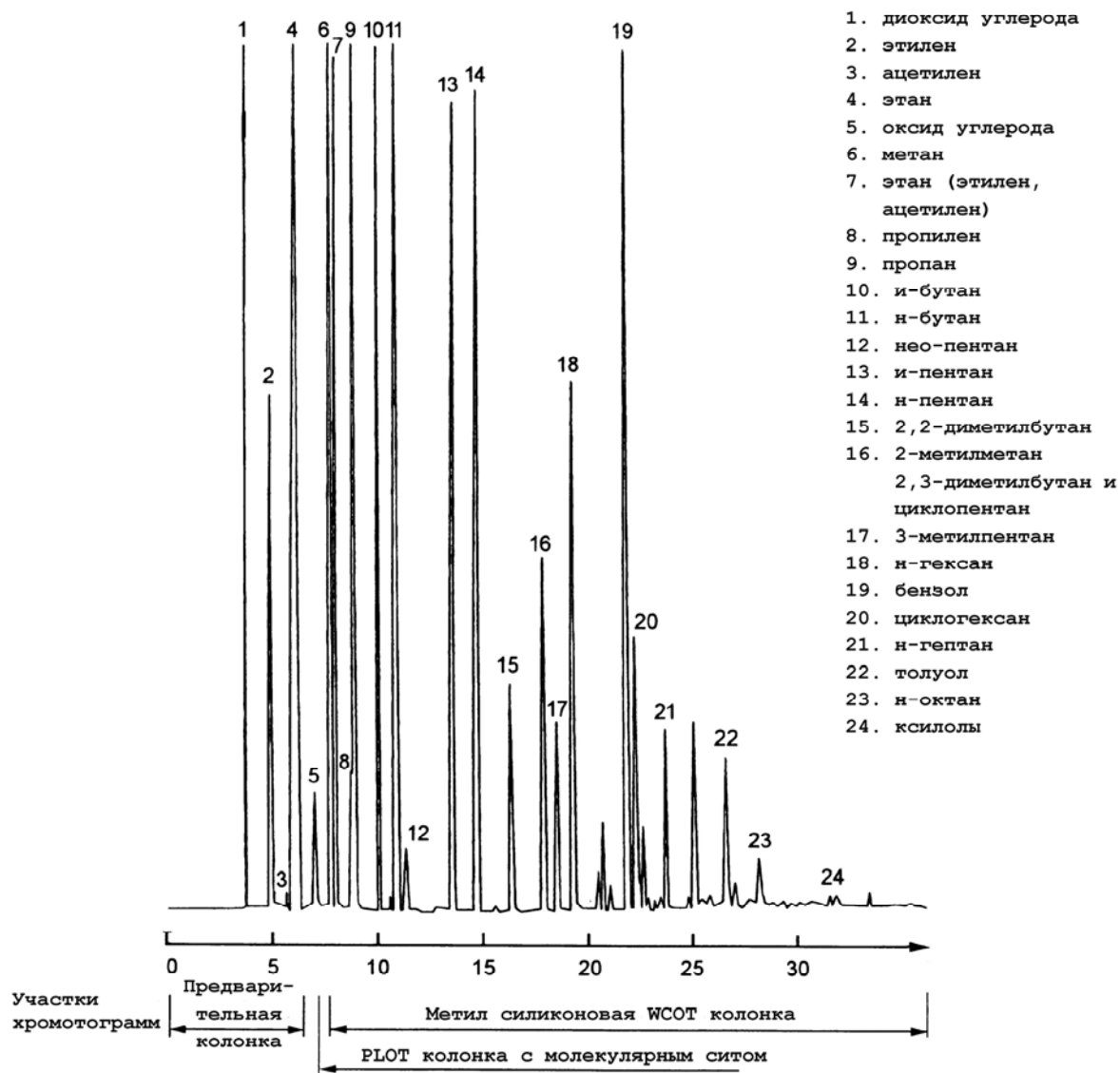


Рисунок В.2 – Суммарная хроматограмма анализа CO<sub>2</sub> и углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> на при совместном использовании колонок PorapLOT U, WCOT колонках и колонке колонки с молекулярным ситом

## Приложение Г

(справочное)

**Метод Б. Конфигурация хроматографической системы измерений молярной (объемной) доли суммарно (кислород + азот), диоксида углерода, углеводородов C<sub>2</sub> – C<sub>5</sub> индивидуально и C<sub>6+</sub>высшие**

Т а б л и ц а Г.1 – Условия работы хроматографической системы

Характеристики колонки	Колонка 1	Колонка 2	Колонка 3
Неподвижная фаза	Силиконовое масло DC-200/500	Силиконовое масло DC-200/500	
<b>Содержание</b> неподвижной фазы, %	28	28	
<b>Носитель</b>	Хромосорб PAW	Хромосорб PAW	-
Адсорбент	-	-	Порапак N
<b>Размер</b> , меш	45/60	45/60	50/80
Длина колонки, м	0,75	5,2	2,4
Внутренний диаметр колонки, мм	2	2	2
Материал	Нержавеющая сталь		
Условия работы газового хроматографа			
Температура термостата, °С	100		
Газ-носитель	Гелий		
Давление, кПа	400 (4 бар)		
Расход газа-носителя, см <sup>3</sup> /мин	28		
Детектор	ДТП		
Температура детектора, °С	100		
Температура крана-дозатора, °С	100		
Объем пробы, см <sup>3</sup>	0,1		

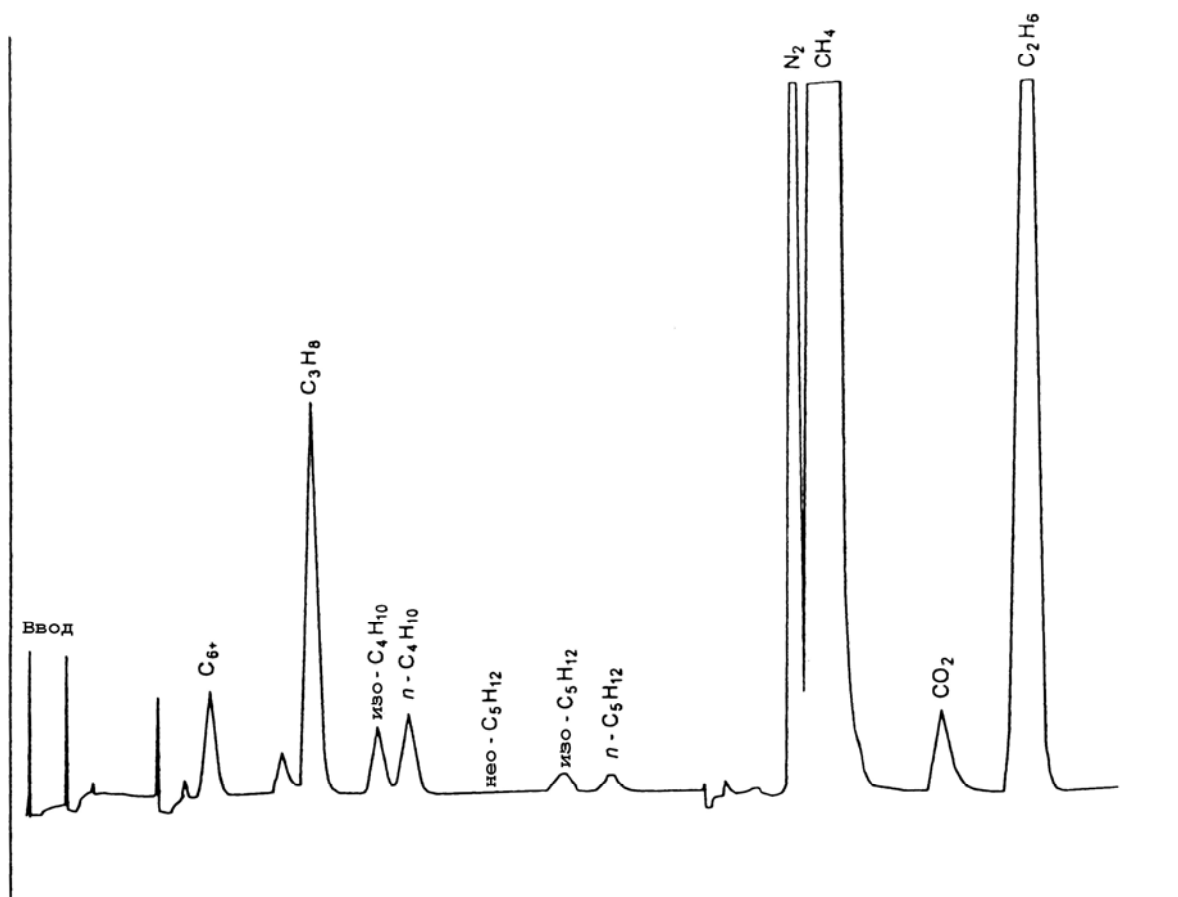


Рисунок Г.1 – Пример типичной суммарной хроматограммы, полученной на трех хроматографических колонках

## Приложение Д

(справочное)

### Метод Б. Конфигурация хроматографической системы измерений молярной (объемной) доли кислорода, азота, диоксида углерода, углеводородов C<sub>2</sub> – C<sub>5</sub> индивидуально и C<sub>6+высшие</sub>

Таблица Д1 - Условия работы хроматографической системы

Характеристики колонки	Колонка 1	Колонка 2	Колонка 3	Колонка 4
Неподвижная фаза	DC-200 <b>(25 %)</b>	DC-200 <b>(25 %)</b>	Porapak N	Молекулярное сито 5А
<b>Носитель</b>	Хромосорб	Хромосорб	-	-
Фракция	50 – 80 меш	50 – 80 меш	50 – 80 меш	50 – 80 меш
Длина, м	0,3	2,0	1,7	2,0
Диаметр, мм	Наружный Ø 4, внутренний Ø			
Материал	Нержавеющая сталь			
Условия работы газового хроматографа				
Температура термостата колонок, °С	70			
Газ-носитель	Гелий			
Расход газа-носителя, см <sup>3</sup> /мин	40			
Температура детектора, °С	100			
Объем пробы, см <sup>3</sup>	1,5			
Время анализа, мин	20 – 25			
Детектор	ДТП			

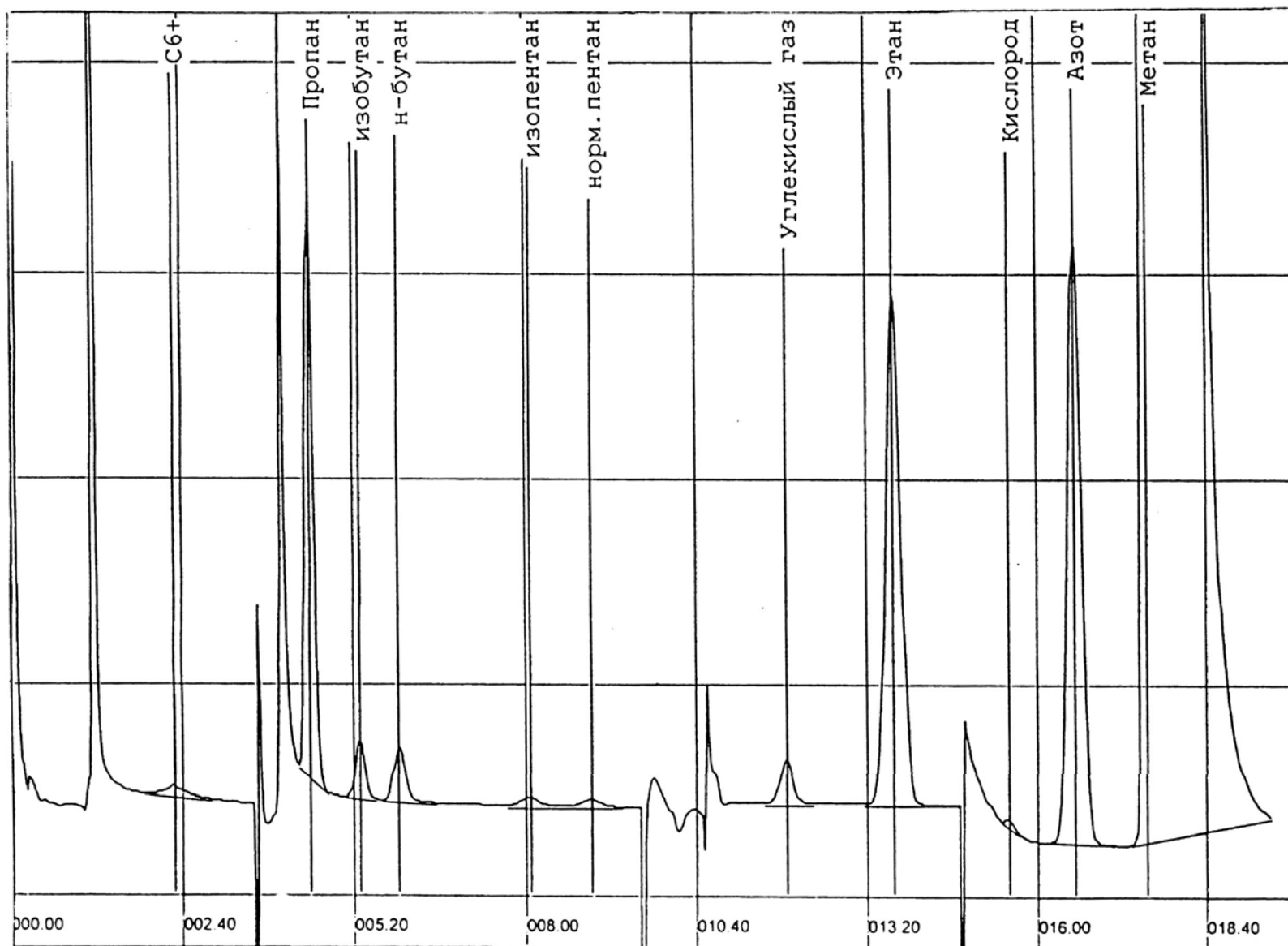


Рисунок Д.1. Пример типичной хроматограммы, полученной на четырех хроматографических колонках

## Библиография

- |                      |   |
|----------------------|---|
| [1] МИ 2590-2006     | Государственная система обеспечения единства измерений. Эталонные материалы. Каталог 2005 – 2006. |
| [2] Р ГАЗПРОМ        | Рекомендация по отбору проб природного газа   |
| [3] ТУ 25-05-1664-74 | Манометры образцовые типа МО-160. Технические условия   |
| [4] ТУ 25-11-1316-76 | Барометр-анероид М-98. Технические условия  |
| [5] ТУ 25-11.1645-84 | Гигрометр психрометрический типа ВИТ-2. Технические условия                                       |
| [6] ТУ 51-940-80     | Гелий газообразный. Технические условия   |
| [7] ТУ 6-21-12-79    | Аргон газообразный высокой чистоты. Технические условия   |
| [8] ПОТ Р М-004-97   | Межотраслевые правила по охране труда при использовании химических веществ                        |