

ОПЫТ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ПРИРОДНОГО ГАЗА ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРОМЫШЛЕННОГО ХРОМАТОГРАФА

УДК 662.767.7

С.А. Буцких, ООО Научно-техническая фирма «БАКС» (Самара, РФ), butskih@bacs.ru

С.В. Прокопов, к.х.н., ООО Научно-техническая фирма «БАКС», proserg87@gmail.com

А.В. Карташев, ООО Научно-техническая фирма «БАКС», prom@bacs.ru

В статье освещены актуальные проблемы анализа компонентного состава природного газа переменного состава. Подробно рассмотрен состав природного газа, способы его добычи и особенности измерения содержания компонентов газа, состав которого меняется в период между последовательными определениями. Приведены результаты испытания хроматографа газового промышленного «МАГ» согласно СТО Газпром 5.67-2016 «Методика измерений молярной доли компонентов и определения физико-химических показателей природного газа для узлов измерений с переменным составом газа». Основное внимание уделено проверке линейности детекторов, входящих в состав хроматографа, приемлемости градуировочной характеристики и оценке расхождения результатов измерения согласно СТО Газпром 5.67-2016 и ГОСТ 31371.7-2008.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: АНАЛИЗ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ПРИРОДНОГО ГАЗА, ПРИРОДНЫЙ ГАЗ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА, ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ.

Газ горючий природный представляет собой смесь газообразных углеводородов различного состава. По способу добычи горючий газ разделяется на природный, добываемый из чисто газовых месторождений, практически не содержащих нефти; попутный газ, растворенный в нефти и добываемый вместе с ней; и газ газоконденсатных месторождений [1].

Основная часть природного газа – метан, его в химической подземной смеси обычно от 70 до 98 %. Состав природного газа (ПГ) значительно отличается в зависимости от месторождения. Природные и попутные газы состоят из алканов, незначительного количества циклических и ароматических углеводородов, небольших количеств азота и аргона, а также следов гелия и водорода. Кроме того, в газах содержатся серово-

дород, меркаптаны и углекислый газ (рис. 1).

Для геологоразведочных, добывающих, транспортирующих и потребляющих ПГ предприятий очень важен точный и оперативный анализ его компонентного состава наряду с измерением общего количества и теплотворной способности. Поскольку стоимость ПГ определяется его калорийностью, от точности определения компонентного состава зависит экономическая эффективность производства и потребления ПГ.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Каким бы ни был состав газа на том или ином месторождении, в магистральный газопровод должна поступать смесь, требования к которой определены СТО Газпром 089-2010 [2]. В них установлены предельные нормы содержания воды, углекислого газа, тяжелых

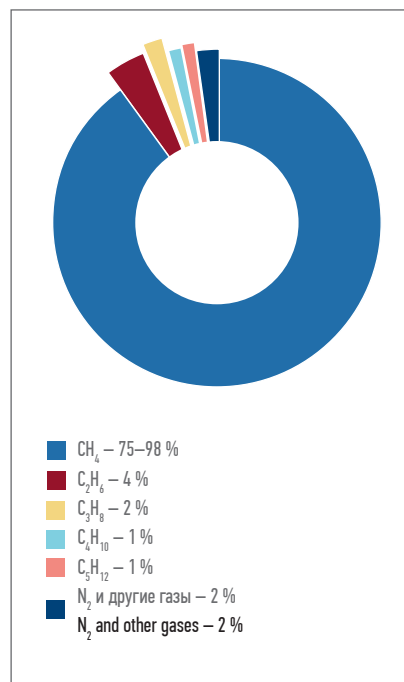


Рис. 1. Типовой состав природного газа
 Fig. 1. Standard composition of natural gas

Таблица 2. Допускаемое относительное отклонение значений молярной доли компонента в градуировочном газе и пробе согласно ГОСТ 31371.7 (нов. ред.)
 Table 2. Acceptable relative deviation of the molar fraction of the component in the calibration gas and sample under GOST 31371.7 (new revision)

Значение молярной доли компонента в анализируемом газе, % Component molar fraction in the analyzed gas, %	Допускаемое отклонение значения молярной доли компонента в градуировочной смеси от его значения в анализируемом газе, % Acceptable deviation of the component molar fraction in the calibration gas mixture from its value in the analyzed gas, %
От 0,0010 до 0,010 включ. From 0.0010 to 0.010 inclusive	От $0,5 \cdot x_i$ до $3 \cdot x_i$ From $0.5 \cdot x_i$ to $3 \cdot x_i$
Св. 0,010 до 1,0 включ. Over 0.010 to 1.0 inclusive	От $0,5 \cdot x_i$ до $2 \cdot x_i$ From $0.5 \cdot x_i$ to $2 \cdot x_i$
Св. 1,0 до 15 включ. Over 1.0 to 15 inclusive	От $0,5 \cdot x_i$ до $1,5 \cdot x_i$ From $0.5 \cdot x_i$ to $1.5 \cdot x_i$
Св. 40 до 75 включ. Over 40 to 75 inclusive	От $0,8 \cdot x_i$ до $1,2 \cdot x_i$ From $0.8 \cdot x_i$ to $1.2 \cdot x_i$
Св. 75 до 90 включ. Over 75 to 90 inclusive	От $0,9 \cdot x_i$ до $1,1 \cdot x_i$ From $0.9 \cdot x_i$ to $1.1 \cdot x_i$
Св. 90 Over 90	От $0,95 \cdot x_i$ до $1,05 \cdot x_i$ From $0.95 \cdot x_i$ to $1.05 \cdot x_i$

Для решения этой проблемы был разработан стандарт СТО Газпром 5.67-2016 [3].

Применение СТО Газпром 5.67-2016 решает задачи:

- обеспечения возможности проведения измерений молярной доли компонентов ПГ переменного состава на узлах измерений газа ПАО «Газпром» с помощью лабора-

торных и потоковых аппаратно-программных хроматографических комплексов с применением градуировочной характеристики, охватывающей весь рабочий диапазон;

- проведения достоверного контроля физико-химических показателей ПГ переменного состава, подготовленного к транспортированию, транспортируемого и поставляемого потребителю.

Для проведения анализа по данному стандарту используются промышленные газовые хроматографы, отвечающие определенным требованиям. К ним относятся: широкий линейный динамический диапазон, высокая точность и воспроизводимость результатов измерения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

В декабре 2018 г. на базе филиала ООО «Газпром трансгаз Москва» «Инженерно-технический центр» испытан промышленный газовый

Таблица 3. Требования к метрологическим характеристикам ГСО-ИПГ, используемым для проверки линейности сигнала детектора
 Table 3. Requirements for metrological parameters of state standard samples – natural gas simulators used to check the detector linearity

Определяемый компонент Analyte	Диапазон молярной доли компонентов, % Component molar fraction range, %	Номинальное значение молярной доли компонента в контрольных точках, % Component rated molar fraction in check points, %				
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Этан Ethane	0,005–15	0,005	0,05	1,0	5	15
Пропан Propane	0,005–6	0,005	0,025	0,10	1,0	6
Изобутан, н-бутан Iso-butane, n-butane	0,005–4	0,005	0,025	0,10	1,0	4
Неопентан Neopentane	0,005–0,05	0,005	0,010	0,015	0,025	0,05
Изопентан, н-пентан Iso-pentane, n-pentane	0,005–2,0	0,005	0,015	0,05	0,5	2,0
Гексаны Hexanes	0,005–1,0	0,005	0,010	0,05	0,10	1,0
Углекислый газ Carbon dioxide	0,005–10	0,005	0,025	0,10	1,0	10
Кислород Oxygen	0,005–2,0	0,005	0,010	0,025	0,10	2,0
Азот Nitrogen	0,005–15	0,005	0,025	0,10	1,0	15
Метан Methane	40–99,97	98	90	80	70	60

УНИКАЛЬНЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ

ПРИБОРЫ И СИСТЕМЫ УЧЕТА «ВЗЛЕТ» РАССЧИТАНЫ НА ДЛИТЕЛЬНУЮ ЭКСПЛУАТАЦИЮ, В ТОМ ЧИСЛЕ И В ТЯЖЕЛЫХ УСЛОВИЯХ. ПРОДУКЦИЯ КОМПАНИИ ИМЕЕТ ШИРОКИЙ СПЕКТР ПРИМЕНЕНИЯ – ОТ ОБЪЕКТОВ ЖИЛИЩНО-КОММУНАЛЬНОГО ХОЗЯЙСТВА И ВОДОКАНАЛОВ ДО НЕФТЕГАЗОВОГО СЕКТОРА И ПРЕДПРИЯТИЙ АТОМНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ, УСПЕШНО КОНКУРИРУЯ С ВЕДУЩИМИ ЕВРОПЕЙСКИМИ ПРОИЗВОДИТЕЛЯМИ.

тов. Важно, чтобы нефтегазовые компании также осознали смысл и необходимость объединения своих требований в общую сертификационную систему и договорились между собой.

– Почему «Взлет» не поставляет расходомеры для магистральных газопроводов высокого давления, особенно сейчас, когда активно реализуется стратегия импортозамещения? Не хотите обострять отношения с конкурентами, уже работающими в данной области?

– Это вопрос производственной политики предприятия. В свое время «Взлет» принял решение не выходить на рынок магистральных газопроводов, но в последние годы мы рассматриваем и активно претворяем в жизнь такую возможность. Наши конструкторы разработали новую модель ультразвукового расходомера для учета газа в трубопроводах диаметром 1420 мм, а также системы контроля выхода так называемых «дымовых газов». Данные приборы имеют особое значение в рамках реализации экологической политики компаний, поскольку снижают риски атмосферного загрязнения.

Наши приборы, разрабатываемые для нефтегазовой отрасли, имеют специальное высокотемпературное и взрывозащитное исполнение, что обеспечивает надежность их работы. Четырехлетний межповерочный интервал и возможность удаленного контроля как в системе SCADA, так и посредством сотовой связи GSM делает приборы ГК «Взлет» удобными и востребованными с точки зрения концепции малолюдных технологий на труднодоступных и климатически сложных объектах.

Следующий, 2020 г. для отечественной метрологии признан «годом ультразвука», и я думаю, что в этот период «Взлет» составит ощутимую конкуренцию поставщикам расходомеров для магистральных газопроводов.

– Насколько полный цикл производства у ГК «Взлет», где находятся производственные площади, насколько они зависят от иностранных материалов и комплектующих?

– Изначально наши производственные мощности находились в Санкт-Петербурге, и сейчас они сконцентрированы в рамках единого комплекса в промышленно-портовой зоне города. Сейчас мы находимся в стадии дальнейшего обновления и расширения производственной площадки – строятся новые производственные здания, переоснащаются цеха, закупается новое оборудование. Штат сотрудников промышленной группы насчитывает 900 чел., в том числе более 100 конструкторов Инженерно-технического центра (ИТЦ), осуществляющего проектирование, разработку и техническое сопровождение производственных процессов.

Производство полного цикла ГК «Взлет» высоко локализовано – от металлообработки до сборки электронных систем. У нас есть собственные пресс-формы для изготовления корпусов оборудования, основной объем компонентов приобретает у российских производителей. Единственное, что мы пока импортируем – микрочипы электронных схем, но их производство, как вы знаете, в настоящее время монополизировано рядом иностранных холдингов. Проекты

импортозамещения в этой области существуют, в частности, производством микрочипов занимается российская компания «Ангстрем», но пока она осуществляет заказы исключительно оборонной промышленности.

– Насколько велик интерес к продукции ГК «Взлет» за рубежом?

– У предприятия много заказчиков в странах СНГ, а также в Турции, Иордании, Индии, Нигерии, на Ближнем Востоке. Особым спросом пользуются наши приборы для систем водоснабжения и ирригации. Учет расхода и потребления в этой области в последнее время приобретает все большую важность.

– Продукцию каких иностранных компаний «Взлет» успешно замещает на нефтегазовом рынке?

– В области расходомерии мы успешно конкурируем с такими производителями, как Endress+Hauser, Emerson и KROHNE. В развитии данного направления ГК возлагает большие надежды на сотрудничество с ПАО «Газпром», поскольку темпы импортозамещения для производителя во многом зависят от порт-

КУЛЬТУРА ПРОИЗВОДСТВА

СОВРЕМЕННЫЙ

ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ

КОМПЛЕКС «ВЗЛЕТ» ОСНАЩЕН

ВЫСОКОТОЧНЫМИ КОНВЕЙЕРНЫМИ

ЛИНИЯМИ, ПОЗВОЛЯЮЩИМИ

ПРИ НЕОБХОДИМОСТИ НАРАСТИТЬ

ОБЪЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА

БЕЗ ПОТЕРИ КАЧЕСТВА.

ИННОВАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ,

СОВРЕМЕННАЯ ЭЛЕМЕНТАРНАЯ БАЗА

И МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ЛАБОРАТОРИИ

ОБЕСПЕЧИВАЮТ ВЫСОКИЙ УРОВЕНЬ

МЕНЕДЖМЕНТА СИСТЕМЫ КАЧЕСТВА

МЕЖДУНАРОДНОГО СТАНДАРТА

ISO 9001.

феля заказов. Государственную поддержку со стороны Минпромторга и других ведомств мы пока не получаем как организация, импортирующая электронные компоненты. Но это, как я уже сказал, вынужденная рыночная ситуация, и проблему нужно решать либо локализацией производства микрочипов для нужд отрасли, либо пересмотром существующих законодательных требований.

– Член Правления ПАО «Газпром» Г.Н. Сухов на недавней пресс-конференции компании отметил, что основной проблемой полной «оцифровки» процессов газификации в России (в частности, внедрения технологий блокчейна) служит отсутствие установки у населения газовых счетчиков с фискальной функцией обратной связи. Прокомментируйте, пожалуйста, ситуацию как представитель компании, выпускающей приборы учета и контроля для жилищно-коммунального хозяйства – насколько названная проблема сейчас технически решается?

– «Взлет» пока не производит системы учета для газификации, но поставляет аналогичные приборы для сетей водо- и теплоснабжения. Производство фискальных счетчиков для электрических, газовых и иных сетей, обеспечивающих передачу, защиту и архивирование точной информации о потреблении и расходе, технической проблемой не является. Проект переоснащения такими счетчиками объектов коммерческого и бытового потребления около года назад рассматривался на государственном уровне, но пока вопрос упирается в многомиллиардные инвестиции. Когда будет принято решение об источниках выделения средств, тогда проблема сдвинется с «мертвой точки».

– Насколько «оцифрована» сегодня сама ГК «Взлет»? Кто создает для вас программное обеспечение, применяется ли цифровое

моделирование на этапах проектирования и производства?

– В масштабе промышленной группы реализована ERP-система, обеспечивающая координацию производственных процессов, проектирования, логистики, кадровых и финансовых потоков. Проектный отдел использует в работе системы 3D-моделирования CAD/CAM и PLM/PDM. Эти инновационные цифровые инструменты позволяют повысить эффективность проектирования и сократить сроки разработки каждого конкретного прибора на этапе перехода от чертежей к трехмерной модели, провести его «цифровые испытания» в предполагаемых для использования средах, оптимизировать форму и конструкцию. В настоящее время наши специалисты работают над объединением процессов проектирования и серийного изготовления приборов общим программным комплексом, позволяющим установить непосредственную связь между 3D-моделированием и числовым программным управлением станков. Эту работу планируется успешно завершить в 2020 г.

Все наши приборы и станки функционируют на основе программного обеспечения собственной разработки. Специалистами ИТЦ также созданы программы «верхнего уровня» для обеспечения диспетчеризации, передачи данных, архивирования, аналитики, сервиса, которые предоставляются заказчикам в комплекте с приборами. Фактически каждый прибор из нашей производственной линейки имеет свой комплекс программного обеспечения, включающий в себя установочный дистрибутив и другие необходимые программы.

– Каковы планы развития ГК «Взлет» на долгосрочную перспективу и следующий, юбилейный год, ознаменованный 30-летием со дня основания?

– Как я уже говорил, мы планируем выход на рынок магистрального транспорта газа и дальнейшую цифровизацию производства,

ИННОВАЦИИ

«ВЗЛЕТ» ПОСТОЯННО ИНВЕСТИРУЕТ В НОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ, НЕПРЕРЫВНО ПОВЫШАЯ ТЕХНИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРЕИМУЩЕСТВА СВОИХ ПРОДУКТОВ И СОЗДАВАЯ ИННОВАЦИОННЫЕ РЕШЕНИЯ. КАК РЕЗУЛЬТАТ – НАЛИЧИЕ БОЛЕЕ 40 УНИКАЛЬНЫХ ЗАПАТЕНТОВАННЫХ РАЗРАБОТОК, КОТОРЫЕ УСПЕШНО ИСПОЛЬЗУЮТСЯ В ПРОДУКЦИИ.

ставящую целью повышение качества и производительности труда. Данный вопрос, о котором говорят сегодня на всех уровнях государственной власти, начиная с Президента РФ В.В. Путина, должен решаться, с одной стороны, путем повышения квалификации специалистов, с другой – роботизацией производства. «Взлет» активно развивает оба этих направления, считая, что инвестиции себя оправдают уже в среднесрочной перспективе в ближайшие два-три года.

Активно совершенствуя модельный ряд продукции, максимально используя в работе потенциал интеллектуальных компетенций и богатый опыт трех десятков лет проектирования, производства, сервиса, ГК «Взлет» своими импортозамещающими решениями стремится усилить энергоэффективность предприятий российского ТЭК, что, в свою очередь, ориентировано на повышение энергонезависимости и энергобезопасности национальной экономики в целом. ■



000 «Управляющая компания Взлет»

198097, РФ, г. Санкт-Петербург,
 ул. Трефолева, д. 2, лит. БМ
 Тел.: 8 (800) 333-88-87
 E-mail: mail@vzljot.ru
 www.vzljot.ru

S.A. Butskikh, Scientific-Technical Firm BACS LLC (Samara, Russian Federation), butskih@bacs.ru
S.V. Prokopov, PhD in Chemistry, Scientific-Technical Firm BACS LLC, proserg87@gmail.com
A.V. Kartashev, Scientific-Technical Firm BACS LLC, prom@bacs.ru

Methodology for identifying the composition of natural gas with variable content using the process chromatograph

This paper highlights the current problems of analyzing the composition of natural gas of variable composition. The authors consider in depth the composition of natural gas, methods of its production and the peculiarities of measuring the content of gas components, the composition of which varies in the period between consecutive measurements. The results of testing MAG process gas chromatograph "MAG" according to STO Gazprom 5.67–2016 Methodology for Measuring the Molar Fraction of Components and Determining the Physical-Chemical Parameters of Natural Gas for Measuring Units with Variable Gas Composition are observed. The main attention is paid to checking the linearity of the detectors that make up the chromatograph, checking the acceptability of the calibration characteristics and assessing the variance of the measurement results according to STO Gazprom 5.67–2016 and GOST 31371.7–2008.

KEYWORDS: NATURAL GAS COMPOSITION ANALYSIS, NATURAL GAS OF VARIABLE COMPOSITION, SOFTWARE OF THE CHROMATOGRAPHIC SYSTEM.

углеводородов, сероводорода, кислорода и требования по теплоте сгорания.

Для непрерывного контроля качества и количества транспортируемого по трубопроводу ПГ используются коммерческие узлы учета газа, в которых, как правило, непрерывно измеряется расход, давление и температура газа, а также его компонентный состав. Анализ состава газа может проводиться с различными временными интервалами. На практике состав ПГ (смеси газов с нескольких месторождений) в трубопроводе может изменяться постоянно.

С точки зрения анализа компонентного состава ПГ, содержание компонентов в котором изменяется за период между последовательными измерениями более чем на допустимое относительное отклонение значений молярной доли компонента в градуировочном газе и пробе, нормированное для методик измерений с использованием метода абсолютной градуировки «в точке», называется ПГ переменного состава [3].

Основные стандарты для проведения анализа ПГ: ГОСТ 31371.7–2008 [4], ГОСТ 31369–2008 [5], ГОСТ 31370–2008 [6], Методика выполнения измерений (МВИ) компонентного состава попутного

нефтяного газа методом газовой хроматографии (для конкретного средства измерения), МВИ молярной доли компонентов природного газа переменного состава (для конкретного средства измерения).

Важно, чтобы при проведении градуировки разность между значениями молярной доли компонентов в градуировочной смеси и в анализируемом газе не превышала допустимых величин.

Действующие в настоящее время требования к градуировочной смеси в соответствии с ГОСТ 31371.6–2008 [7] приведены в табл. 1.

В новой редакции ГОСТ 31371.7–2008 [4], которая в настоящее время обсуждается, требования к допустимым отклонениям были несколько смягчены, но по-прежнему остались довольно жесткими (см. табл. 2).

Проблема при анализе ПГ переменного состава заключается в том, что при постоянном изменении состава газа необходимо использовать для градуировки несколько баллонов с проверочной газовой смесью (ПГС) и периодически проводить дополнительную градуировку, что ведет за собой экономические и временные затраты.

Таблица 1. Допускаемое относительное отклонение значений молярной доли компонента в градуировочном газе и пробе согласно ГОСТ 31371.6–2008 [7]
 Table 1. Acceptable relative deviation of the molar fraction of the component in the calibration gas and sample under GOST 31371.6–2008 [7]

Значение молярной доли компонента в пробе, % Component molar fraction in the sample, %	Относительное отклонение значений молярной доли компонента в градуировочной газовой смеси и пробе, % Relative deviation of the component molar fraction in the calibration gas mixture and sample, %
От 0,001 до 0,1 включ. From 0.001 to 0.1 inclusive	±100
Св. 0,1 " 1 " Over 0.1 " 1 "	±50
" 1 " 10 "	±10
" 10 " 50 "	±5
" 50 " 100 "	±3

хроматограф «МАГ» на соответствие требованиям СТО Газпром 5.67-2016.

Испытания осуществлялись в несколько этапов:

- проверка линейности сигнала детектора хроматографа в рабочем диапазоне измерений молярной доли компонентов ПГ переменного состава;
- построение градуировочной характеристики и проверка приемлемости градуировочной характеристики;
- контроль градуировочной характеристики;
- контроль стабильности градуировочной характеристики;
- проверка приемлемости двух последовательных измерений;
- контроль правильности результатов измерений;
- расхождение результатов измерений по СТО Газпром 5.67-2016 и ГОСТ 31371.7-2008.

Для подтверждения линейности детекторов при первичной настройке использовались пять государственных стандартных образцов (ГСО) состава ПГ. Согласно СТО, применяемые хроматографы должны иметь протокол, подтверждающий линейность градуировочной характеристики в рабочих диапазонах, с приведением фактических уравнений градуировочных характеристик для каждого определяемого компонента с коэффициентом корреляции не менее 0,999.

Для проверки линейности сигнала детектора хроматографа в рабочем диапазоне измерений молярной доли компонентов ПГ переменного состава устанавливаются градуировочную характеристику для каждого компонента с использованием пяти градуировочных смесей ГСО-имитаторов ПГ (ГСО-ИПГ) с содержанием компонентов во всем диапазоне измерения (табл. 3).

Точность количественного анализа устанавливается формой зависимости между концентрацией и сигналом детектора. Анализ тем точнее, чем ближе эта

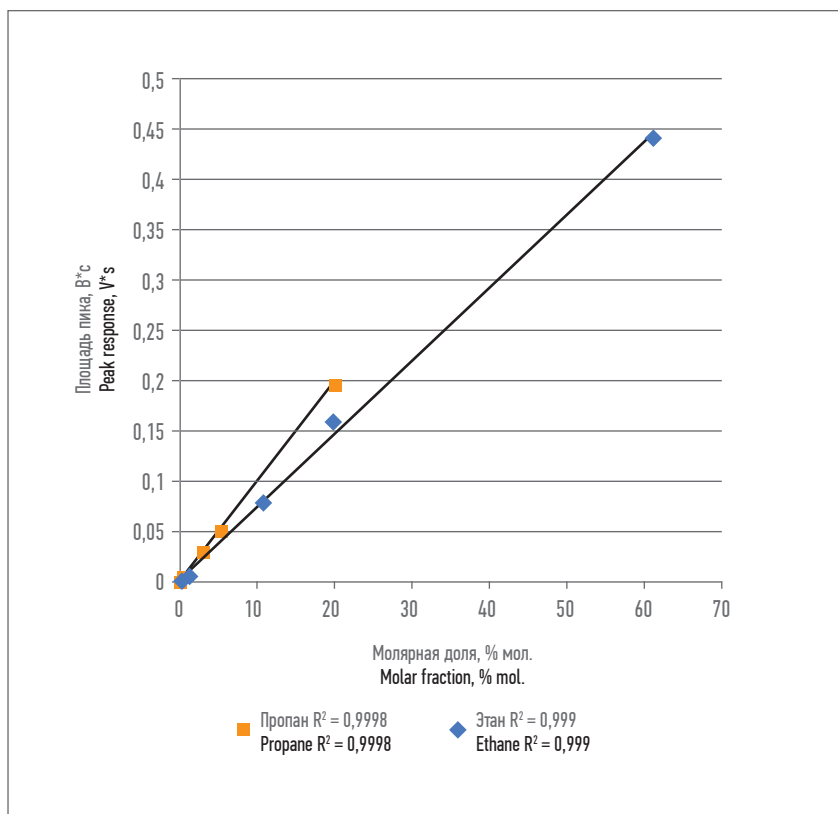


Рис. 2. Графики линейности градуировочной характеристики пропана и этана
 Fig. 2. Propane and ethane calibration curves

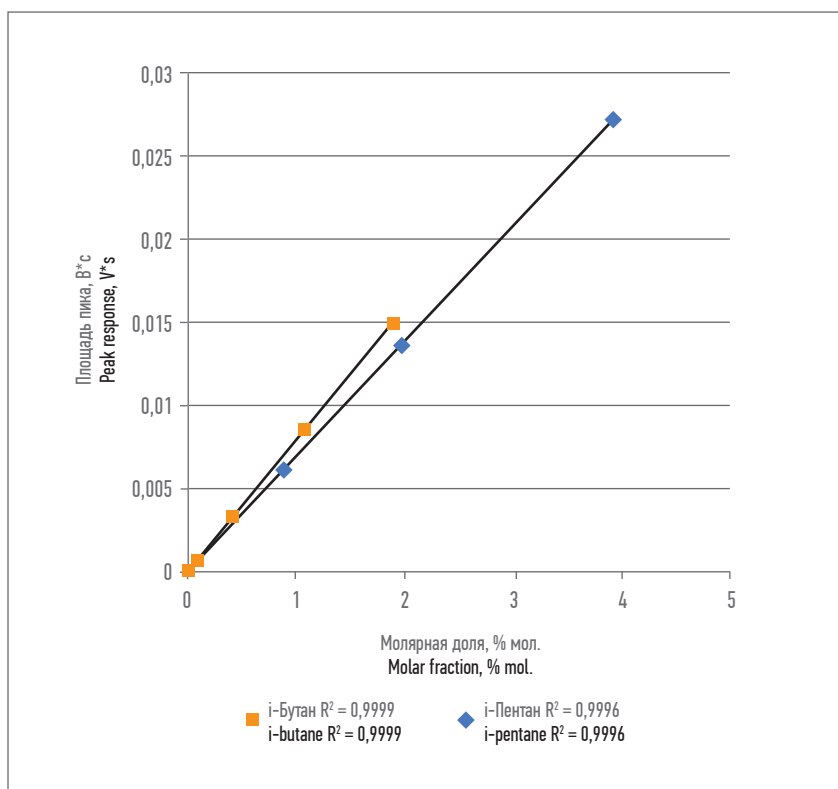


Рис. 3. Графики линейности градуировочной характеристики изобутана и изопентана
 Fig. 3. I-butane and i-pentane calibration curves

Таблица 4. Протокол проверки линейности градуировочной характеристики сигналов детекторов ДТП 1 (детекторами по теплопроводности) и ДТП 2 хроматографа газового промышленного «МАГ», модель КС 50.310-000, в соответствии с СТО Газпром 5.67-2016
 Table 4. Protocol for checking the detector calibration linearity for thermal conductivity detector 1 and thermal conductivity detector 2 of MAG process gas chromatograph, KS 50.310-000 model under STO Gazprom 5.67-2016

Наименование вещества Substance name	Диапазон молярной доли компонентов, % Component molar fraction range, %	Коэффициент b , мВ*с/мол. % Coefficient b , mV*s/% mol.	Коэффициент корреляции, R^2 , безразмерный Correlation coefficient, R^2 , non-dimensional
Канал ДТП 1: Thermal conductivity detector 1 channel:			
Азот Nitrogen	0,005-15	87,67039	0,999917
Углекислый газ Carbon dioxide	0,005-10	87,10224	0,999547
Этан Ethane	0,005-15	96,81541	0,999906
Канал ДТП 2: Thermal conductivity detector 2 channel:			
Гексаны Hexanes	0,005-1,0	108,4145	0,999988
Пропан Propane	0,005-6	70,51714	0,999942
Изобутан Iso-butane	0,005-4	81,35076	0,999845
Н-бутан N-butane	0,005-4	85,10629	0,999988
Неопентан Neopentane	0,005-0,05	88,68951	0,999546
Изопентан Isopentane	0,005-2,0	91,35072	0,99995
Н-пентан N-pentane	0,005-2,0	92,69888	0,999908

зависимость к линейной. Линейность показаний можно определить по тангенсу угла наклона кривой зависимости сигнала детектора от концентрации, построенной в логарифмической шкале. В случае идеальной линейности этот наклон равен 1,00.

Примеры графиков градуировочных характеристик хроматографа «МАГ» для углеводородов приведены на рис. 2, 3.

Далее проводилось построение градуировочной характеристики и проверка ее приемлемости. Из табл. 4 видно, что линейность хроматографа «МАГ» удовлетворяет требованиям СТО Газпром 5.67-2016.

Градуировочную характеристику выявляли для каждого компонента в рабочем диапазоне с исполь-

зованием двух градуировочных смесей – ГСО-ИПГ.

В процессе эксплуатации контроль градуировочной характеристики выполняли ежедневно с помощью одной из газовых смесей ГСО, которая использовалась при ее установлении. Пример протокола контроля градуировочной характеристики, полученный с помощью программного обеспечения «Анализатор», анализ градуировочной смеси № 18 от 18.12.2018 (10:22), калибровочная смесь: И-6133, приведен в табл. 5.

Градуировка успешно осуществлена встроенным программным обеспечением (ПО) хроматографа в автоматическом режиме за пять вводов градуировочных смесей.

Далее проводилась проверка приемлемости градуировочной

характеристики. Отклонение результата измерения молярной доли j -го компонента в каждой из двух градуировочных смесей от паспортного значения не превышало величины, вычисленной по формуле (5) СТО Газпром 5.67-2016.

Контроль правильности результатов измерений молярной доли компонентов ПГ выполняли с применением шести контрольных проб ГСО, не использовавшихся при построении градуировочной характеристики. Контроль правильности проводили в отношении компонентов, молярная доля которых превышает 0,01 % (табл. 6).

Результат контроля признан удовлетворительным для всех компонентов.

В рамках испытаний оценивались расхождения результатов измерений, произведенных по СТО Газпром 5.67-2016 на испытуемом хроматографе и по ГОСТ 31371.7-2008 на контрольном хроматографе. Результаты оценки по данным анализа № 15 от 19.12.2018 приведены в табл. 7.

Расхождения измеренных значений концентраций компонентов не превысили суммы неопределенностей результатов измерений испытуемого и контрольного хроматографов, что свидетельствует о корректной работе испытуемого хроматографа в соответствии с требованиями СТО.

ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

Один из наиболее важных компонентов современной хроматографической системы – ПО, и зачастую именно оно определяет функциональность и метрологическую достоверность измерительной системы.

В настоящее время все чаще возникают вопросы о гарантиях правильности результатов, полученных с помощью соответствующего ПО, о степени влияния используемого программного продукта на метрологические характеристики средств измерений (СИ) и о степени доверия к полученным таким образом

Таблица 5. Протокол контроля градуировочной характеристики хроматографа «МАГ»
 Table 5. Protocol for checking MAG chromatograph calibration properties

Наименование вещества Substance name	С ПГС, мол. % Concentration in calibration gas, % mol.	Площадь пика, мВ*с Peak response, mV*s						Расчет среднего квадратического отклонения по S, отн. % Calculation of mean square deviation for S, rel. %	Допуск СКО по S, отн. % Acceptable mean square deviation for S, rel. %	Зачет по S Passed for S
		Проба 1 Sample 1	Проба 2 Sample 2	Проба 3 Sample 3	Проба 4 Sample 4	Проба 5 Sample 5	Среднее Mean			
Этан Ethane	8,16	460,99	461,25	461,07	460,87	460,67	460,97	0,048	2,021	да yes
Пропан Propane	3,53	201,82	201,70	202,22	201,69	201,74	201,83	0,109	2,576	да yes
Изобутан Iso-butane	2,23	147,40	147,33	147,69	147,31	147,34	147,41	0,107	2,732	да yes
Н-бутан N-butane	2,57	175,50	175,37	175,78	175,33	175,38	175,47	0,104	2,692	да yes
Изопентан Iso-pentane	1,03	78,04	77,97	78,20	77,95	77,93	78,02	0,140	2,876	да yes
Н-пентан N-pentane	1,02	80,41	80,28	80,60	80,29	80,32	80,38	0,168	2,878	да yes
Неопентан Neopentane	0,0203	1,767	1,760	1,752	1,767	1,761	1,761	0,347	9,188	да yes
Гексаны Hexanes	0,613	53,78	53,77	53,85	53,77	53,73	53,78	0,085	4,161	да yes
Азот Nitrogen	8,03	363,56	363,84	363,65	363,47	363,37	363,58	0,050	2,036	да yes
Углекислый газ Carbon dioxide	7,21	373,86	373,99	373,81	373,69	373,54	373,78	0,045	2,135	да yes

Таблица 6. Протокол контроля правильности результатов измерений молярной доли компонентов природного газа
 Table 6. Protocol for checking the natural gas components molar fraction measurements

№ п/п No.	Наименование вещества Substance name	Концентрация в смеси, мол. % Content in the mixture, % mol.	Концентрация в контрольной смеси, мол. % Content in the control mixture, % mol.	Абсолютное отклонение Absolute deviation	Допускаемое отклонение Acceptable deviation	Вывод Conclusion
1	Этан Ethane	1,9496	1,92	0,0296	0,079	норма norm
2	Пропан Propane	0,6122	0,613	0,0008	0,0377	норма norm
3	Изобутан Iso-butane	0,0967	0,097	0,0003	0,0068	норма norm
4	Н-бутан N-butane	0,0941	0,0946	0,0005	0,0066	норма norm
5	Изопентан Iso-pentane	0,0181	0,0179	0,0002	0,0022	норма norm
6	Н-пентан N-pentane	0,0124	0,0126	0,0002	0,0018	норма norm
7	Неопентан Neopentane	0,0012	0,0015	0,0003	0,0009	норма norm
8	C ₆₊	0,0091	0,0109	0,0018	0,0019	норма norm
9	Азот Nitrogen	0,645	0,662	0,017	0,0718	норма norm
10	Углекислый газ Carbon dioxide	0,1349	0,135	0,0001	0,0248	норма norm

Таблица 7. Протокол оценки расхождения результатов измерений по СТ0 Газпром 5.67–2016 и ГОСТ 31371.7–2008
 Table 7. Protocol of evaluation of measurement deviations under ST0 Gazptom 5.67–2016 and GOST 31371.7–2008

Компонент Component	X, % mol.		Концентрация, измеренная испытуемым хроматографом, – концентрация, измеренная контрольным хроматографом, % Content measured by the tested chromatograph – content measured by the reference chromatograph, %	Сумма неопределенностей результатов измерений испытуемого и контрольного хроматографа, % The sum of uncertainty of measurement results of the tested and reference chromatograph, %	Результат сравнения (да/нет) Result of comparison (yes/no)
	Испытуемый хроматограф Tested chromatograph	Контрольный хроматограф Reference chromatograph			
Этан Ethane	1,9139	1,89	0,0239	0,1175	да yes
Пропан Propane	0,5929	0,594	0,0011	0,0546	да yes
Изобутан Iso-butane	0,094	0,0935	0,0005	0,0095	да yes
Н-бутан N-butane	0,0914	0,0914	0	0,0093	да yes
Изопентан Isopentane	0,0173	0,0172	0,0001	0,0027	да yes
Н-пентан No-pentane	0,012	0,0122	0,0002	0,0021	да yes
Неопентан Neopentane	0,0012	0,00153	0,00033	0,00103	да yes
Гексаны Hexanes	0,0085	0,0083	0,0002	0,0023	да yes
Азот Nitrogen	0,6566	0,666	0,0094	0,0862	да yes
Углекислый газ Carbon dioxide	0,1307	0,136	0,0053	0,0281	да yes

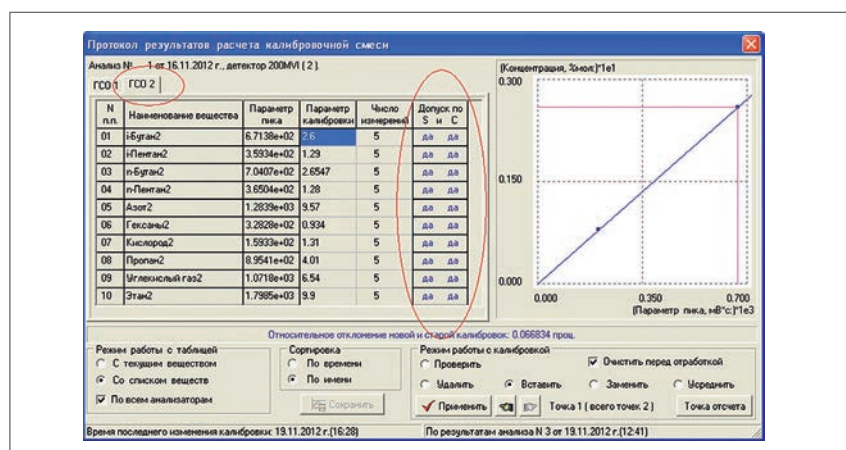


Рис. 4. Протокол результатов расчета калибровочной смеси ПО «Анализатор»
 Fig. 4. Protocol of the results of calibration mixture calculation by Analyser software

результатам. Необходимость оценки качества ПО СИ подчеркивается в ряде международных и отечественных рекомендаций. Сказанное напрямую относится и к ПО хроматографических изме-

рений. Известно также, что в связи с возрастающими объемами хроматографических измерений соответственно возрастает и цена всякого рода ошибок, в том числе и ошибок, обусловленных исполь-

зованием некачественного ПО. Указанными выше соображениями руководствовались разработчики ПО «Анализатор», на базе которого создавался расчетный модуль согласно СТ0 Газпром 5.67–2016 [8].

Программа «Анализатор» предназначена для проведения качественного и количественного анализа компонентов исследуемой смеси и выполняет следующие функции:

- сбор хроматографических данных с осуществлением контроля условий проведения анализа;
- обработка хроматограмм, полученных при анализах;
- хранение результатов проведенных анализов;
- ведение отчетной документации по результатам анализов.

Программа «Анализатор» имеет свидетельство об аттестации ПО № ПО–2022–001–2012.

Расчетный модуль ПО «Анализатор» полностью соответствует требованиям СТО Газпром 5.67–2016, что позволяет в автоматическом режиме проводить градуировку с оценкой ее приемлемости, контроль градуировки, измерения с контролем приемлемости и производить все остальные расчеты, предусмотренные данным стандартом. Пример автоматически сформированного протокола оценки приемлемости градуировочной характеристики программного обеспечения «Анализатор» показан на рис. 4.

ВЫВОДЫ

Применение СТО Газпром 5.67–2016 для измерения молярной доли компонентов ПГ переменного состава с использованием градуировочной характеристики, охватывающей весь рабочий диапазон, позволяет

использовать для регулярных измерений всего один баллон с ПГС для контроля градуировочной характеристики, при этом нет необходимости в проведении дополнительных градуировок, экономятся время и материальные затраты на обеспечение анализа.

В ходе испытаний промышленного газового хроматографа «МАГ» подтверждена линейность сигнала детекторов в рабочем диапазоне измерений молярной доли компонентов ПГ переменного состава, построена градуировочная характеристика и проверена ее приемлемость, проведены контроль градуировочной характеристики, контроль стабильности градуировочной характеристики, контроль правильности результатов измерений и расхождение результатов измерений по СТО Газпром 5.67–2016 и ГОСТ 31371.7–2008.

Благодаря расчетному модулю ПО «Анализатор», специально разработанному для хроматографа «МАГ» согласно требованиям СТО Газпром 5.67–2016, работа хроматографа «МАГ» в полевых условиях проходит в полностью автономном режиме без потери точности при обработке хроматографического сигнала и расчете ключевых характеристик товарного ПГ переменного состава – удельной теплоты сгорания, числа Воббе, относительной и абсолютной плотности.

В результате испытаний можно сделать вывод, что метрологические характеристики хроматографа «МАГ» и расчетного модуля ПО «Анализатор» соответствуют требованиям СТО Газпром 5.67–2016 [3] и данный хроматограф может быть использован для контроля качества ПГ переменного состава. ■

ЛИТЕРАТУРА

1. Астахов А. Анализ физико-химических свойств природного газа // Аналитика. 2013. № 1 (8). С. 40–45.
2. СТО Газпром 089–2010. Газ горючий природный, поставляемый и транспортируемый по магистральным газопроводам. Технические условия. М.: ОАО «Газпром», 2011. 12 с.
3. СТО Газпром 5.67–2016. Методика измерений молярной доли компонентов и определения физико-химических показателей природного газа для узлов измерений с переменным составом газа [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/437196203> (дата обращения: 07.06.2019).
4. ГОСТ 31371.7–2008. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика выполнения измерений молярной доли компонентов [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200068105> (дата обращения: 07.06.2019).
5. ГОСТ 31369–2008. Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://www.meta-chrom.ru/files/filer/files/gost/gost_31369-2008.pdf (дата обращения: 07.06.2019).
6. ГОСТ 31370–2008 (ISO 10715:1997). Газ природный. Руководство по отбору проб [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200068112> (дата обращения: 07.06.2019).
7. ГОСТ 31371.6–2008 (ISO 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(1)–C(8) с использованием трех капиллярных колонок [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200068106> (дата обращения: 07.06.2019).
8. Кудеяров Ю.А., Мосолов А.Ю., Тихонов П.В., Фаткудинова Ш.Р. Аттестация программного обеспечения хроматографических измерений – программы «Анализатор» // Главный метролог. 2005. № 6. С. 23–28.

REFERENCES

- (1) Astakhov A. Analysis of Physical-Chemical Properties of Natural Gas. *Analytics (Analitika)*. 2013; 1 (8): 40–45. (In Russian)
- (2) STO Gazprom 089–2010. *Combustible Natural Gas Supplied and Transported via Trunk Pipelines. Specifications*. Moscow: Gazprom JSC. 2011; 12. (In Russian)
- (3) STO Gazprom 5.67–2016. *Methodology for Measuring the Molar Fraction of Components and Determining the Physical-Chemical Parameters of Natural Gas for Measuring Units with Variable Gas Composition*. Available from: <http://docs.cntd.ru/document/437196203> [Accessed 7th June 2019]. (In Russian)
- (4) GOST 31371.7–2008. *Natural Gas. Determination of Composition with Defined Uncertainty by Gas Chromatography Identifying the Composition using Gas Chromatography. Part 7. Methodology for Measuring the Molar Fraction of Components*. Available from: <http://docs.cntd.ru/document/1200068105> [Accessed 7th June 2019]. (In Russian)
- (5) GOST 31369–2008. *Natural Gas. Calculating the Combustion Heat, Density, Relative Density and Wobbe Index based on the Composition*. Available from: https://www.meta-chrom.ru/files/filer/files/gost/gost_31369-2008.pdf [Accessed 7th June 2019]. (In Russian)
- (6) GOST 31370–2008 (ISO 10715:1997). *Natural Gas. Sampling Guidelines*. Available from: <http://docs.cntd.ru/document/1200068112> [Accessed 7th June 2019]. (In Russian)
- (7) GOST 31371.6–2008 (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 C1–C8 Hydrocarbons using Three Capillary Columns*. Available from: <http://docs.cntd.ru/document/1200068106> [Accessed 7th June 2019]. (In Russian)
- (8) Kudeyarov YuA, Mosolov AYU, Tikhonov PV, Fatkudinova ShR. Certification of Chromatographic Measurement Software – Analyser. *Chief Metrologist (Glavnyy Metrolog)*. 2005; 6: 23–28. (In Russian)