
ЕВРАЗИЙСКИЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(EACC)
EURO-ASIAN COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(EASC)



МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

ГОСТ
22387.2-202_

ГАЗ ПРИРОДНЫЙ
Методы определения сероводорода и меркаптановой серы

Настоящий проект стандарта не подлежит применению до его утверждения

Минск
Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации
202_

Предисловие

Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации (ЕАСС) представляет собой региональное объединение национальных органов по стандартизации государств, входящих в Содружество Независимых Государств. В дальнейшем возможно вступление в ЕАСС национальных органов по стандартизации других государств.

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

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

2 ВНЕСЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 52 «Природный и сжиженные газы»

3 ПРИНЯТ Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от «__» _____ 202_ г. № ____)

За принятие стандарта проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Грузия	GE	Грузстандарт
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Институт стандартизации Молдовы
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Туркменистан	TM	Главгосслужба «Туркменстандартлары»
Узбекистан	UZ	Узстандарт
Украина	UA	Минэкономразвития Украины

4 ВЗАМЕН ГОСТ 22387.2–2014

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

©Стандартинформ, оформление 202_

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

Содержание

1	Область применения.....
2	Нормативные ссылки.....
3	Термины и определения.....
4	Требования безопасности.....
5	Требования охраны окружающей среды.....
6	Требования к квалификации персонала.....
7	Условия выполнения измерений.....
8	Отбор проб.....
9	Фотоколориметрический метод определения сероводорода.....
9.1	Сущность метода.....
9.2	Средства измерений, материалы и реактивы.....
9.3	Подготовка к измерениям.....
9.4	Выполнение измерений.....
9.5	Метрологические характеристики (показатели точности) измерений.....
9.6	Обработка и оформление результатов измерений.....
10	Иодометрический метод определения сероводорода.....
10.1	Сущность метода.....
10.2	Определение сероводорода при массовой концентрации до 6,00 г/м ³
10.3	Определение сероводорода при массовой концентрации более 6,00 г/м ³
11	Фотоколориметрический метод определения меркаптановой серы.....
11.1	Сущность метода.....
11.2	Средства измерений, материалы и реактивы.....
11.3	Подготовка к измерениям.....
11.4	Выполнение измерений.....
11.5	Метрологические характеристики (показатели точности) измерений.....
11.6	Обработка и оформление результатов измерений.....
12	Иодометрический метод определения меркаптановой серы.....
12.1	Сущность метода.....
12.2	Средства измерений, материалы и реактивы.....
12.3	Подготовка к измерениям.....
12.4	Выполнение измерений.....
12.5	Метрологические характеристики (показатели точности) измерений.....
12.6	Обработка и оформление результатов измерений.....
13	Потенциометрический метод определения сероводорода и меркаптановой серы.....

13.1	Сущность метода
13.2	Средства измерений, материалы и реактивы
13.3	Подготовка к измерениям
13.4	Выполнение измерений
13.5	Метрологические характеристики (показатели точности) измерений
13.6	Обработка и оформление результатов измерений
14	Контроль точности результатов измерений
	Приложение А (рекомендуемое) Определение сероводорода при массовой концентрации более 6,00 г/м ³ Иодометрическим методом без применения вытеснительного газа	
	Приложение Б (обязательное) Давление насыщенных водяных паров в природном газе в зависимости от температуры
	Приложение В (обязательное) Значения плотности дистиллированной воды при атмосферном давлении 101,325 кПа в интервале значений температуры от 15 °С до 30 °С	
	Приложение Г (справочное) Пример записи результатов потенциометрического титрования
	Библиография

Введение

Массовая концентрация сероводорода и меркаптановой серы в природном газе являются одними из важнейших показателей качества. Присутствие серосодержащих соединений в природном газе негативно влияет на внутреннюю поверхность газопроводов, аппаратуры и арматуры, вызывая коррозию. Также серосодержащие соединения отравляют катализаторы на перерабатывающих заводах, в автомобилях, работающих на природном газе и тем самым снижают эффективность производства, а также повышают уровень загрязнения окружающей среды.

Настоящий стандарт содержит положения аттестованной методики измерений (свидетельство об аттестации от 25 февраля 2010 г. № 242/8-2010), внесенной в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений Российской Федерации (регистрационный номер ФР.1.31.2016.22333).

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т**ГАЗ ПРИРОДНЫЙ****Методы определения сероводорода и меркаптановой серы**

Natural gas. Methods for determination of hydrogen sulphide and mercaptan sulphur

Дата введения – 202_ – ... – ...

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт распространяется на природный газ.

1.2 Настоящий стандарт устанавливает методы определения сероводорода и меркаптановой серы в природном газе:

- фотоколориметрический – при значениях массовой концентрации сероводорода в диапазоне от $1,0 \cdot 10^{-3}$ до $5,0 \cdot 10^{-2}$ г/м³ и меркаптановой серы в диапазоне от $1,0 \cdot 10^{-3}$ до $2,5 \cdot 10^{-1}$ г/м³;

- потенциометрический – при значениях массовой концентрации сероводорода и меркаптановой серы в диапазоне от $1,0 \cdot 10^{-3}$ до $5,0 \cdot 10^{-1}$ г/м³;

- иодометрический – при значениях массовой концентрации сероводорода в диапазоне от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до $150,0$ г/м³ и меркаптановой серы в диапазоне от $1,0 \cdot 10^{-2}$ до $1,0$ г/м³.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 12.0.004 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

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

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

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

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

ГОСТ 12.1.044 Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения

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

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

ГОСТ 17.1.3.05 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных и подземных вод от загрязнения нефтью и нефтепродуктами

ГОСТ 17.1.3.13 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных вод от загрязнения

ГОСТ 17.2.3.02*¹ Правила установления допустимых выбросов загрязняющих веществ промышленными предприятиями

ГОСТ 17.4.2.01 Охрана природы. Почвы. Номенклатура показателей санитарного состояния

ГОСТ 61 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 199 Реактивы. Натрий уксуснокислый 3-водный. Технические условия

ГОСТ 982 Масла трансформаторные. Технические условия

ГОСТ 1277 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия

ГОСТ 1770 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2053 Реактивы. Натрий сернистый 9-водный. Технические условия

ГОСТ 2603 Реактивы. Ацетон. Технические условия

ГОСТ 3118 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3164 Масло вазелиновое медицинское. Технические условия

ГОСТ 3760 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 4147 Реактивы. Железо (III) хлорид 6-водный. Технические условия

ГОСТ 4204 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4220 Реактивы. Калий двуххромовокислый. Технические условия

ГОСТ 4234 Реактивы. Калий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4328 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

* В Республике Беларусь действует ГОСТ 17.2.3.02 «Охрана природы. Атмосфера. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленными предприятиями».

¹ В Российской Федерации действует ГОСТ Р 58577 «Правила установления нормативов допустимых выбросов загрязняющих веществ проектируемыми и действующими хозяйствующими субъектами и методы определения этих нормативов».

- ГОСТ 4330 Реактивы. Кадмий хлористый 2,5-водный. Технические условия
- ГОСТ 5556 Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия
- ГОСТ 5632 Нержавеющие стали и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки
- ГОСТ 5823 Реактивы. Цинк уксуснокислый 2-водный. Технические условия
- ГОСТ 5962 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия
- ГОСТ 6709* Вода дистиллированная. Технические условия
- ГОСТ 6755 Поглотитель химический известковый ХП-И. Технические условия
- ГОСТ 7995 Краны соединительные стеклянные. Технические условия
- ГОСТ 9147 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия
- ГОСТ 9293 Азот газообразный и жидкий. Технические условия
- ГОСТ 9433 Смазка ЦИАТИМ-221. Технические условия
- ГОСТ 9805 Спирт изопропиловый. Технические условия
- ГОСТ 10007 Фторопласт-4. Технические условия
- ГОСТ 10163 Реактивы. Крахмал растворимый. Технические условия
- ГОСТ 12026 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия
- ГОСТ 17299 Спирт этиловый технический. Технические условия
- ГОСТ 17433 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности
- ГОСТ 18300** Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия
- ГОСТ 18481 Ареометры и цилиндры стеклянные. Общие технические условия
- ГОСТ 18954–73 Прибор и пипетки стеклянные для отбора и хранения проб газа. Технические условия
- ГОСТ 22985 Газы углеводородные сжиженные. Метод определения сероводорода, меркаптановой серы и серооксида углерода
- ГОСТ 24363 Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия
- ГОСТ 25336 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
- ГОСТ 25794.2–83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для

* В Российской Федерации действует ГОСТ Р 58144-2018 «Вода дистиллированная. Технические условия».

** В Российской Федерации действует ГОСТ Р 55878-2013 «Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный. Технические условия».

окислительно-восстановительного титрования

ГОСТ 25794.3–83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для титрования осаждением, неводного титрования и других методов

ГОСТ 29169 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 29251 Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 30852.0*** Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 0. Общие требования

ГОСТ 30852.5 Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 4. Метод определения температуры самовоспламенения

ГОСТ 30852.11 Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 12. Классификация смесей газов и паров с воздухом по безопасным экспериментальным максимальным зазорам и минимальным воспламеняющим токам

ГОСТ 30852.19 Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 20. Данные по горючим газам и парам, относящиеся к эксплуатации электрооборудования

ГОСТ 31370 Газ природный. Руководство по отбору проб

ГОСТ OIML R 76-1 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ OIML R 111-1 Государственная система обеспечения единства измерений. Гири классов E₁, E₂, F₁, F₂, M₁, M₁₋₂, M₂, M₂₋₃ и M₃. Часть 1. Метрологические и технические требования

П р и м е ч а н и е – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов (и классификаторов) на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (www.easc.by) или по указателям национальных стандартов, издаваемым в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

*** В Республике Беларусь действует ГОСТ 31610.0 «Взрывоопасные среды. Часть 0. Оборудование. Общие требования».

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины с соответствующими определениями по РМГ 29-2013 [1].

4 Требования безопасности

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

4.2 При работе с ПГ содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать значений предельно допустимых концентраций (ПДК), установленных в ГОСТ 12.1.005.

4.2.1 Для алифатических предельных углеводородов C_1 – C_{10} максимальная разовая ПДК в воздухе рабочей зоны (в пересчете на углерод) составляет 300 мг/м³.

4.2.2 Для сероводорода максимальная разовая ПДК в воздухе рабочей зоны составляет 10 мг/м³, максимальная разовая ПДК сероводорода в смеси с алифатическими предельными углеводородами C_1 – C_5 в воздухе рабочей зоны составляет 3 мг/м³.

4.2.3 Для метилмеркаптана и этилмеркаптана максимальные разовые ПДК в воздухе рабочей зоны составляют 0,8 мг/м³ и 1 мг/м³ соответственно.

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

4.4 ПГ образует с воздухом взрывоопасные смеси. Концентрационные пределы воспламенения (по метану) в смеси с воздухом в объемных процентах: нижний – 4,4, верхний – 17,0, температура самовоспламенения (по метану) – 537 °С в соответствии с ГОСТ 30852.19. Категория взрывоопасности и группа взрывоопасных смесей для смеси ПГ с воздухом – IIA и T1 по ГОСТ 30852.11 и ГОСТ 30852.5, соответственно. Для ПГ конкретного состава показатели пожаровзрывоопасности определяют по ГОСТ 12.1.044.

4.5 При отборе проб и проведении лабораторных испытаний ПГ соблюдают правила электробезопасности по ГОСТ 12.1.019.

4.6 Работающие с ПГ должны быть обучены правилам безопасности труда в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

4.7 Санитарно-гигиенические требования к показателям микроклимата и допустимому содержанию вредных веществ в воздухе рабочей зоны должны соответствовать ГОСТ 12.1.005.

4.8 Все здания, помещения, лаборатории, в которых проводят операции с ПГ, должны быть обеспечены вентиляцией, отвечающей требованиям ГОСТ 12.4.021 и ГОСТ 30852.0, соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

4.9 В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов безопасности, связанных с его применением.

5 Требования охраны окружающей среды

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

5.2 Общие требования к охране поверхностных и подземных вод установлены в ГОСТ 17.1.3.05, ГОСТ 17.1.3.13.

5.3 Охрану почвы от загрязнения токсичными веществами осуществляют в соответствии с ГОСТ 17.4.2.01.

5.4 В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов охраны окружающей среды, связанных с его применением.

6 Требования к квалификации персонала

Определение массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) и обработку результатов проводят лица, изучившие руководства по эксплуатации используемых СИ и требования настоящего стандарта, прошедшие проверку знаний и инструктаж по охране труда, а также имеющие допуск к работе с горючими газами и газами, находящимися под давлением.

7 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в соответствии с настоящим стандартом следует убедиться, что температура окружающей среды и атмосферное давление соответствуют требованиям, указанным в руководствах по эксплуатации применяемых СИ и оборудования.

8 Отбор проб

8.1 Отбор проб ПГ осуществляют в соответствии с ГОСТ 31370 по пробоотборной линии с вентилем тонкой регулировки непосредственно в поглотительные склянки через

штуцер, снабженный запорным вентилем. Процедуру отбора проб сжиженного природного газа устанавливают для конкретного производства в соответствии с требованиями стандарта [2]. Регазификацию пробы сжиженного природного газа осуществляют путем полного испарения отобранного сжиженного природного газа при нагреве до температуры не менее 65 °С. Отбор газообразной пробы проводят по ГОСТ 31370.

П р и м е ч а н и е – В Российской Федерации отбор проб сжиженного природного газа проводят по ГОСТ Р 56719³.

8.2 Точку отбора проб исследуемого газа оборудуют по ГОСТ 31370.

8.3 Пробоотборные линии и иные элементы пробоотборной системы, контактирующие с исследуемым газом и находящиеся под избыточным давлением, должны быть изготовлены из нержавеющей стали марок 12Х18Н10Т, 08Х18Н12Т по ГОСТ 5632 или других материалов, аналогичных им по свойствам, химически инертных к серосодержащим компонентам природного газа и не сорбирующих их.

8.4 Уплотнения между находящимися под избыточным давлением элементами пробоотборной системы, контактирующие с исследуемым газом, должны быть изготовлены из нержавеющей стали марок, указанных в 8.3, или из фторопласта по ГОСТ 10007, или из других материалов, аналогичных им по свойствам, химически инертных к серосодержащим компонентам природного газа и не сорбирующих их.

8.5 Допускается отбирать пробу ПГ в пробоотборник (контейнер) из нержавеющей стали или алюминия с инертной к воздействию серосодержащих соединений внутренней поверхностью и вместимостью, необходимой для продувки пробоотборной линии и выполнения измерений. Отбор проб проводят по ГОСТ 31370. Анализ отобранной пробы ПГ при этом необходимо выполнять не позднее чем через 24 ч с момента отбора пробы ПГ. При использовании пробоотборников со специальным сульфинертным покрытием допускается проводить анализ пробы не позднее чем через 72 ч с момента отбора пробы ПГ.

8.6 Штуцер продувают исследуемым газом от 5 до 10 с при полном открытии запорного вентиля. К штуцеру последовательно присоединяют трубку и вентиль тонкой регулировки, необходимый для сброса давления газа и установления его расхода через поглотительные склянки. Трубка и вентиль должны быть рассчитаны на давление, равное или превышающее давление исследуемого газа.

8.7 Поглотительные склянки соединяют с вентилем тонкой регулировки при помощи гибкой поливинилхлоридной трубки, инертной к сернистым соединениям исследуемого газа. Пробоотборная линия должна быть как можно более короткой. Поглотительные склянки соединяют между собой муфтами из гибкой поливинилхлоридной, резиновой или

³ ГОСТ Р 56719-2015 «Газ горючий природный сжиженный. Отбор проб».

силиконовой трубки. Для соединения поливинилхлоридной трубки с поглотительными склянками, для удобства, допускается использовать муфту из силиконовой или резиновой трубки большего диаметра.

Примечания

1 В качестве гибкой поливинилхлоридной трубки допускается использовать медицинскую поливинилхлоридную трубку. В качестве гибкой силиконовой трубки допускается использовать трубку силиконовую медицинскую ТСМ.

2 При недостаточной по мнению лица, проводящего испытание, чувствительности вентиля тонкой регулировки расход исследуемого газа допускается дополнительно регулировать при помощи винтового зажима на тройнике, установленного перед поглотительными склянками.

8.8 Перед присоединением поглотительных склянок пробоотборную линию следует продуть исследуемым газом в течение 3-5 мин с расходом от 2 до 3 дм³/мин. Расход исследуемого газа необходимо контролировать индикатором расхода.

8.9 Температура ПГ в пробоотборной линии должна быть не ниже его температуры в точке отбора пробы. Если температура пробоотборной линии (окружающей среды) ниже температуры ПГ в точке отбора, стальные трубку и вентиль подогревают нагревательными элементами, удовлетворяющими требованиям ГОСТ 31370.

8.10 Во избежание замерзания поглотительных растворов температура окружающей среды при отборе проб должна быть не ниже 0 °С.

8.11 Перед сбросом продувочного газа, содержащего более 0,1 г/м³ сероводорода (0,05 г/м³ меркаптановой серы), в атмосферу проводят его очистку от сернистых соединений пропусканием через поглотительную склянку с 10 %-ным раствором гидроокиси натрия объемом 100 см³. При объемной доле сероводорода в продувочном газе более 1 % для поглощения сернистых соединений используют 20 %-ный раствор гидроокиси натрия.

8.12 При отборе проб следует учитывать, что растворимость сероводорода с повышением температуры уменьшается и осаждение сульфидов может быть неполным. Поэтому при подготовке и выполнении измерений поглотительные склянки с растворами следует предохранять от нагрева. Учитывая способность сернистых соединений разлагаться под воздействием света, поглотительные склянки защищают от света экраном из черной бумаги, ткани или фольги.

8.13 При массовой концентрации сероводорода более 6,00 г/м³ проводят косвенный отбор проб исследуемого газа в стеклянные газовые пипетки.

8.14 Отбор проб исследуемого газа в стеклянные газовые пипетки проводят способом сухой продувки с последующим вытеснением пробы в поглотительные склянки инертным вытеснительным газом.

П р и м е ч а н и е – Способ отбора проб исследуемого газа в пипетки при отсутствии вытеснительного газа приведен в приложении А.

9 Фотоколориметрический метод определения сероводорода

9.1 Сущность метода

Метод заключается в поглощении сероводорода из исследуемого газа подкисленным раствором уксуснокислого цинка и последующем фотоколориметрическом (или спектрофотометрическом) определении метиленового синего, образующегося в кислой среде при взаимодействии сульфида цинка с *N,N*-диметил-*p*-фенилендиамином в присутствии хлорида железа (III).

9.2 Средства измерений, материалы и реактивы

При выполнении измерений по настоящему методу используют следующие СИ, материалы и реактивы:

- фотоколориметр или спектрофотометр любого типа, обеспечивающий измерения при длине волны от 490 до 680 нм с пределом основной абсолютной погрешности измерения коэффициента пропускания не более 1 %;

- СИ объема газа с пределами допускаемой относительной погрешности не более ± 1 % либо не ниже первого класса точности, обеспечивающие измерение объема исследуемого газа в диапазоне значений объемного расхода, соответствующем фактическому содержанию определяемого компонента (сероводорода либо меркаптановой серы) в газе;

- СИ давления, обеспечивающие измерение атмосферного давления с пределом допускаемой основной погрешности не более 0,3 кПа;

- весы лабораторные по ГОСТ OIML R 76-1:

 - с допускаемой погрешностью взвешивания не более 0,003 г;

 - с допускаемой погрешностью взвешивания не более 0,1 г;

- гири по ГОСТ OIML R 111-1;

- СИ температуры, обеспечивающие измерение температуры окружающего воздуха с пределом допускаемой погрешности не более 0,5 °С;

- СИ температуры, обеспечивающие измерение температуры исследуемого газа в СИ объема газа (или после него) с пределом допускаемой погрешности не более 0,3 °С;

- государственный стандартный образец (ГСО) сульфид-иона (сульфид-иона 1 мг/см³), фон – вода;

- секундомер;

- склянки СН-1-100, СН-1-200 по ГОСТ 25336 или аналогичного типа для поглощения газа;
- колба коническая ТС или ТХС по ГОСТ 25336 вместимостью 250 см³;
- бюретка по ГОСТ 29251 вместимостью 25 см³, с ценой деления 0,1 см³;
- пипетки по ГОСТ 29227 и ГОСТ 29169 вместимостью 1; 2; 5; 10; 20; 25; 50 см³;
- цилиндры мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 50; 100; 250; 500; 1000 см³, исполнения 1 или 3;
- колбы мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 25, 50; 100; 250; 500 и 1000 см³, исполнения 1 или 2;
- склянка из темного стекла с притертой пробкой вместимостью 1000 см³;
- смазка ЦИАТИМ-221 по ГОСТ 9433;
- цинк уксуснокислый 2-водный по ГОСТ 5823;
- *N,N*-диметил-*l*-фенилендиамин сернокислый (или солянокислый);
- железо (III) хлорид 6-водный по ГОСТ 4147;
- кислота серная по ГОСТ 4204;
- кислота соляная по ГОСТ 3118;
- кислота уксусная по ГОСТ 61;
- иод, стандарт-титр (фиксанал) $c(1/2 I_2) = 0,1$ моль/дм³;
- натрий серноватистоокислый (тиосульфат натрия), стандарт-титр (фиксанал) $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 0,1$ моль/дм³;
- натрий сернистый 9-водный (сульфид натрия) по ГОСТ 2053;
- крахмал растворимый по ГОСТ 10163;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709;
- азот газообразный по ГОСТ 9293;
- натронная известь или поглотитель химический известковый ХП-И по ГОСТ 6755.

Примечания

1 Допускается использовать другие СИ, оборудование и материалы, не уступающие по своим характеристикам СИ, оборудованию и материалам, перечисленным выше.

2 При измерениях используют реактивы квалификацией не ниже ч.д.а. (чистые для анализа).

9.3 Подготовка к измерениям

9.3.1 Приготовление растворов

9.3.1.1 Цинк уксуснокислый, водный раствор массовой концентрацией 20,0 г/дм³ (поглотительный раствор).

(23,9 ± 0,1) г 2-водного уксуснокислого цинка растворяют в дистиллированной воде,

добавляют несколько капель концентрированной уксусной кислоты до осветления раствора и доводят объем до 1 дм³ дистиллированной водой. Раствор является устойчивым.

9.3.1.2 Серная (или соляная) кислота, водный раствор, разбавленный 2:1.

В стакан из термостойкого стекла вносят один объем дистиллированной воды и затем осторожно при постоянном перемешивании добавляют два объема концентрированной серной (или соляной) кислоты. Раствор устойчив.

9.3.1.3 *N,N*-диметил-*p*-фенилендиамин серноокислый (или солянокислый), раствор.

В 100 см³ серной (или соляной) кислоты, разбавленной 2:1, растворяют (0,110 ± 0,003) г серноокислого [или (0,300 ± 0,003) г солянокислого] *N,N*-диметил-*p*-фенилендиамина. Раствор хранят в склянке из темного стекла и используют в течение 10 суток. При условии хранения в холодильнике раствор устойчив в течение трех месяцев.

9.3.1.4 Хлорид железа (III), водный раствор.

(2,700 ± 0,003) г 6-водного хлорида железа (III) растворяют в 50 см³ соляной кислоты и разбавляют дистиллированной водой до 100 см³. Раствор устойчив.

9.3.1.5 Иод, титрованный водный раствор $c(1/2 I_2) = 0,01$ моль/дм³.

Готовят 10-кратным разбавлением стандартного раствора иода $c(1/2 I_2) = 0,1$ моль/дм³, приготовленного из стандарт-титра (фиксанала) иода или по навеске иода в соответствии с ГОСТ 25794.2-83 (подраздел 2.3), дистиллированной водой.

Примечание – Раствор $c(1/2 I_2) = 0,1$ моль/дм³ хранят в склянках из темного стекла с притертой пробкой. Раствор устойчив в течение 60 суток после приготовления.

Раствор $c(1/2 I_2) = 0,01$ моль/дм³ хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой. Раствор устойчив в течение 10 суток после приготовления.

9.3.1.6 Натрий серноватистоокислый (тиосульфат натрия), титрованный водный раствор $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 0,01$ моль/дм³.

Готовят 10-кратным разбавлением раствора тиосульфата натрия $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 0,1$ моль/дм³, приготовленного из стандарт-титра (фиксанала) или по навеске тиосульфата натрия в соответствии с ГОСТ 25794.2-83 (подраздел 2.11) дистиллированной водой.

Примечание – Раствор $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 0,1$ моль/дм³, приготовленный по ГОСТ 25794.2-83 (подраздел 2.11), перед использованием выдерживают от 10 до 14 суток, раствор, приготовленный из стандарт-титра, – от двух до трех суток. Раствор $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 0,1$ моль/дм³ хранят в склянках из темного стекла с притертой пробкой. Раствор устойчив в течение 60 суток после начала использования.

Раствор $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 0,01$ моль/дм³ хранят в склянках из темного стекла с притертой пробкой. Для предотвращения поглощения углекислого газа из воздуха при титровании данным раствором бюретку снабжают трубкой с ХП-И или натронной известью. Раствор устойчив в течение 10 суток после приготовления.

9.3.1.7 Крахмал растворимый, водный раствор массовой концентрацией 5,0 г/дм³.

(0,500 ± 0,003) г растворимого крахмала размешивают в дистиллированной воде объемом от 20 до 30 см³ до получения равномерной взвеси. Нагревают 60 см³ дистиллированной воды до температуры от 50 °С до 60 °С, прибавляют полученную взвесь крахмала и продолжают нагревать при постоянном перемешивании до кипения. Раствор кипятят 1 мин и затем охлаждают. Объем раствора доводят до 100 см³ дистиллированной водой. Раствор крахмала хранят в холодильнике не более 2 суток. С каплей раствора иода $c(1/2 I_2) = 0,1$ моль/дм³ раствор крахмала, разбавленный в 20-25 раз дистиллированной водой, должен давать синюю окраску. Буроватая окраска указывает на то, что крахмал не подлежит дальнейшему использованию.

9.3.1.8 Натрий сернистый (натрия сульфид), водные растворы для установления градуировочной характеристики.

Для приготовления исходного раствора $c(1/2 Na_2S) = 0,01$ моль/дм³ растворяют (1,200 ± 0,003) г 9-водного сульфида натрия в 1000 см³ свежeproкипяченной охлажденной дистиллированной воды. Раствор хранят в темной склянке с притертой пробкой. Раствор устойчив не более 3 суток.

Примечание – Реактив сульфида натрия следует хранить в запарафинированной темной склянке с притертой пробкой. При сильном увлажнении реактива используют свежий реактив.

Точную массовую концентрацию приготовленного раствора сульфида натрия устанавливают иодометрическим (или потенциометрическим) титрованием.

Примечание – Иодометрическое титрование следует проводить в растворах с температурой не более 22 °С, учитывая летучесть иода и то, что чувствительность крахмала как индикатора с повышением температуры снижается.

Для иодометрического титрования в коническую колбу вносят пипеткой 25 см³ титрованного раствора иода $c(1/2 I_2) = 0,01$ моль/дм³, разбавляют дистиллированной водой до 50 см³, добавляют пипеткой 20 см³ раствора сульфида натрия $c(1/2 Na_2S) = 0,01$ моль/дм³, опуская конец пипетки на уровень иодсодержащего раствора.

Закрывают колбу пробкой или покровным стеклом и выдерживают в темном месте от 1 до 2 мин.

Избыток иода быстро титруют раствором тиосульфата натрия $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 0,01$ моль/дм³ до светло-желтого цвета, затем в качестве индикатора добавляют несколько капель раствора крахмала и продолжают медленно титровать до исчезновения синей окраски.

Проводят три последовательных титрования и определяют объем титрованного раствора тиосульфата натрия $V(см^3)$, израсходованный на титрование раствора иода, со-

держашего сульфид натрия, как среднее арифметическое значение результатов трех титрований. Расхождение между максимальным и минимальным результатами титрования не должно превышать 0,3 см³.

Предварительно проводят три последовательных контрольных титрования иодсодержащего раствора аналогично описанному выше, но без добавления раствора сульфида натрия.

Определяют объем титрованного раствора тиосульфата натрия V_x (см³), израсходованный на контрольное титрование раствора иода, как среднее арифметическое значение результатов трех титрований. Расхождение между максимальным и минимальным результатами титрования не должно превышать 0,3 см³.

При определении объемов титрованных растворов тиосульфата натрия вычисленное среднее арифметическое значение результатов трех титрований записывают с точностью до 1 десятичного разряда.

Массовую концентрацию исходного раствора сульфида натрия X_c в пересчете на сероводород, мг/см³, вычисляют по формуле

$$X_c = \frac{17 \cdot (V_x - V) \cdot c}{V_c}, \quad (1)$$

где V_x – объем титрованного раствора тиосульфата натрия, израсходованный на контрольное титрование раствора иода, см³;

V – объем титрованного раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование раствора иода, содержащего сульфид натрия, см³;

c – молярная концентрация титрованного раствора тиосульфата натрия, моль/дм³;

17 – масса моль-эквивалента сероводорода, соответствующая 1 дм³ титрованного раствора тиосульфата натрия молярной концентрации точно 1 моль/дм³, г/моль;

V_c – объем водного раствора сульфида натрия, взятый на титрование, см³.

Точная массовая концентрация приготовленного водного раствора сульфида натрия, определенная по результатам титрования, должна находиться в интервале от 0,162 до 0,178 мг/см³. В противном случае готовят новый раствор сульфида натрия с пересчетом исходной навески и определяют его точную массовую концентрацию в соответствии с настоящим стандартом.

Для приготовления водного раствора сульфида натрия из ГСО сульфид-иона следует внести 4,0 см³ ГСО в мерную колбу вместимостью 25 см³ и довести объем до метки свежeproкипяченной охлажденной дистиллированной водой. Раствор хранят в темной склянке с притертой пробкой. Раствор устойчив не более 3 суток.

Массовую концентрацию сульфида натрия в исходном растворе X_c в пересчете на

сероводород, мг/см³, вычисляют по формуле

$$X_c = 0,170 \cdot X_{ГСО}, \quad (2)$$

где $X_{ГСО}$ - массовая концентрация сульфид-ионов в ГСО, мг/см³;

0,170 – суммарный коэффициент, учитывающий разбавление и пересчет массовой концентрации сульфид-ионов в массовую концентрацию сероводорода.

Рабочий водный раствор сульфида натрия готовят 10-кратным разбавлением исходного раствора свежепрокипяченной охлажденной дистиллированной водой. Рабочий раствор готовят непосредственно перед использованием.

Допускается готовить рабочий раствор сульфида натрия непосредственно из ГСО сульфид-иона. Для этого следует внести 1,6 см³ ГСО в мерную колбу вместимостью 100 см³ и довести объем раствора до метки свежепрокипяченной охлажденной дистиллированной водой.

Массовую концентрацию сульфида натрия в рабочем растворе X_c в пересчете на сероводород вычисляют по формуле

$$X_c = 0,017 \cdot X_{ГСО}, \quad (3)$$

где 0,017 – суммарный коэффициент, учитывающий разбавление и пересчет массовой концентрации сульфид-ионов в массовую концентрацию сероводорода.

Результат вычисления массовой концентрации сульфида натрия записывают с точностью до третьего десятичного разряда.

П р и м е ч а н и е – Для приготовления растворов реактивов допускается пропорционально увеличивать массы реактивов и объемы растворителей. При этом не допускается увеличение абсолютной погрешности взвешивания и относительной погрешности измерения объема.

9.3.2 Установление градуировочной характеристики

9.3.2.1 Линейную градуировочную характеристику (далее – градуировочную характеристику), выражающую зависимость оптической плотности анализируемого раствора от массы сероводорода, устанавливают по растворам для градуировки, приготовленным в трех сериях. Каждую серию, состоящую из восьми растворов для градуировки, готовят из свежеприготовленного рабочего раствора сульфида натрия.

9.3.2.2 В мерные колбы вместимостью 50 см³ отмеряют по 30 см³ поглотительного раствора уксуснокислого цинка и добавляют последовательно в каждую колбу 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0 см³ рабочего раствора сульфида натрия, держа конец пипетки на уровне раствора уксуснокислого цинка.

9.3.2.3 В каждую колбу вводят пипеткой 5 см³ раствора *N,N*-диметил-*p*-фенилендиамина, перемешивают, добавляют 1 см³ раствора хлорида железа (III), вновь

тщательно перемешивают, добавляют дистиллированную воду до метки и еще раз тщательно перемешивают. Одновременно готовят контрольный раствор, содержащий растворы тех же реактивов, но без добавления раствора сульфида натрия.

9.3.2.4 Массу сероводорода в каждом из растворов для градуировки m , мкг, вычисляют по формуле

$$m = 100 \cdot V_p \cdot X_c, \quad (4)$$

где V_p – объем рабочего раствора сульфида натрия, добавленного в мерную колбу, см³;

100 – коэффициент для пересчета миллиграммов в микрограммы, учитывающий разбавление исходного раствора сульфида натрия.

9.3.2.5 Через 30 мин измеряют оптическую плотность градуировочных растворов по отношению к контрольному раствору в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 10 мм при длине волны 670 нм. При определении оптической плотности растворов во всех трех сериях необходимо использовать один комплект кювет.

9.3.2.6 Используя метод наименьших квадратов, определяют коэффициент (коэффициенты) градуировочной характеристики.

9.3.3 Подготовка оборудования

9.3.3.1 В две поглотительные склянки прибавляют по 30 см³ раствора уксуснокислого цинка. Шлифы склянок предварительно притирают при помощи смазки ЦИАТИМ-221. Склянки соединяют последовательно встык резиновыми, силиконовыми или поливинилхлоридными муфтами. Вторая склянка служит для контроля неполного поглощения сероводорода в первой склянке. Входную трубку первой склянки при помощи гибкой трубки подсоединяют к баллону с азотом, снабженному устройством для сброса давления (редуктором либо вентилем тонкой регулировки), а выходную трубку второй склянки – к входному штуцеру СИ объема газа.

9.3.3.2 Для удаления остаточного кислорода из раствора уксуснокислого цинка и проверки герметичности в условиях лаборатории пропускают через собранную установку азот от 5 до 10 мин с расходом от 1 до 2 дм³/мин. Для определения расхода исследуемого газа устанавливают его объем, прошедший через СИ объема газа за определенный период времени, измеренный секундомером. Проверяют герметичность шлифов и мест соединений обмыливанием. Заглушают входную трубку первой склянки и выходную трубку второй склянки и в таком виде транспортируют их к точке отбора.

9.3.3.3 После продувки пробоотборной линии исследуемым газом подсоединяют ее к входной трубке первой склянки. Выходную трубку второй склянки присоединяют к СИ объема газа, оборудованному термометром.

9.3.3.4 Рекомендуемые значения объемного расхода и объема исследуемого газа в зависимости от массовой концентрации сероводорода приведены в таблице 1.

Таблица 1

Массовая концентрация сероводорода в газе, г/м ³	Объемный расход исследуемого газа, дм ³ /ч	Объем исследуемого газа для измерения, дм ³
От 0,0010 до 0,0050 включ.	От 10 до 50 включ.	От 10 до 40 включ.
Св. 0,005 « 0,025 «	Св. 5 « 10 «	Св. 2 « 10 «
« 0,025 « 0,050 «	« 5 « 6 «	« 1 « 2 «
<p>Примечания</p> <p>1. В каждом диапазоне значений массовой концентрации сероводорода в исследуемом газе допускается при выполнении измерений пропускать любой объем исследуемого газа в диапазоне таблицы 1. Рекомендуется при меньшем значении массовой концентрации сероводорода пропускать больший объем исследуемого газа.</p> <p>2. В каждом диапазоне значений массовой концентрации сероводорода в исследуемом газе допускается при выполнении измерений устанавливать любой объемный расход исследуемого газа из указанных в таблице 1 для соответствующего диапазона.</p> <p>3. Допускается относительное отклонение значения фактически пропущенного объема исследуемого газа от значения, указанного в таблице 1 не более, чем на $\pm 5\%$.</p>		

9.4 Выполнение измерений

9.4.1 Устанавливают расход исследуемого газа при помощи вентиля тонкой регулировки (или тройника) в соответствии с таблицей 1. Проверяют герметичность шлифов и мест соединений обмыливанием. В случае негерметичности прекращают пропускать газ через склянки и устраняют причины негерметичности.

9.4.2 После устранения негерметичности продолжают пропускать исследуемый газ с необходимым расходом через поглотительные склянки, следя за тем, чтобы поглотительный раствор во второй склянке оставался прозрачным. При помутнении раствора во второй склянке измерение повторяют, но с меньшими значениями объема и объемного расхода исследуемого газа. Объем исследуемого газа измеряют при помощи СИ объема газа.

9.4.3 Записывают показания СИ объема газа, температуру газа в СИ объема газа (или после него) и атмосферное барометрическое давление.

9.4.4 Содержимое первой поглотительной склянки количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, ополаскивают склянку небольшим количеством (не более 10 см³) дистиллированной воды, добавляют ее к содержимому мерной колбы.

9.4.5 В мерную колбу добавляют 5 см³ раствора *N,N*-диметил-*l*-фенилендиамина, перемешивают содержимое колбы, добавляют 1 см³ раствора хлорида железа (III) и вновь

перемешивают. Объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой. Еще раз тщательно перемешивают. Одновременно готовят контрольный раствор, содержащий растворы тех же реактивов, но без пропуска исследуемого газа.

9.4.6 Через 30 мин измеряют оптическую плотность раствора так же, как при установлении градуировочной характеристики.

9.4.7 Вычисляют массу сероводорода в первой склянке по градуировочной характеристике.

9.4.7.1 Если масса сероводорода в первой склянке превышает максимальную по градуировочной характеристике, измерение следует повторить с меньшим объемом газа.

9.4.8 Аналогично анализируют содержимое второй склянки. Если масса сероводорода в ней, вычисленная по градуировочной характеристике, превышает 10 % от массы сероводорода в первой склянке, измерение повторяют, но с меньшими значениями объемного расхода (и, при необходимости, объема) исследуемого газа.

Примечание – Данное требование следует соблюдать только в том случае, если полученное по 9.4.9 - 9.4.10 значение массовой концентрации сероводорода превышает 0,0010 г/м³.

9.4.9 Складывают массы сероводорода в первой и второй склянках и определяют суммарную массу сероводорода $m_{\text{сум}}$ (мкг).

9.4.10 Массовую концентрацию сероводорода в газе X , г/м³, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_{\text{сум}}}{1000 \cdot V_r \cdot K}, \quad (5)$$

где V_r – объем исследуемого газа, измеренный СИ объема, дм³;

K – коэффициент приведения объема исследуемого газа к стандартным условиям измерений (температуре 20,0 °С и давлению 101,325 кПа), вычисленный с точностью до четвертого десятичного знака по формуле

$$K = \frac{293,15 \cdot (P_6 - P_t)}{(273,15 + t) \cdot 101,325}, \quad (6)$$

где P_6 – атмосферное барометрическое давление, кПа;

P_t – давление насыщенного водяного пара при температуре t , определяемое по приложению Б, кПа;

t – температура исследуемого газа в СИ объема или после него, °С;

1000 – коэффициент пересчета кубических дециметров в кубические метры и микрограммов в граммы.

9.4.11 Выполняют повторное измерение по 9.4.1-9.4.10.

9.5 Метрологические характеристики (показатели точности) измерений

Метрологические характеристики (показатели точности) измерений массовой концентрации сероводорода фотоколориметрическим методом приведены в таблице 2.

Таблица 2

Массовая концентрация сероводорода, г/м ³	Границы суммарной абсолютной погрешности $\pm \Delta$, г/м ³ , при $P=0,95$	Среднеквадратическое отклонение повторяемости σ_r , г/м ³	Предел повторяемости r , г/м ³ , $P=0,95$, $n=2$	Среднеквадратическое отклонение воспроизводимости σ_R , г/м ³	Предел воспроизводимости R , г/м ³ , $P=0,95$, $n=2$
От 0,0010 до 0,0050 включ.	0,0006	0,00014	0,0004	0,00032	0,0009
Св. 0,005 « 0,050 «	$0,12 \cdot \bar{X}$	$0,036 \cdot \bar{X}$	$0,1 \cdot \bar{X}$	$0,054 \cdot \bar{X}_{cp}$	$0,15 \cdot \bar{X}_{cp}$
<p>Примечания</p> <p>1 \bar{X} (г/м³) – среднее арифметическое значение результатов двух последовательных измерений массовой концентрации сероводорода в природном газе, полученных в условиях повторяемости.</p> <p>2 \bar{X}_{cp} (г/м³) – среднее арифметическое значение результатов двух измерений массовой концентрации сероводорода в природном газе, полученных в условиях воспроизводимости.</p> <p>3 Значения абсолютной расширенной неопределенности $U(\bar{X})$, г/м³, результатов измерений массовой концентрации сероводорода в природном газе (при коэффициенте охвата $k=2$) принимают равными значениям доверительных границ суммарной абсолютной погрешности измерений (при доверительной вероятности $P=0,95$), приведенным в таблице 2, для соответствующего диапазона значений массовой концентрации сероводорода в природном газе.</p>					

9.6 Обработка и оформление результатов измерений

9.6.1 За результат измерений массовой концентрации сероводорода принимают среднее арифметическое значение результатов двух последовательных измерений, полученных в условиях повторяемости \bar{X} , г/м³, если выполняется условие приемлемости, выражаемое соотношением

$$|X_1 - X_2| \leq r, \quad (7)$$

где X_1 , X_2 – результаты последовательных измерений массовой концентрации сероводорода, г/м³;

r – значение предела повторяемости (таблица 2), г/м³.

9.6.2 Если условие, выражаемое соотношением (7), не выполняется, проводят еще одно измерение в условиях повторяемости. За результат измерений массовой концентрации сероводорода \bar{X} (г/м³) принимают среднее арифметическое значение результатов трех измерений, если выполняется условие, выражаемое соотношением

$$X_{max} - X_{min} \leq CR_{0,95}, \quad (8)$$

где X_{max} , X_{min} – максимальное и минимальное значения из полученных трех результатов измерений массовой концентрации сероводорода фотоколориметрическим методом, г/м³;

$CR_{0,95}$ – значение критического диапазона для уровня вероятности $P = 0,95$, г/м³, которое вычисляют по формуле

$$CR_{0,95} = 3,3 \cdot \sigma_r, \quad (9)$$

где 3,3 – коэффициент критического диапазона для трех результатов измерений;

σ_r – среднеквадратическое отклонение повторяемости (таблица 2), г/м³.

9.6.3 Результат измерений массовой концентрации сероводорода $\bar{\bar{X}}$, г/м³, представляют в виде

$$\bar{\bar{X}} = (\bar{X} \pm \Delta), P=0,95, \quad (10)$$

где \bar{X} – среднее арифметическое значение результатов измерений массовой концентрации сероводорода, признанных приемлемыми по 9.6.1 или 9.6.2, г/м³;

$\pm \Delta$ – границы абсолютной погрешности измерений, г/м³ (таблица 2).

9.6.4 В случае невыполнения условия, выражаемого соотношением (8), результат измерений массовой концентрации сероводорода представляют в виде

$$\bar{\bar{X}} = (\bar{X}_{(2)} \pm \Delta), P=0,95, \quad (11)$$

где $\bar{X}_{(2)}$ – второй наименьший из трех результатов измерений (медиана результатов измерений) массовой концентрации сероводорода, г/м³.

П р и м е ч а н и е – Допускается результат определения массовой концентрации сероводорода в природном газе $\bar{\bar{X}}$, г/м³, представлять в виде выражения

$$\bar{\bar{X}} = (\bar{X}_i \pm U(\bar{X})), k=2, \quad (12)$$

где $U(\bar{X})$ – абсолютная расширенная неопределенность результатов определения массовой концентрации сероводорода в природном газе фотоколориметрическим методом по таблице 2 (при коэффициенте охвата $k=2$), г/м³;

\bar{X}_i – среднее арифметическое значение или медиана результатов измерений массовой концентрации сероводорода, г/м³, в зависимости от выполнения условия, выражаемого соотношением (8).

9.6.5 Результат измерений массовой концентрации сероводорода и значение абсолютной погрешности метода измерений записывают в интервале от 0,0010 до 0,0100 г/м³ с точностью до четырех десятичных знаков, в интервале свыше 0,010 до 0,050 г/м³ – до трех десятичных знаков.

9.6.6 Если результат измерений массовой концентрации сероводорода менее нижней (более верхней) границы диапазона измерений, то делают следующую запись: «массовая концентрация сероводорода – менее 0,0010 г/м³ (более 0,050 г/м³)». Вместо слов «менее» и «более» при записи результата допускается использовать знаки «<» и «>».

9.6.7 Если результат измерений массовой концентрации сероводорода превышает 0,050 г/м³ и требуется более точная информация, проводят повторное определение массовой концентрации сероводорода иодометрическим или потенциометрическим методом в соответствии с настоящим стандартом.

10 Иодометрический метод определения сероводорода

10.1 Сущность метода

10.1.1 Метод заключается в поглощении сероводорода из природного газа подкисленными растворами хлористого кадмия и последующем иодометрическом титровании образовавшегося сульфида кадмия.

10.1.2 Диапазон измеряемых значений массы сероводорода в анализируемом растворе:

- от 0,2 до 2,0 мг – при использовании для титрования растворов иода и тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³;
- от 2 до 15 мг – при использовании растворов иода и тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³.

10.2 Определение сероводорода при массовой концентрации до 6,00 г/м³

10.2.1 Средства измерений, материалы и реактивы

При выполнении измерений по настоящему методу используют следующие СИ, материалы и реактивы:

- СИ объема газа с пределами допускаемой относительной погрешности не более ± 1 % либо не ниже первого класса точности, обеспечивающие измерение объема исследуемого газа в диапазоне значений объемного расхода, соответствующего фактическому содержанию определяемого компонента (сероводорода либо меркаптановой серы) в газе;
- СИ давления, обеспечивающие измерение атмосферного давления с пределом допускаемой основной погрешности не более 0,3 кПа;
- весы лабораторные по ГОСТ OIML R 76-1 с допускаемой погрешностью взвешивания не более 0,1 г;
- гири по ГОСТ OIML R 111-1;

- СИ температуры, обеспечивающие измерение температуры окружающего воздуха с пределом допускаемой погрешности не более 0,5 °С;
- СИ температуры, обеспечивающие измерение температуры исследуемого газа в СИ объема газа (или после него) с пределом допускаемой погрешности не более 0,3 °С;
- секундомер;
- склянки СН-1-100, СН-1-200 по ГОСТ 25336 или аналогичного типа для поглощения газа;
- колба коническая ТС или ТХС по ГОСТ 25336 вместимостью 250 см³;
- бюретка по ГОСТ 29251 вместимостью 25 см³, с ценой деления 0,1 см³;
- пипетки по ГОСТ 29227 и ГОСТ 29169 вместимостью 10; 25; 50 см³;
- цилиндры мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 10; 25; 50; 100; 250; 500; 1000 см³, исполнение 1 или 3;
- колбы мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 500 и 1000 см³, исполнение 1 или 2;
- склянка из темного стекла с притертой пробкой вместимостью 1000 см³;
- смазка ЦИАТИМ-221 по ГОСТ 9433;
- кадмий хлористый 2,5-водный по ГОСТ 4330;
- кислота соляная по ГОСТ 3118;
- кислота соляная стандарт-титр (фиксанал) $c(\text{HCl}) = 0,1$ моль/дм³;
- иод, стандарт-титр (фиксанал) $c(1/2 \text{I}_2) = 0,1$ моль/дм³;
- натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия), стандарт-титр (фиксанал) $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,1$ моль/дм³;
- крахмал растворимый по ГОСТ 10163;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709;
- азот газообразный по ГОСТ 9293;

Примечание – В соответствии с примечаниями к 9.2.

10.2.2 Подготовка к измерениям

10.2.2.1 Приготовление растворов

Кадмий хлористый, водный раствор с массовой концентрацией 100,4 г/дм³.

(125,0 ± 0,1) г 2,5-водного хлористого кадмия растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1000 см³. Раствор устойчив.

Кислота соляная $c(\text{HCl}) = 0,1$ моль/дм³.

Готовят из стандарт-титра (фиксанала) или отмеряют 8,5 см³ концентрированной соляной кислоты, осторожно при перемешивании помещают в дистиллированную воду и доводят объем раствора водой до 1000 см³. Раствор устойчив.

Иод, стандартные титрованные растворы $c(1/2 \text{I}_2) = 0,1$ моль/дм³ и $c(1/2 \text{I}_2) = 0,01$

моль/дм³ готовят в соответствии с 9.3.1.5.

Натрий серноватистоокислый (тиосульфат натрия), стандартные титрованные растворы $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,1$ моль/дм³ и $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,01$ моль/дм³; готовят в соответствии с 9.3.1.6.

Крахмал, водный раствор с массовой долей 0,5 %; готовят в соответствии с 9.3.1.7.

П р и м е ч а н и е – Для приготовления растворов реактивов допускается пропорционально увеличивать массы реактивов и объемы растворителей. При этом не допускается увеличение абсолютной погрешности взвешивания и относительной погрешности измерения объема.

10.2.2.2 Подготовка оборудования

В две поглотительные склянки помещают по 50 см³ раствора хлористого кадмия массовой концентрацией 100,4 г/дм³ и 15 см³ раствора соляной кислоты $c(\text{HCl}) = 0,1$ моль/дм³.

Шлифы склянок предварительно притирают при помощи смазки ЦИАТИМ-221. Склянки соединяют последовательно встык резиновыми, силиконовыми или поливинилхлоридными муфтами. Вторая склянка служит для контроля неполного поглощения сероводорода в первой склянке. Входную трубку первой поглотительной склянки при помощи гибкой трубки подсоединяют к баллону с азотом, снабженному устройством для сброса давления (редуктором либо вентилем тонкой регулировки), а выходную трубку второй поглотительной склянки – к СИ объема газа.

Для удаления остаточного кислорода из поглотительного раствора и проверки герметичности в условиях лаборатории пропускают через собранную установку азот от 5 до 10 мин с расходом от 1 до 2 дм³/мин. Проверяют герметичность шлифов и мест соединений обмыливанием. Заглушают входную трубку первой склянки и выходную трубку второй склянки и в таком виде транспортируют их к точке отбора.

После продувки пробоотборной линии исследуемым газом подсоединяют ее к входной трубке первой склянки. Выходную трубку второй склянки присоединяют ко входному штуцеру СИ объема газа, оборудованному СИ температуры.

Молярные концентрации применяемых для последующего иодометрического титрования водных растворов иода и тиосульфата натрия, а также рекомендуемые значения объемного расхода и объема исследуемого газа в зависимости от массовой концентрации сероводорода приведены в таблице 3.

10.2.3 Выполнение измерений

10.2.3.1 Устанавливают расход исследуемого газа при помощи вентиля тонкой регулировки (или тройника) в соответствии с таблицей 3.

Таблица 3

Массовая концентрация сероводорода в газе, г/м ³	Объемный расход газа, дм ³ /ч	Объем газа для измерения, дм ³	Молярная концентрация растворов иода $c(1/2 I_2)$ и тиосульфата натрия $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$, моль/дм ³
От 0,010 до 0,025 включ.	От 40 до 90 включ.	От 20 до 60 включ.	0,01
Св. 0,025 « 0,050 «	Св. 40 « 90 «	Св. 10 « 30 «	0,01
« 0,050 « 0,100 «	« 40 « 90 «	« 50 « 100 «	0,1
« 0,100 « 0,200 «	« 40 « 90 «	« 40 « 80 «	0,1
« 0,20 « 0,50 «	« 20 « 40 «	« 15 « 40 «	0,1
« 0,50 « 2,00 «	« 5 « 20 «	« 4 « 15 «	0,1
« 2,00 « 6,00 «	« 5 « 6 «.	« 1 « 4 «.	0,1

Примечания

1. В каждом диапазоне значений массовой концентрации сероводорода в исследуемом газе допускается при выполнении измерений пропускать любой объем исследуемого газа в диапазоне таблицы 3. Рекомендуется при меньшем значении массовой концентрации сероводорода пропускать больший объем исследуемого газа.

2. В каждом диапазоне значений массовой концентрации сероводорода в исследуемом газе допускается при выполнении измерений устанавливать любое значение объемного расхода исследуемого газа из указанных в таблице 3 для соответствующего диапазона.

3. Допускается относительное отклонение пропущенного объема газа от указанного в таблице 3 не более, чем на $\pm 5\%$.

10.2.3.2 Проверяют герметичность шлифов и мест соединений обмыливанием. В случае негерметичности прекращают пропускать исследуемый газ через склянки и устраняют причины негерметичности.

10.2.3.3 После устранения негерметичности продолжают пропускать исследуемый газ с необходимым расходом через поглотительные склянки, следя за тем, чтобы поглотительный раствор во второй склянке оставался прозрачным. Объем исследуемого газа измеряют при помощи СИ объема газа.

10.2.3.4 Записывают показания СИ объема газа, температуру газа в СИ объема газа или после него и атмосферное барометрическое давление.

10.2.3.5 Содержимое первой поглотительной склянки количественно переносят в коническую колбу для титрования, тщательно (особенно при больших массовых концентрациях сероводорода) ополаскивают стенки и трубки склянки дистиллированной водой и добавляют ее в ту же колбу.

10.2.3.6 В колбу пипеткой помещают 10 см^3 водный раствор иода рекомендуемой молярной концентрации и, убедившись в его избытке по бурой окраске раствора, закрывают колбу покровным (часовым) стеклом или пробкой, оставляют в темном месте на время от 1 до 2 мин и быстро титруют избыток иода водным раствором тиосульфата натрия соответствующей молярной концентрации до светло-желтого цвета. Затем прибавляют 1 см^3 водного раствора крахмала и продолжают медленно титровать до исчезновения синей окраски.

10.2.3.7 Содержимое второй поглотительной склянки анализируют аналогично первой.

Пр и м е ч а н и е – Иодометрическое титрование следует проводить в растворах с температурой не более $22 \text{ }^\circ\text{C}$, учитывая летучесть иода и то, что чувствительность крахмала как индикатора с повышением температуры снижается.

10.2.3.8 Непосредственно перед анализом проб исследуемого газа аналогично проводят контрольное титрование, как описано выше, но без пропуска газа.

10.2.3.9 По результатам титрования поглотительного раствора, содержащегося в первой склянке, определяют массовую концентрацию сероводорода в исследуемом газе X_I , г/м^3 , по формуле (поменяй 1 на I в формуле)

$$X_I = \frac{17 \cdot (V_k - V_I) \cdot c}{V_r \cdot K}, \quad (13)$$

где V_k – объем титрованного раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование поглотительного раствора без пропуска исследуемого газа (контрольное титрование), см^3 ;

V_I – объем титрованного раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование поглотительного раствора, содержащегося в первой склянке, после пропуска исследуемого газа, см^3 ;

c – молярная концентрация титрованного раствора тиосульфата натрия, моль/дм^3 ;

17 – масса моль-эквивалента сероводорода, соответствующая 1 дм^3 титрованного раствора тиосульфата натрия с молярной концентрации точно 1 моль/дм^3 , г/моль .

10.2.3.10 По результатам титрования поглотительного раствора, содержащегося во второй склянке, определяют массовую концентрацию сероводорода в газе X_{II} , г/м^3 , по формуле

$$X_{II} = \frac{17 \cdot (V_k - V_{II}) \cdot c}{V_r \cdot K}, \quad (14)$$

где V_{II} – объем титрованного раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрова-

ние поглотительного раствора, содержащегося во второй склянке, после пропускания исследуемого газа, см³.

10.2.3.11 Если значение X_{II} превышает 10 % значения X_I , измерение повторяют, но с меньшими значениями объемного расхода (и, при необходимости, объема) исследуемого газа.

П р и м е ч а н и е – Данное требование следует соблюдать только в том случае, если полученное по 10.2.3.12 значение массовой концентрации сероводорода превышает 0,010. г/м³.

10.2.3.12 Определяют массовую концентрацию сероводорода в газе X , г/м³, по формуле

$$X = X_I + X_{II}. \quad (15)$$

П р и м е ч а н и е – Объемную долю сероводорода при стандартных условиях измерений W_{H_2S} , %, вычисляют по формуле

$$W_{H_2S} = 0,0707 \cdot X, \quad (16)$$

где 0,0707 – коэффициент для перевода значения массовой концентрации сероводорода при стандартных условиях измерений в значение объемной доли в процентах, м³/г. Значение молярной доли сероводорода в процентах получают путем деления значения массовой концентрации сероводорода при стандартных условиях измерений в г/м³, на коэффициент пересчета, равный 14,2 г/м³.

10.2.3.13 Выполняют повторное измерение по 10.2.3.1-10.2.3.12.

10.2.4 Метрологические характеристики (показатели точности) измерений

Метрологические характеристики (показатели точности) измерений массовой концентрации сероводорода иодометрическим методом приведены в таблице 4.

Таблица 4

Массовая концентрация сероводорода, г/м ³	Границы суммарной абсолютной погрешности $\pm \Delta$, г/м ³ , при $P=0,95$	Среднеквадратическое отклонение повторяемости σ_r , г/м ³	Предел повторяемости r , г/м ³ , $P=0,95$, $n=2$	Среднеквадратическое отклонение воспроизводимости σ_R , г/м ³	Предел воспроизводимости R , г/м ³ , $P=0,95$, $n=2$
От 0,010 до 0,020 включ.	0,002	0,0007	0,002	0,0011	0,003
Св.0,020 « 0,050 «	0,005	0,002	0,005	0,0025	0,007
« 0,050 « 0,100 «	0,011	0,004	0,010	0,0054	0,015
« 0,100 « 0,200 «	0,014	0,005	0,015	0,007	0,020
« 0,20 « 0,50 «	0,03	0,01	0,03	0,014	0,04

Окончание таблицы 4

« 0,50 « 2,00 «	0,09	0,03	0,10	0,043	0,12
« 2,00 « 6,00 «	0,25	0,10	0,30	0,125	0,35
« 6,00 « 15,00 «	0,43	0,14	0,4	0,214	0,60
« 15,0 « 20,0 «	1,0	0,3	1,0	0,5	1,4
« 20,0 « 40,0 «	1,8	0,7	2,0	0,89	2,5
« 40,0 « 80,0 «	2,9	1,0	3,0	1,43	4,0
« 80,0 « 150,0 «	3,6	1,4	4,0	1,79	5,0

Примечание – Значения абсолютной расширенной неопределенности $U(\bar{X})$, г/м³, результатов измерений массовой концентрации сероводорода в природном газе (при коэффициенте охвата $k=2$) принимают равными значениям доверительных границ суммарной абсолютной погрешности измерений (при доверительной вероятности $P=0,95$), приведенным в таблице 4, для соответствующего диапазона значений массовой концентрации сероводорода в природном газе.

10.2.5 Обработка и оформление результатов измерений

10.2.5.1 За результат измерений массовой концентрации сероводорода принимают среднее арифметическое значение результатов двух последовательных измерений, полученных в условиях повторяемости \bar{X} , г/м³, если выполняется условие приемлемости, выражаемое соотношением

$$|X_1 - X_2| \leq r, \quad (17)$$

где X_1, X_2 – результаты последовательных измерений массовой концентрации сероводорода, г/м³;

r – значение предела повторяемости (таблица 4), г/м³.

10.2.5.2 Если условие, выражаемое соотношением (17), не выполняется, проводят еще одно измерение в условиях повторяемости. За результат измерений массовой концентрации сероводорода \bar{X} (г/м³) принимают среднее арифметическое значение результатов трех измерений, если выполняется условие, выражаемое соотношением

$$X_{\max} - X_{\min} \leq CR_{0,95}, \quad (18)$$

где X_{\max}, X_{\min} – максимальное и минимальное значения из полученных трех результатов измерений массовой концентрации сероводорода, г/м³;

$CR_{0,95}$ – значение критического диапазона для уровня вероятности $P = 0,95$, г/м³, которое вычисляют по формуле

$$CR_{0,95} = 3,3 \cdot \sigma_r, \quad (19)$$

где 3,3 – коэффициент критического диапазона для трех результатов измерений;

σ_r – среднеквадратическое отклонение повторяемости (таблица 4), г/м³.

10.2.5.3 Результат измерений массовой концентрации сероводорода $\bar{\bar{X}}$, г/м³, представляют в виде

$$\bar{\bar{X}} = (\bar{X} \pm \Delta), P=0,95, \quad (20)$$

где \bar{X} – среднее арифметическое значение результатов измерений массовой концентрации сероводорода, признанных приемлемыми по 10.2.5.1 или 10.2.5.2, г/м³;

$\pm \Delta$ – границы абсолютной погрешности измерений, г/м³ (таблица 4).

10.2.5.4 В случае невыполнения условия, выражаемого соотношением (18), результат измерений массовой концентрации сероводорода представляют в виде

$$\bar{\bar{X}} = (\bar{X}_{(2)} \pm \Delta), P=0,95, \quad (21)$$

где $\bar{X}_{(2)}$ – второй наименьший из трех результатов измерений (медиана результатов измерений) массовой концентрации сероводорода, г/м³.

П р и м е ч а н и е – Допускается результат определения массовой концентрации сероводорода в природном газе $\bar{\bar{X}}$, г/м³, представлять в виде выражения

$$\bar{\bar{X}} = (\bar{X}_i \pm U(\bar{X})), k=2, \quad (22)$$

где $U(\bar{X})$ – абсолютная расширенная неопределенность результатов определения массовой концентрации сероводорода в природном газе иодометрическим методом по таблице 4 (при коэффициенте охвата $k=2$), г/м³;

\bar{X}_i – среднее арифметическое значение или медиана результатов измерений массовой концентрации сероводорода, г/м³, в зависимости от выполнения условия, выражаемого соотношением (18).

10.2.5.5 В диапазоне значений массовой концентрации сероводорода от 0,010 до 0,200 г/м³ результат измерений и значение абсолютной погрешности метода измерений записывают с точностью до трех десятичных знаков, в диапазоне свыше 0,20 до 6,00 г/м³ – до двух десятичных знаков.

10.2.5.6 Если результат измерений массовой концентрации сероводорода менее нижней границы диапазона измерений, то делают следующую запись: «массовая концентрация сероводорода – менее 0,010 г/м³». Если требуется более точная информация, то проводят повторное определение массовой концентрации сероводорода потенциометрическим или фотоколориметрическим методом в соответствии с настоящим стандартом.

10.2.5.7 Если результат измерений массовой концентрации сероводорода более

верхней границы диапазона измерений, то делают следующую запись: «массовая концентрация сероводорода – более 6,00 г/м³». Вместо слов «менее» и «более» при записи результата допускается использовать знаки «<» и «>».

10.2.5.8 Если требуется более точная информация, проводят повторное определение массовой концентрации сероводорода иодометрическим методом в соответствии с 10.3.

10.3 Определение сероводорода при массовой концентрации более 6,00 г/м³

10.3.1 Сущность метода

Определение сероводорода при его массовой концентрации в исследуемом газе более 6,00 г/м³ проводят по 10.1.1 с промежуточным отбором малых объемов пробы исследуемого газа в стеклянные неградуированные газовые пипетки способом сухой продувки и последующим вытеснением пробы в поглотительные склянки инертным вытеснительным газом.

П р и м е ч а н и е – При отсутствии вытеснительного газа допускается проводить прямой отбор проб исследуемого газа непосредственно из источника газа пропусканием через поглотительные склянки и измерением остаточного объема газа (после поглощения сероводорода) на выходе из поглотительных склянок градуированной газовой пипеткой исполнения 2 по ГОСТ 18954 с уравнивательной склянкой. Способ определения приведен в приложении А.

10.3.2 Средства измерений, материалы и реактивы

При выполнении измерений по настоящему методу используют средства измерений, материалы и реактивы по 10.2.1, а также следующие СИ, материалы и реактивы:

- пипетки для отбора проб исследуемого газа по ГОСТ 18954 номинальной вместимостью 50; 100; 200; 500; 1000 см³, исполнения 1;
- чашка фарфоровая термостойкая по ГОСТ 9147, № 5 или 6;
- цилиндр для маностата по ГОСТ 1770 или ГОСТ 18481 высотой от 250 до 300 мм;
- склянка с тубусом (бутыль Вульфа) по ГОСТ 25336;
- счетчик пузырьков – склянка типа СН-1-25 или СН-1-100 по ГОСТ 25336 со специально оттянутым на конус концом трубки внутренним диаметром на конце от 1 до 2 мм;
- масло трансформаторное по ГОСТ 982 или масло вазелиновое медицинское по ГОСТ 3164;
- компрессор, обеспечивающий подачу воздуха с расходом не менее 100 см³/мин, не загрязненного посторонними примесями масла, газов, пыли;

П р и м е ч а н и е – Допускается использовать сетевой сжатый воздух, соответствующий требованиям ГОСТ 17433. Необходимый расход воздуха устанавливают при помощи вентиля тонкой регулировки.

- калий двуххромовокислый по ГОСТ 4220;
- кислота серная по ГОСТ 4204;

- смесь хромовая: $(5,0 \pm 0,1)$ г кристаллического двуххромовокислого калия добавляют к 100 г концентрированной серной кислоты и, помешивая стеклянной палочкой, нагревают в фарфоровой чашке на водяной бане до растворения;

- кальций хлористый гранулированный безводный;

- азот газообразный по ГОСТ 9293;

- ацетон по ГОСТ 2603;

- спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962, ГОСТ 18300, ГОСТ 17299 или свежеперегнанный спирт этиловый технический синтетический ректификованный;

- зажим винтовой;

- трубка соединительная T-образная по ГОСТ 25336, типа ТС-T, диаметром 10 мм;

- трубка хлоркальциевая U-образная по ГОСТ 25336, типа ТХ-U, исполнения 2 или 3, высотой от 100 до 150 мм;

- бумага фильтровальная по ГОСТ 12026;

- вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556;

Примечание – В соответствии с примечаниями к 9.2.

10.3.3 Подготовка к измерениям

10.3.3.1 Приготовление растворов

Применяют растворы по 10.2.2.1, кроме водных растворов иода и тиосульфата натрия молярной концентрацией 0,01 моль/дм³.

Кадмий хлористый, водный раствор массовой концентрацией 301,2 г/дм³.

Для приготовления раствора $(375,0 \pm 0,1)$ г 2,5-водного хлористого кадмия растворяют в дистиллированной воде, добавляют 5 см³ раствора соляной кислоты 1:1 и доводят объем до 1000 см³ дистиллированной водой. Раствор устойчив.

Кислота соляная, водный раствор 1:1.

Готовят добавлением одной объемной части концентрированной соляной кислоты к одной объемной части дистиллированной воды. Раствор устойчив.

Примечание – Для приготовления растворов реактивов допускается пропорционально увеличивать массы реактивов и объемы растворителей. При этом не допускается увеличение абсолютной погрешности взвешивания и относительной погрешности измерения объема.

10.3.3.2 Подготовка пипетки

Пробы исследуемого газа отбирают в сухие неградуированные газовые пипетки.

В зависимости от предполагаемой массовой концентрации сероводорода для отбора проб применяют пипетки рекомендуемыми номинальными вместимостями, указанными в таблице 5.

Пипетку для отбора проб газа промывают хромовой смесью, водой, ополаскивают

дистиллированной водой, этиловым спиртом и высушивают продувкой сухим воздухом. Муфты и пробки кранов пипетки протирают ватным тампоном, смоченным в ацетоне, смазывают тонким слоем смазки ЦИАТИМ-221 и краны притирают. Подготовку пипетки проводят в случае потери ей герметичности или при использовании новой пипетки.

Таблица 5

Массовая концентрация сероводорода, г/м ³	Номинальная вместимость пипетки, см ³
От 6 до 10 включ.	1000
Св. 10 « 20 «	500
« 20 « 50 «	200
« 50 « 100 «	100
« 100 « 150 «	50

10.3.3.3 Проверка герметичности пипетки

Предварительно проверяют вместимость пипетки путем создания в ней небольшого избыточного давления воздуха или азота.

Для предотвращения разрушения пипетки в результате воздействия повышенного давления перед ней рекомендуется устанавливать маностат.

После продувки пипетки воздухом (азотом) в течение 5 мин с расходом от 0,1 до 0,2 дм³/мин, измеренным СИ объема газа, создают избыточное давление в пипетке, закрывая сначала кран на выходе, а после появления пузырьков воздуха (азота) в маностате – на входе пипетки.

П р и м е ч а н и е – Маностат представляет собой цилиндр с опущенной в него трубкой (внутренним диаметром от 3 до 4 мм), заполненный трансформаторным или вазелиновым маслом таким образом, чтобы трубка была погружена в масло на глубину от 150 до 200 мм и расстояние от нижнего конца трубки до дна цилиндра составляло не менее 10 мм. Маностат обеспечивает безопасность работы путем сброса избыточного давления в системе.

Пипетку выдерживают при комнатной температуре от 20 до 30 мин.

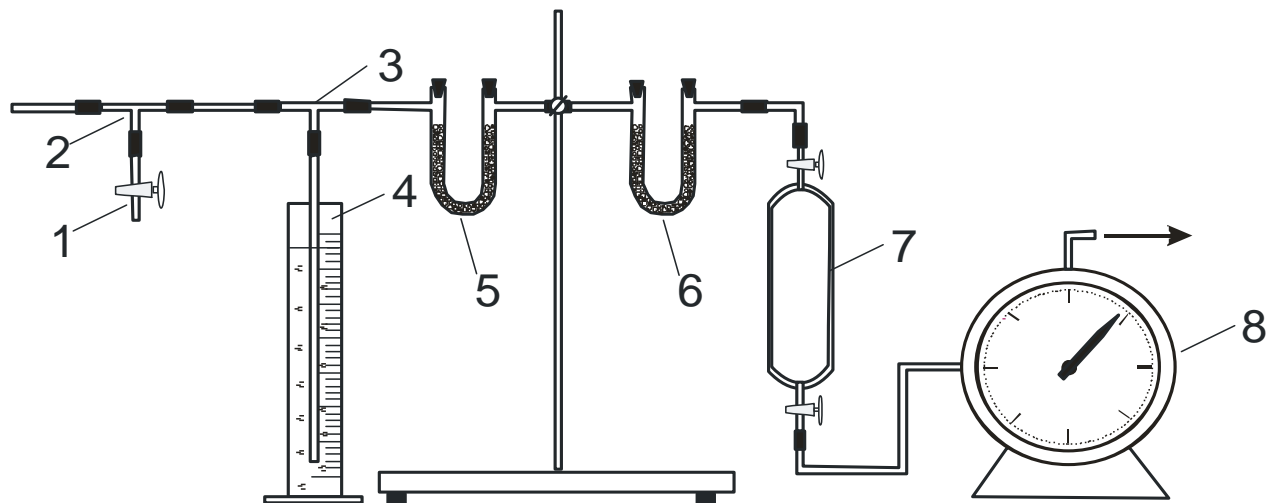
Присоединяют пипетку к счетчику пузырьков. Счетчик пузырьков предварительно заполняют трансформаторным или вазелиновым маслом так, чтобы внутренняя трубка была погружена в масло на 1 мм.

Открывают выходной кран пипетки. Появление пузырьков воздуха (азота) в счетчике пузырьков указывает на достаточную герметичность пипетки. При отсутствии пузырьков воздуха (азота) в счетчике пузырьков после открытия выходного крана пипетки проводят ее подготовку по 10.3.3.2 и повторную проверку на герметичность.

Пипетку, не прошедшую повторную проверку на герметичность, отбраковывают.

10.3.3.4 Определение вместимости пипетки

Для заполнения пипетки воздухом используют установку, собранную при помощи резиновых, силиконовых или поливинилхлоридных муфт и представленную на рисунке 1.



1 – винтовой зажим; 2, 3 – Т-образные трубки; 4 – маностат; 5,6 – U-образные трубки;
7 – пипетка; 8 – СИ объема газа

Рисунок 1 – Установка для заполнения пипетки воздухом

При использовании азота применяют аналогичную установку, но без использования U-образных трубок с осушителем (гранулированным хлористым кальцием).

После заполнения U-образных трубок осушителем оба конца трубок уплотняют гигроскопической ватой.

Перед заполнением пипетку продувают воздухом (азотом) через установку, изображенную на рисунке 1, с расходом, указанным в таблице 6, установленным при помощи винтового зажима 1 (рисунок 1), в количестве от 10 до 15 номинальных вместимостей пипетки.

Значение объемного расхода воздуха (азота) определяют при помощи СИ объема газа (8) и секундомера (см. рисунок 1).

Затем в пипетке создают избыточное давление по 10.3.3.3. Пипетку отсоединяют от установки, переносят к аналитическим весам и соединяют со счетчиком пузырьков. Температура воздуха в весовой комнате не должна быть ниже температуры воздуха возле установки для заполнения пипетки более чем на 2 °С.

Примечания

1 При всех операциях желательно брать пипетку за концы отводных трубок.

2 После всех операций пипетку тщательно вытирают снаружи предпочтительно льняной или иной тканью, не оставляющей ворсинок.

Таблица 6 – Зависимость объемного расхода воздуха (азота) при продувке пипетки от ее номинальной вместимости

Номинальная вместимость пипетки, см ³	Объемный расход воздуха (азота), дм ³ /мин
1000	1,0
500	0,5
200	0,2
100	0,1
50	0,1

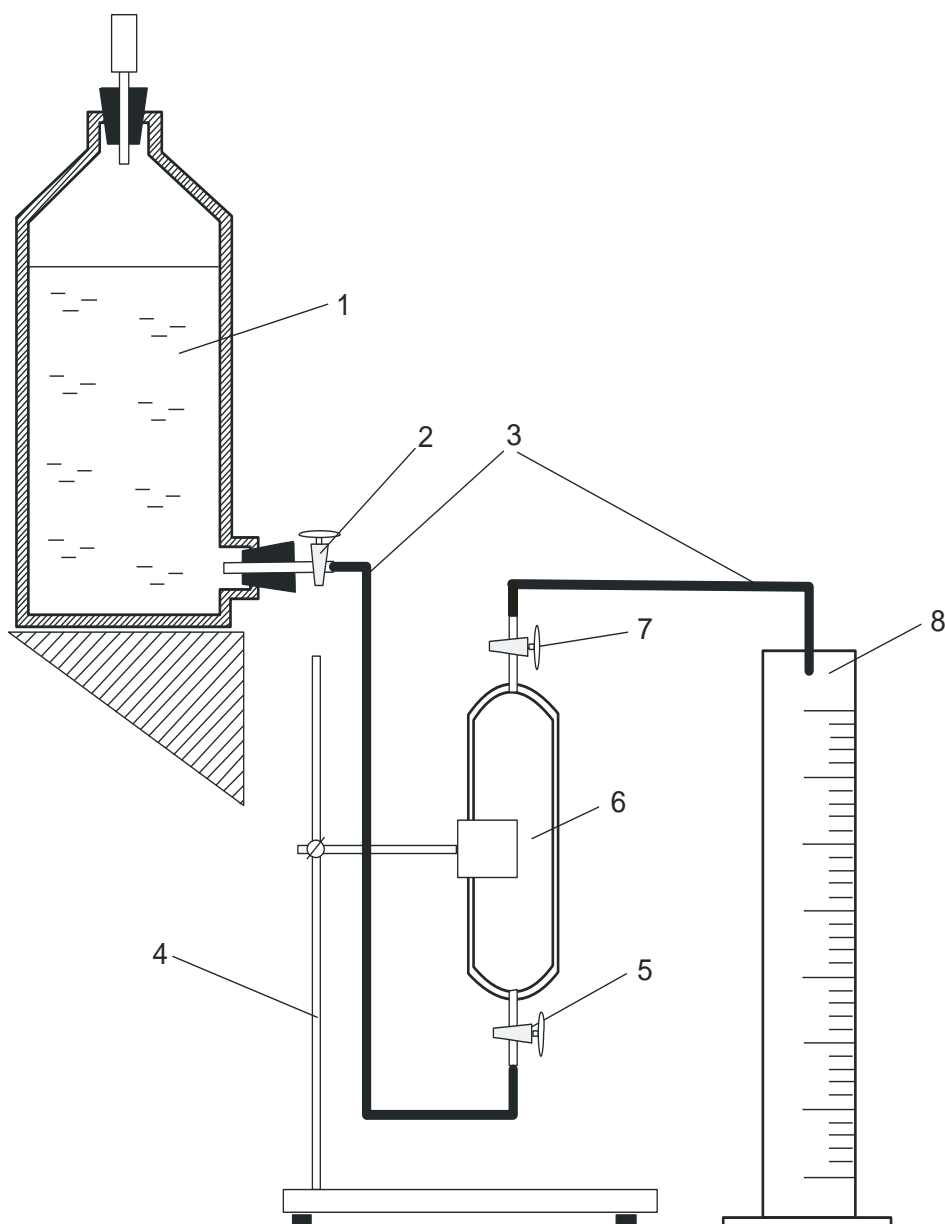
Пипетку со счетчиком пузырьков выдерживают около весов от 20 до 30 мин, открывают выходной кран и выравнивают давление внутри пипетки с атмосферным давлением (до прекращения выделения пузырьков). Затем кран закрывают, пипетку отсоединяют от счетчика пузырьков и взвешивают на весах с допускаемой погрешностью взвешивания не более 0,1 г. Записывают барометрическое давление и температуру окружающей среды (около весов).

Затем пипетку устанавливают на штативе строго вертикально и через нижний кран заполняют свежeproкипяченной и охлажденной до комнатной температуры дистиллированной водой с помощью бутылки Вульфа 1 (рисунок 2).

Заполнение ведут таким образом, чтобы на стенках внутри пипетки, в отводных трубках и каналах кранов не оставалось пузырьков воздуха. Излишек воды сливают в мерный цилиндр 8 (рисунок 2).

Через 10 минут после заполнения пипетки водой и удаления пузырьков воздуха закрывают сначала нижний, затем верхний краны пипетки, излишки воды из отводных трубок удаляют фильтровальной бумагой.

Протирают внешнюю поверхность пипетки льняной тканью, смоченной спиртом, высушивают продувкой чистым воздухом и взвешивают с допускаемой погрешностью взвешивания не более 0,1 г.



1 – склянка с тубусом (бутыль Вульфа); 2 – кран; 3 – соединительные шланги;

4 – штатив; 5,7 – краны пипетки; 6 – пипетка; 8 – мерный цилиндр

Рисунок 2 – Схема установки для заполнения пипетки дистиллированной водой

Вместимость пипетки V_n , дм^3 , вычисляют по формуле

$$V = \frac{m_B - m_r}{\rho_B - \rho_r} \cdot K, \quad (23)$$

где m_B – масса пипетки с дистиллированной водой, г;

m_r – масса пипетки с воздухом (азотом), г;

ρ_B – плотность дистиллированной воды при температуре взвешивания, г/дм^3 , определяют по таблице В.1 (приложение В);

ρ_r – плотность воздуха (азота) при стандартных условиях измерений, г/дм^3 , (плотности

воздуха и азота при стандартных условиях измерений равны, соответственно, 1,20445 г/дм³ и 1,16483 г/дм³).

Результаты отдельных определений вместимости пипетки записывают с точностью до четвертого десятичного знака.

За результат определения вместимости пипетки принимают среднее арифметическое значение результатов двух определений, если выполняется условие приемлемости, выражаемое соотношением

$$\frac{2 \cdot |V_{1п} - V_{2п}|}{(V_{1п} + V_{2п})} \leq 0,01, \quad (24)$$

где 2 – коэффициент для вычисления среднего арифметического значения результатов двух определений вместимости пипетки;

$V_{1п}$, $V_{2п}$ – результаты двух определений вместимости пипетки, дм³.

Если условие, выражаемое соотношением (24), не выполняется, то выясняют причины неудовлетворительного результата, устраняют их и повторяют определение вместимости пипетки заново.

Результат определения вместимости пипетки регистрируют в кубических дециметрах с точностью до четвертого десятичного знака.

Определение вместимости пипетки проводят перед первым использованием и далее не реже одного раза в шесть месяцев.

10.3.3.5 Отбор пробы исследуемого газа в пипетку

Пипетку с открытыми кранами присоединяют к пробоотборной линии, предварительно продутой исследуемым газом.

Для предотвращения разрушения пипетки в результате воздействия повышенного давления перед ней рекомендуется устанавливать маностат, заполненный в соответствии с 8.11 соответствующим раствором гидроокиси натрия.

Для отбора представительной пробы пипетку продувают не менее чем 10÷15-кратным объемом исследуемого газа. Объем исследуемого газа для продувки контролируют на выходе из пипетки при помощи СИ объема газа.

Перед сбросом в атмосферу на выходе из пипетки продувочный газ очищают от сернистых соединений по 8.11.

После продувки закрывают выходной кран и после появления пузырьков газа в маностате входной кран пипетки, затем отсоединяют пипетку от пробоотборной линии.

10.3.3.6 Подготовка установки для выполнения измерений

Пипетку с пробой исследуемого газа выдерживают при комнатной температуре от

20 до 30 мин. Давление исследуемого газа в пипетке приводят к атмосферному, сбрасывая избыточное давление через счетчик пузырьков, заполненный в соответствии с 8.11 соответствующим раствором гидроокиси натрия, до прекращения выделения пузырьков газа.

Регистрируют температуру воздуха в помещении и барометрическое атмосферное давление.

Пипетку с пробой исследуемого газа закрепляют в вертикальном положении. Оставшийся в отводах обоих кранов пипетки исследуемый газ выдувают вытеснительным газом (азотом или другим инертным газом).

Если вытеснительный газ имеет плотность более высокую, чем плотность исследуемого газа, нижний отвод пипетки подсоединяют к источнику вытеснительного газа, а к верхнему отводу пипетки присоединяют две (или более при отсутствии пипетки меньшей вместимости) последовательно соединенные между собой поглотительные склянки, предварительно заполненные раствором подкисленного хлористого кадмия согласно 10.2.2.2.

В противном случае, к источнику вытеснительного газа подсоединяют верхний отвод пипетки, а поглотительные склянки присоединяют к нижнему отводу пипетки.

Перед заполнением шлифы склянок притирают при помощи смазки ЦИАТИМ-221.

К выходной трубке последней поглотительной склянки присоединяют СИ объема газа, оборудованное СИ температуры.

Перед присоединением пипетки для удаления остаточного кислорода из поглотительного раствора и проверки герметичности пропускают через систему, состоящую из поглотительных склянок и СИ объема газа, азот от 5 до 10 мин с объемным расходом от 1 до 2 дм³/мин. Проверяют герметичность шлифов и мест соединений обмыливанием.

П р и м е ч а н и е – При высокой массовой концентрации сероводорода (свыше 100 г/м³) допускается использовать для его поглощения подкисленный раствор хлористого кадмия массовой концентрацией 301,2 г/дм³.

10.3.4 Выполнение измерений

10.3.4.1 Пробу исследуемого газа из пипетки вытесняют 10÷15-кратным объемом вытеснительного газа через поглотительные склянки. В начале продувки расход исследуемого газа устанавливают равным одному-двум пузырькам в секунду. Когда основная часть исследуемого газа будет вытеснена в раствор, расход постепенно увеличивают до 20 дм³/ч.

10.3.4.2 После окончания пропускания исследуемого газа содержимое поглотительных склянок анализируют в соответствии с 10.2.3, применяя для иодометрического

титрования растворы иода и тиосульфата натрия молярной концентрацией 0,1 моль/дм³.

10.3.4.3 При определении высоких массовых концентраций сероводорода 10 см³ иода может быть недостаточно. В этом случае добавляют еще 5 см³ раствора иода и продолжают титрование. Контрольное титрование также проводят с 15 см³ раствора иода.

10.3.4.4 Аналогично анализируют содержимое второй поглотительной склянки.

10.3.4.5 По результатам титрования поглотительного раствора, содержащегося в первой склянке, определяют массовую концентрацию сероводорода в газе X_I (г/м³) по формуле (13). При этом V_r – объем исследуемого газа, равный вместимости газовой пипетки, определенной по 10.3.3.4, дм³.

10.3.4.6 По результатам титрования поглотительного раствора, содержащегося во второй склянке, определяют массовую концентрацию сероводорода в газе X_{II} (г/м³) по формуле (14). При этом V_r – объем исследуемого газа, равный вместимости газовой пипетки, определенной по 10.3.3.4, дм³.

10.3.4.7 Если значение X_{II} не превышает 10 % значения X_I , определяют массовую концентрацию сероводорода в исследуемом газе X (г/м³) по формуле (15).

10.3.4.8 Объемную долю сероводорода при стандартных условиях W_{H_2S} (%) вычисляют по формуле (16). При этом V_r – объем исследуемого газа, равный вместимости газовой пипетки, определенной по 10.3.3.4, дм³.

10.3.4.9 Если значение X_{II} составляет более 10 % значения X_I , используют пипетку меньшей номинальной вместимости.

10.3.4.10 При отсутствии газовых пипеток меньшей номинальной вместимости допускается выбрать такое количество поглотительных склянок, чтобы поглотительный раствор в последней из них оставался прозрачным.

10.3.4.11 Массовую концентрацию X , г/м³, в этом случае определяют по формуле

$$X = \frac{17 \cdot \left(\sum_{i=1}^n (V_k - V_i) \right) \cdot c}{V_r \cdot K}, \quad (25)$$

где n – количество поглотительных склянок;

V_i – объем титрованного раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование поглотительного раствора, содержащегося в i -й склянке, после пропускания исследуемого газа, см³;

V_r – объем исследуемого газа, равный вместимости газовой пипетки, определенной по 10.3.3.4, дм³.

10.3.4.12 Выполняют повторное измерение по 10.3.4.1-10.3.4.11.

10.3.5 Метрологические характеристики (показатели точности) измерений

Метрологические характеристики (показатели точности) измерений массовой концентрации сероводорода приведены в таблице 4.

10.3.6 Обработка и оформление результатов измерений

10.3.6.1 Выполняют операции по 10.2.5.1 – 10.2.5.4.

10.3.6.2 В диапазоне значений массовой концентрации сероводорода от 6,00 до 15,00 г/м³ результат измерений и значение абсолютной погрешности метода измерений записывают с точностью до двух десятичных знаков, в диапазоне свыше 15,0 г/м³ – с точностью до одного десятичного знака.

10.3.6.3 Если результат измерений массовой концентрации сероводорода менее нижней границы диапазона измерений, то делают следующую запись: «массовая концентрация сероводорода – менее 6,00 г/м³». Вместо слова «менее» при записи результата допускается использовать знак «<». Если требуется более точная информация, проводят повторное определение массовой концентрации сероводорода иодометрическим методом в соответствии с 10.2.

11 Фотоколориметрический метод определения меркаптановой серы

11.1 Сущность метода

Метод заключается в поглощении меркаптанов щелочным раствором хлористого кадмия из предварительно очищенного от сероводорода исследуемого газа и последующем фотоколориметрическом или спектрофотометрическом определении смеси красных красителей, образующихся при взаимодействии меркаптидов кадмия с *N,N*-диметил-*p*-фенилендиамином в присутствии хлорида железа (III).

11.2 Средства измерений, материалы и реактивы

При выполнении измерений по настоящему методу используют средства измерений, материалы и реактивы по 9.2 за исключением уксуснокислого цинка, уксусной кислоты, сернистого натрия, а также следующие СИ, материалы и реактивы:

- колба мерная по ГОСТ 1770 вместимостью 25 см³;
- кадмий хлористый 2,5-водный по ГОСТ 4330;
- натрия гидроокись, стандарт-титр (фиксанал) $c(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/дм³ или натрия гидроокись по ГОСТ 4328;
- этилмеркаптан с плотностью от 0,8300 до 0,8400 г/см³;
- государственный стандартный образец (ГСО) этилмеркаптан (меркаптановой серы 1 мг/см³), фон – этанол;

- спирт этиловый ректифицированный по ГОСТ 5962, ГОСТ 18300, ГОСТ 17299 или свежеперегнанный спирт этиловый технический синтетический ректифицированный;

Примечание – В соответствии с примечаниями к 9.2.

11.3 Подготовка к измерениям

11.3.1 Приготовление растворов

11.3.1.1 Применяют растворы по 9.3.1, кроме 9.3.1.1 и 9.3.1.8.

11.3.1.2 Кадмий хлористый, водный раствор массовой концентрацией 100,4 г/дм³; готовят по 10.2.2.1.

11.3.1.3 Кадмий хлористый, водный раствор массовой концентрацией 301,2 г/дм³; готовят по 10.3.3.1.

11.3.1.4 Натрия гидроокись, водный раствор $c(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/дм³.

Водный раствор натрия гидроокиси готовят из стандарт-титра (фиксанала). При отсутствии стандарт-титра (4,000 ± 0,003) г гидроокиси натрия растворяют в свежепрокипяченной дистиллированной воде, не содержащей углекислого газа, в мерной колбе вместимостью 1000 см³. Раствор устойчив.

11.3.1.5 Кислота соляная, водный раствор 1:1; готовят по 10.3.3.1.

11.3.1.6 Этилмеркаптан, стандартные спиртовые растворы для установления градуировочной характеристики.

Для приготовления исходного спиртового раствора этилмеркаптана в мерную колбу с притертой пробкой вместимостью 25 см³ вносят около 15 см³ этилового спирта. Колбу взвешивают на весах с допускаемой погрешностью взвешивания не более 0,003 г. Затем в колбу вносят пипеткой 0,25 г (0,30 см³) этилмеркаптана, опуская конец пипетки на уровень спирта, и вновь взвешивают. Доводят объем раствора до метки этиловым спиртом.

Точную массовую концентрацию приготовленного раствора этилмеркаптана в пересчете на меркаптановую серу устанавливают иодометрическим (или потенциометрическим) титрованием.

Примечание – В соответствии с примечанием к 10.2.3.7.

Для иодометрического титрования в коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают 50 см³ водного раствора хлористого кадмия массовой концентрацией 100,4 г/дм³, 15 см³ водного раствора гидроокиси натрия $c(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/дм³ и добавляют пипеткой 1 см³ спиртового раствора этилмеркаптана, опуская конец пипетки на уровень поглотительного раствора. Затем в колбу вносят пипеткой 25 см³ титрованного раствора иода $c(1/2 \text{I}_2) = 0,1$ моль/дм³.

Закрывают колбу пробкой или покровным стеклом, выдерживают в темном месте

от 1 до 2 мин.

Добавляют 10 см³ водного раствора соляной кислоты 1:1 и непосредственно после этого быстро титруют водным раствором тиосульфата натрия $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,1$ моль/дм³ до светло-желтого цвета. Затем в качестве индикатора добавляют несколько капель водного раствора крахмала и продолжают медленно титровать до исчезновения синей окраски.

Проводят три последовательных титрования и определяют объем титрованного раствора тиосульфата натрия V_M (см³), израсходованный на титрование раствора иода, содержащего этилмеркаптан, как среднее арифметическое значение результатов трех титрований. Расхождение между максимальным и минимальным результатами титрования не должно превышать 0,3 см³.

Предварительно проводят три последовательных контрольных титрования иодсодержащего раствора аналогично описанному выше, но без добавления раствора этилмеркаптана.

Определяют объем титрованного раствора тиосульфата натрия V_{XM} (см³), израсходованный на контрольное титрование раствора иода, как среднее арифметическое значение результатов трех титрований. Расхождение между максимальным и минимальным результатами титрования не должно превышать 0,3 см³.

При определении объемов титрованных растворов тиосульфата натрия вычисленное среднее арифметическое значение результатов трех титрований записывают с точностью до 1 десятичного разряда.

Массовую концентрацию меркаптановой серы X_M , мг/см³, в исходном растворе этилмеркаптана вычисляют по формуле

$$X_M = \frac{32 \cdot (V_{XM} - V_M) \cdot c}{V_3}, \quad (26)$$

где c – молярная концентрация титрованного раствора тиосульфата натрия, моль/дм³;

32 – масса моль-эквивалента меркаптановой серы, соответствующая 1 дм³ титрованного раствора тиосульфата натрия молярной концентрации точно 1 моль/дм³, г/моль;

V_3 – объем раствора этилмеркаптана, взятый на титрование, см³.

Точная массовая концентрация приготовленного спиртового раствора этилмеркаптана в пересчете на меркаптановую серу, определенная по результатам титрования, должна находиться в интервале от 4,9 до 5,5 мг/см³. В противном случае готовят новый спиртовой раствор этилмеркаптана с пересчетом исходной навески и определяют его точную массовую концентрацию в соответствии с настоящим стандартом. Раствор устойчив в течение месяца.

Рабочий раствор I этилмеркаптана готовят 10-кратным разбавлением исходного раствора этилмеркаптана этиловым спиртом.

Рабочий раствор II этилмеркаптана готовят 10-кратным разбавлением рабочего раствора I этилмеркаптана этиловым спиртом.

Рабочие растворы этилмеркаптана готовят непосредственно перед установлением градуировочной характеристики.

При наличии в лаборатории ГСО этилмеркаптана в этаноле, рабочий раствор II этилмеркаптана готовят 20-кратным разбавлением ГСО этиловым спиртом непосредственно перед установлением градуировочной характеристики.

П р и м е ч а н и е – Для приготовления растворов реактивов допускается пропорционально увеличивать массы реактивов и объемы растворителей. При этом не допускается увеличение абсолютной погрешности взвешивания и относительной погрешности измерения объема.

11.3.2 Установление градуировочной характеристики

11.3.2.1 Линейную градуировочную характеристику (далее – градуировочную характеристику), выражающую зависимость оптической плотности анализируемого раствора от массы меркаптановой серы, устанавливают по растворам для градуировки, приготовленным в трех сериях. Каждую серию, состоящую из восьми растворов для градуировки, готовят из свежеприготовленного рабочего раствора II этилмеркаптана.

П р и м е ч а н и е – Градуировочную характеристику допускается устанавливать при помощи паровых смесей этилмеркаптана с использованием дозатора диффузионно-динамического типа «Микрогаз».

11.3.2.2 В ряд мерных колб вместимостью 100 см³ каждая помещают по 50 см³ водного раствора хлористого кадмия массовой концентрацией 100,4 г/дм³ и 15 см³ раствора гидроксида натрия с(NaOH) = 0,1 моль/дм³. В каждую колбу добавляют 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0 см³ рабочего раствора II этилмеркаптана, держа конец пипетки на уровне поглотительного раствора.

11.3.2.3 Содержание меркаптановой серы в каждом из растворов m_m , мкг, для градуировки вычисляют по формуле

$$m_m = 10 \cdot V_{рз} \cdot X_m, \quad (27)$$

где $V_{рз}$ – объем рабочего раствора II этилмеркаптана, добавленного в мерную колбу, см³;

10 – коэффициент для пересчета миллиграммов в микрограммы и учитывающий разбавление исходного спиртового раствора этилмеркаптана.

11.3.2.4 В каждую колбу вносят пипеткой 10 см³ раствора *N,N*-диметил-*p*-фенилендиамина, перемешивают, добавляют 5 см³ раствора хлорида железа (III), вновь тщательно перемешивают, доводят объем до метки дистиллированной водой и еще раз тщательно перемешивают. Одновременно готовят контрольный раствор, содержащий те

же растворы, но без добавления спиртового раствора этилмеркаптана.

11.3.2.5 Через 30 мин измеряют оптическую плотность градуировочных растворов по отношению к контрольному раствору.

Примечание – Если образование окраски происходит медленно, растворы нагревают, помещая колбы в горячую воду при температуре от 50 °С до 60 °С на время от 10 до 15 мин. После охлаждения растворов до исходной температуры измеряют их оптическую плотность.

11.3.2.6 Измерение оптической плотности проводят в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 50 мм при длине волны 496 нм. При определении оптической плотности растворов во всех трех сериях необходимо использовать один комплект кювет.

Примечание – Допускается выполнять измерение оптической плотности при длине волны 490 нм.

11.3.2.7 Используя метод наименьших квадратов, определяют коэффициент (коэффициенты) градуировочной характеристики.

11.3.3 Подготовка оборудования

11.3.3.1 В две склянки для поглощения меркаптанов помещают по 50 см³ водного раствора хлористого кадмия массовой концентрацией 100,4 г/дм³ и 15 см³ водного раствора гидроксида натрия с(NaOH) = 0,1 моль/дм³.

11.3.3.2 Шлифы склянок предварительно притирают при помощи смазки ЦИАТИМ-221. Склянки для поглощения меркаптанов устанавливают после склянок для поглощения сероводорода.

11.3.3.3 При совместном определении меркаптанов и сероводорода первые две склянки заполняют одним из поглотительных растворов в соответствии с выбранным методом определения сероводорода.

11.3.3.4 Если совместное определение сероводорода и меркаптанов невозможно (или не требуется), проводят предварительную очистку исследуемого газа от сероводорода. Для этого первые две (или более) поглотительные склянки заполняют подкисленным по 10.2.2.2 водным раствором хлористого кадмия массовой концентрацией 100,4 или 301,2 г/дм³ в зависимости от предполагаемой массовой концентрации сероводорода в исследуемом газе.

11.3.3.5 Поглотительные склянки соединяют последовательно встык резиновыми, силиконовыми или поливинилхлоридными муфтами.

11.3.3.6 Входную трубку первой склянки подключают к источнику азота, а выходную трубку последней склянки – к входному штуцеру СИ объема газа.

11.3.3.7 Для удаления остаточного кислорода из поглотительных растворов и проверки герметичности в условиях лаборатории пропускают через собранную установку азот от 5 до 10 мин с объемным расходом от 1 до 2 дм³/мин. Проверяют герметичность

шлифов и мест соединений обмыливанием. Заглушают входную трубку первой склянки и выходную трубку последней склянки и в таком виде транспортируют их к точке отбора исследуемого газа.

11.3.3.8 После продувки пробоотборной линии исследуемым газом, подсоединяют ее к входной трубке первой поглотительной склянки. Выходную трубку последней поглотительной склянки присоединяют к входному штуцеру СИ объема газа, оборудованному термометром.

11.3.3.9 Рекомендуемые значения объемного расхода и объема исследуемого газа для измерения в зависимости от массовой концентрации меркаптановой серы приведены в таблице 7.

Таблица 7

Массовая концентрация меркаптановой серы в газе, г/м ³	Объемный расход газа, дм ³ /ч	Объем газа для измерения, дм ³
От 0,0010 до 0,0050 включ.	От 40 до 80 включ.	От 20 до 100 включ.
Св. 0,0050 « 0,0100 «	Св. 10 « 40 «	Св. 10 « 20 «
« 0,010 « 0,050 «	« 5 « 10 «	« 2 « 10 «
« 0,050 « 0,100 «	« 5 « 10 «	« 1 « 2 «
« 0,100 « 0,250 «	« 5 « 6 «	Не более 1
<p>Примечания</p> <p>1. В каждом диапазоне значений массовой концентрации меркаптановой серы в исследуемом газе допускается при выполнении измерений пропускать любой объем исследуемого газа в диапазоне таблицы 7. Рекомендуется при меньшем значении массовой концентрации меркаптановой серы пропускать больший объем исследуемого газа.</p> <p>2. В каждом диапазоне значений массовой концентрации меркаптановой серы допускается при выполнении измерений устанавливать любое значение объемного расхода исследуемого газа из указанных в таблице 7 для соответствующего диапазона.</p> <p>3. Допускается относительное отклонение значения пропущенного объема исследуемого газа от указанного в таблице 7 не более, чем на ± 5 %.</p>		

11.4 Выполнение измерений

11.4.1 Устанавливают объемный расход исследуемого газа при помощи вентиля тонкой регулировки (или тройника) в соответствии с таблицей 7. Проверяют герметичность шлифов и мест соединений обмыливанием. В случае негерметичности прекращают пропускать исследуемый газ через склянки и устраняют причины негерметичности.

11.4.2 После устранения негерметичности продолжают пропускать исследуемый газ с необходимым объемным расходом через поглотительные склянки. Объем исследуемого газа измеряют при помощи СИ объема газа.

11.4.3 Записывают показания СИ объема газа, температуру газа в СИ объема газа (или после него) и атмосферное барометрическое давление.

11.4.4 Содержимое первой поглотительной склянки для поглощения меркаптанов количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, ополаскивают склянку небольшим количеством (не более 10 см³) дистиллированной воды и добавляют ее к содержимому мерной колбы.

11.4.5 Затем в колбу добавляют пипеткой 10 см³ раствора *N,N*-диметил-*p*-фенилендиамина, перемешивают, добавляют 5 см³ раствора хлорида железа (III), вновь тщательно перемешивают и доводят объем до метки дистиллированной водой. Еще раз тщательно перемешивают. Одновременно готовят контрольный раствор, содержащий те же растворы, но без пропуска исследуемого газа.

11.4.6 Через 30 мин измеряют оптическую плотность раствора так же, как при установлении градуировочной характеристики.

11.4.7 Вычисляют содержание меркаптановой серы в первой поглотительной склянке по градуировочной характеристике. Если содержание меркаптановой серы в первой поглотительной склянке превышает максимальное по градуировочной характеристике, измерение следует повторить с меньшим объемом исследуемого газа.

11.4.8 Аналогично анализируют содержимое второй склянки для поглощения меркаптанов. Если содержание меркаптановой серы в ней, вычисленное по градуировочной характеристике, превышает 10 % содержания меркаптановой серы в первой поглотительной склянке, измерение повторяют еще раз, но с меньшими значениями объемного расхода (и, при необходимости, объема) исследуемого газа.

П р и м е ч а н и е – Данное требование следует соблюдать только в том случае, если полученное по 11.4.9 - 11.4.10 значение массовой концентрации меркаптановой серы превышает 0,0010 г/м³.

11.4.9 Складывают массы меркаптановой серы в первой и второй поглотительной склянках и определяют суммарную массу меркаптановой серы $m_{\text{м сум}}$ (мкг).

11.4.10 Массовую концентрацию меркаптановой серы в исследуемом газе $X_{\text{м}}$, г/м³, вычисляют по формуле

$$X_{\text{м}} = \frac{m_{\text{м сум}}}{1000 \cdot V_{\text{г}} \cdot K} \quad (28)$$

11.4.11 Выполняют повторное измерение по 11.4.1-11.4.10.

11.5 Метрологические характеристики (показатели точности) измерений

Метрологические характеристики (показатели точности) измерений массовой концентрации меркаптановой серы в природном газе фотоколориметрическим методом приведены в таблице 8.

Таблица 8

Массовая концентрация меркаптановой серы, г/м ³	Границы суммарной абсолютной погрешности $\pm \Delta$, г/м ³ , при $P=0,95$	Среднеквадратическое отклонение повторяемости σ_r , г/м ³	Предел повторяемости r , г/м ³ , $P=0,95$, $n=2$	Среднеквадратическое отклонение воспроизводимости σ_R , г/м ³	Предел воспроизводимости R , г/м ³ , $P=0,95$, $n=2$
От 0,0010 до 0,0050 включ.	0,0006	0,00014	0,0004	0,00032	0,0009
Св. 0,0050 « 0,0250 «	$0,12 \cdot \bar{X}_m$	$0,036 \cdot \bar{X}_m$	$0,1 \cdot \bar{X}_m$	$0,061 \cdot \bar{X}_{mcp}$	$0,17 \cdot \bar{X}_{mcp}$
« 0,025 « 0,250 «	$0,11 \cdot \bar{X}_m$	$0,02 \cdot \bar{X}_m$	$0,055 \cdot \bar{X}_m$	$0,054 \cdot \bar{X}_{mcp}$	$0,15 \cdot \bar{X}_{mcp}$
<p>Примечания</p> <p>1 \bar{X}_m (г/м³) – среднее арифметическое значение результатов двух последовательных измерений, полученных в условиях повторяемости.</p> <p>2 \bar{X}_{mcp} (г/м³) – среднее арифметическое значение результатов двух измерений, полученных в условиях воспроизводимости.</p> <p>3 Значения абсолютной расширенной неопределенности $U(\bar{X}_m)$, г/м³, результатов измерений массовой концентрации меркаптановой серы в природном газе (при коэффициенте охвата $k=2$) принимают равными значениям доверительных границ суммарной абсолютной погрешности измерений (при доверительной вероятности $P=0,95$), приведенным в таблице 8, для соответствующего диапазона значений массовой концентрации меркаптановой серы в природном газе.</p>					

11.6 Обработка и оформление результатов измерений

11.6.1 За результат измерений массовой концентрации меркаптановой серы принимают среднее арифметическое значение результатов двух последовательных измерений, полученных в условиях повторяемости \bar{X}_m , г/м³, если выполняется условие приемлемости, выражаемое соотношением

$$|X_{m1} - X_{m2}| \leq r, \quad (29)$$

где X_{m1} , X_{m2} – результаты последовательных измерений массовой концентрации меркаптановой серы, г/м³;

r – значение предела повторяемости (таблица 8), г/м³.

11.6.2 Если условие, выражаемое соотношением (29), не выполняется, выполняют еще одно измерение в условиях повторяемости. За результат измерений массовой концентрации меркаптановой серы \bar{X}_m (г/м³) принимают среднее арифметическое значение результатов трех измерений, если выполняется условие, выражаемое соотношением

$$X_{Mmax} - X_{Mmin} \leq CR_{0,95}, \quad (30)$$

где X_{Mmax} , X_{Mmin} – максимальное и минимальное значения из полученных трех результатов измерений массовой концентрации меркаптановой серы, г/м³;

$CR_{0,95}$ – значение критического диапазона для уровня вероятности $P = 0,95$, г/м³, которое вычисляют по формуле

$$CR_{0,95} = 3,3 \cdot \sigma_r, \quad (31)$$

где 3,3 – коэффициент критического диапазона для трех результатов измерений;

σ_r – среднеквадратическое отклонение повторяемости (таблица 8), г/м³.

11.6.3 Результат измерений массовой концентрации меркаптановой серы $\bar{\bar{X}}_M$, г/м³, представляют в виде

$$\bar{\bar{X}}_M = (\bar{X}_M \pm \Delta), P=0,95, \quad (32)$$

где \bar{X}_M – среднее арифметическое значение результатов измерений массовой концентрации меркаптановой серы, признанных приемлемыми по 11.6.1 или по 11.6.2, г/м³;

$\pm \Delta$ – границы абсолютной погрешности измерений, г/м³ (таблица 8).

11.6.4 В случае невыполнения условия, выражаемого соотношением (30), результат измерений массовой концентрации меркаптановой серы представляют в виде

$$\bar{\bar{X}}_M = (\bar{X}_{M(2)} \pm \Delta), P=0,95, \quad (33)$$

где $\bar{X}_{M(2)}$ – второй наименьший из трех результатов измерений (медиана результатов измерений) массовой концентрации меркаптановой серы, г/м³.

П р и м е ч а н и е – Допускается результат определения массовой концентрации меркаптановой серы в природном газе $\bar{\bar{X}}_M$, г/м³, представлять в виде выражения

$$\bar{\bar{X}}_M = (\bar{X}_{Mi} \pm U(\bar{X}_M)), k=2, \quad (34)$$

где $U(\bar{X}_M)$ – абсолютная расширенная неопределенность результатов определения массовой концентрации меркаптановой серы в природном газе фотоколориметрическим методом по таблице 8 (при коэффициенте охвата $k=2$), г/м³;

\bar{X}_{Mi} – среднее арифметическое значение или медиана результатов измерений массовой концентрации меркаптановой серы, г/м³, в зависимости от выполнения условия, выражаемого соотношением (30).

11.6.5 В диапазоне от 0,0010 до 0,0250 г/м³ результат измерений массовой концентрации меркаптановой серы и значение абсолютной погрешности метода измерений записывают с точностью до четырех десятичных знаков, в диапазоне свыше 0,025 до 0,250 г/м³ – с точностью до трех десятичных знаков.

11.6.6 Если результат измерений массовой концентрации меркаптановой серы ме-

нее нижней (более верхней) границы диапазона измерений, то делают следующую запись: «массовая концентрация меркаптановой серы – менее 0,0010 г/м³ (более 0,250 г/м³)». Вместо слов «менее» и «более» при записи результата измерений допускается использовать знаки «<» и «>».

11.6.7 Если результат измерений массовой концентрации меркаптановой серы более 0,250 г/м³ и требуется более точная информация, проводят повторное определение массовой концентрации меркаптановой серы иодометрическим или потенциометрическим методом в соответствии с настоящим стандартом.

12 Иодометрический метод определения меркаптановой серы

12.1 Сущность метода

12.1.1 Метод заключается в поглощении меркаптанов водным щелочным раствором хлористого кадмия из предварительно очищенного от сероводорода исследуемого газа и последующем иодометрическом титровании смеси образовавшихся меркаптидов кадмия.

12.1.2 Диапазон измеряемых значений содержания меркаптановой серы в анализируемом растворе:

- от 0,4 до 3,0 мг – при использовании для титрования водных растворов иода и тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³;

- от 3 до 25 мг – при использовании для титрования водных растворов иода и тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³.

12.2 Средства измерений, материалы и реактивы

Средства измерений, материалы и реактивы, указанные в 10.2.1.

Натрия гидроокись, стандарт-титр (фиксанал), с(NaOH) = 0,1 моль/дм³ или натрия гидроокись по ГОСТ 4328.

Кран трехходовый стеклянный по ГОСТ 7995.

Примечание – В соответствии с примечаниями к 9.2.

12.3 Подготовка к измерениям

12.3.1 Приготовление растворов

Применяют растворы по 10.2.2.1 и 11.3.1, за исключением 11.3.1.1 и 11.3.1.6.

Примечание – Для приготовления растворов реактивов допускается пропорционально увеличивать массы реактивов и объемы растворителей. При этом не допускается увеличение абсолютной погрешности взвешивания и относительной погрешности измерения объема.

12.3.2 Подготовка оборудования

12.3.2.1 В две склянки помещают по 50 см³ раствора хлористого кадмия с массовой концентрацией 100,4 г/дм³ и 15 см³ раствора гидроокиси натрия с(NaOH) = 0,1 моль/дм³.

12.3.2.2 Шлифы склянок предварительно притирают при помощи смазки ЦИАТИМ-221. Склянки для поглощения меркаптанов устанавливают после склянок для поглощения сероводорода.

12.3.2.3 При совместном определении меркаптанов и сероводорода первые две склянки заполняют одним из поглотительных растворов в соответствии с выбранным методом определения сероводорода.

12.3.2.4 Если совместное определение сероводорода и меркаптанов невозможно (или не требуется), проводят очистку исследуемого газа от сероводорода. Для этого первые две (или более) поглотительные склянки заполняют подкисленным раствором хлористого кадмия с массовой концентрацией 100,4 или 301,2 г/дм³ в зависимости от предполагаемой массовой концентрации сероводорода в исследуемом газе.

12.3.2.5 При очень высоких массовых концентрациях сероводорода в исследуемом газе количество поглотительных склянок для его очистки выбирают так, чтобы раствор в последней из них оставался прозрачным, и объем поглотительного раствора в них увеличивают до максимально возможного. Не допускается образование больших количеств осадка сульфида кадмия из-за значительной адсорбции в нем меркаптанов. Для этого необходимо быстро с помощью трехходовых кранов заменить первую поглотительную склянку на новую (или использовать следующую за ней как первую и т.д.). Определение сероводорода в этих растворах в данном случае не проводят.

12.3.2.6 Поглотительные склянки соединяют последовательно встык резиновыми, силиконовыми или поливинилхлоридными муфтами.

12.3.2.7 Входную трубку первой склянки подключают к источнику азота, а выходную трубку последней склянки – к входному штуцеру СИ объема газа.

12.3.2.8 Для удаления остаточного кислорода из поглотительных растворов и проверки герметичности в условиях лаборатории пропускают через собранную установку азот от 5 до 10 мин с объемным расходом от 1 до 2 дм³/мин. Проверяют герметичность шлифов и мест соединений обмыливанием. Заглушают входную трубку первой поглотительной склянки и выходную трубку последней поглотительной склянки и в таком виде транспортируют их к точке отбора.

12.3.2.9 После продувки пробоотборной линии исследуемым газом подсоединяют

ее к входной трубке первой поглотительной склянки. Выходную трубку последней поглотительной склянки присоединяют к СИ объема газа, оборудованному термометром.

12.3.2.10 Молярные концентрации применяемых для последующего иодометрического титрования водных растворов иода и тиосульфата натрия, а также рекомендуемые значения объемного расход и объема исследуемого газа в зависимости от массовой концентрации меркаптановой серы приведены в таблице 9.

Таблица 9

Массовая концентрация меркаптановой серы в газе, г/м ³	Объемный расход газа, дм ³ /ч	Объем газа для измерения, дм ³	Молярная концентрация растворов иода $c(1/2 I_2)$ и тиосульфата натрия $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$, моль/дм ³
От 0,010 до 0,025 включ.	От 40 до 90 включ.	От 50 до 120 включ.	0,01
Св. 0,025 « 0,050 «	Св. 40 « 90 «	Св. 25 « 50 «	0,01
« 0,050 « 0,100 «	« 20 « 40 «	« 10 « 25 «	0,01
« 0,100 « 0,200 «	« 40 « 60 «	« 50 « 100 «	0,1
« 0,20 « 0,50 «	« 20 « 40 «	« 20 « 50 «	0,1
« 0,50 « 1,00 «	« 20 « 40 «	« 10 « 20 «	0,1
<p>Примечания</p> <p>1 В каждом диапазоне значений массовой концентрации меркаптановой серы в исследуемом газе допускается при выполнении измерений пропускать любой объем исследуемого газа в диапазоне таблицы 9. Рекомендуется при меньшем значении массовой концентрации меркаптановой серы пропускать больший объем исследуемого газа.</p> <p>2 В каждом диапазоне значений массовой концентрации меркаптановой серы в исследуемом газе допускается при выполнении измерений устанавливать любой объемный расход исследуемого газа из указанных в таблице 9 для соответствующего диапазона.</p> <p>3 Допускается относительное отклонение пропущенного объема газа от указанного в таблице 9 не более, чем на $\pm 5\%$.</p>			

12.4 Выполнение измерений

12.4.1 Устанавливают значение объемного расхода исследуемого газа при помощи вентиля тонкой регулировки (или тройника) в соответствии с таблицей 9. При высоких массовых концентрациях сероводорода объемный расход исследуемого газа уменьшают во избежание проскока сероводорода в поглотительные склянки для меркаптанов.

12.4.2 Проверяют герметичность шлифов и мест соединений обмыливанием. В случае негерметичности прекращают пропускать исследуемый газ через поглотительные склянки и устраняют причины негерметичности.

12.4.3 После устранения негерметичности продолжают пропускать исследуемый

газ с необходимым расходом через поглотительные склянки. Объем исследуемого газа измеряют СИ объема газа.

12.4.4 Записывают показания СИ объема газа, температуру исследуемого газа в СИ объема газа или после него и атмосферное барометрическое давление.

12.4.5 Содержимое первой поглотительной склянки для поглощения меркаптанов количественно переносят в коническую колбу для титрования, тщательно ополаскивают стенки и трубки склянки дистиллированной водой и добавляют ее в ту же колбу.

12.4.6 В колбу пипеткой помещают 10 см³ водного раствора иода рекомендуемой молярной концентрации, закрывают колбу покровным стеклом или пробкой, оставляют в темном месте на 1 – 2 мин, добавляют 10 см³ водного раствора соляной кислоты 1:1 и быстро титруют избыток иода водным раствором тиосульфата натрия соответствующей молярной концентрации до светло-желтого цвета. Затем добавляют 1 см³ водного раствора крахмала и продолжают медленно титровать до исчезновения синей окраски.

12.4.7 Содержимое второй склянки для поглощения меркаптанов анализируют аналогично первой.

Пр и м е ч а н и е – В соответствии с примечанием к 10.2.3.7.

12.4.8 Непосредственно перед анализом проб исследуемого газа аналогично проводят контрольное титрование, как описано выше, но без пропускания газа.

12.4.9 По результатам титрования поглотительного раствора, содержащегося в первой поглотительной склянке, определяют массовую концентрацию меркаптановой серы в исследуемом газе X_{IM} , г/м³, по формуле

$$X_{\text{IM}} = \frac{32 \cdot (V_{\text{KM}} - V_{\text{IM}}) \cdot c}{V_{\text{r}} \cdot K}, \quad (35)$$

где V_{KM} – объем титрованного раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование поглотительного раствора без пропускания исследуемого газа (контрольное титрование), см³;

V_{IM} – объем титрованного раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование поглотительного раствора, содержащегося в первой склянке для поглощения меркаптанов, после пропускания исследуемого газа, см³.

12.4.10 По результатам титрования поглотительного раствора, содержащегося во второй склянке, определяют массовую концентрацию меркаптановой серы в исследуемом газе X_{IIM} , г/м³, по формуле

$$X_{\text{IIM}} = \frac{32 \cdot (V_{\text{KM}} - V_{\text{IIM}}) \cdot c}{V_{\text{r}} \cdot K}, \quad (36)$$

где $V_{\text{IIм}}$ – объем титрованного раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование поглотительного раствора, содержащегося во второй поглотительной склянке для определения меркаптанов, после пропускания исследуемого газа, см^3 .

12.4.11 Если значение $X_{\text{IIм}}$ превышает 10 % $X_{\text{Iм}}$, измерение повторяют, но с меньшими значениями объемного расхода (и, при необходимости, объема) исследуемого газа.

П р и м е ч а н и е – Данное требование следует соблюдать только в том случае, если полученное по 12.4.12 значение массовой концентрации меркаптановой серы превышает $0,010 \text{ г/м}^3$.

12.4.12 Определяют массовую концентрацию меркаптановой серы в исследуемом газе $X_{\text{м}}$, г/м^3 , по формуле

$$X_{\text{м}} = X_{\text{Iм}} + X_{\text{IIм}}. \quad (37)$$

П р и м е ч а н и е – Массовую концентрацию меркаптановой серы в исследуемом газе $X_{\text{м}}$, г/м^3 , при значении объемной доли сероводорода при стандартных условиях измерений в исследуемом газе более 1 % с учетом объема удаленного из пробы сероводорода вычисляют по формуле

$$X_{\text{м}} = \frac{32 \cdot ((V_{\text{км}} - V_{\text{Iм}}) + (V_{\text{км}} - V_{\text{IIм}})) \cdot c}{V_{\text{г}} \cdot \left(1 + \frac{W_{\text{H}_2\text{S}}}{100 - W_{\text{H}_2\text{S}}}\right) \cdot K}. \quad (38)$$

12.4.13 Выполняют повторное измерение по 12.4.1-12.4.12.

12.5 Метрологические характеристики (показатели точности) измерений

Метрологические характеристики (показатели точности) измерений массовой концентрации меркаптановой серы иодометрическим методом приведены в таблице 10.

Таблица 10

Массовая концентрация меркаптановой серы, г/м^3	Границы суммарной абсолютной погрешности $\pm \Delta$, г/м^3 , при $P=0,95$	Среднеквадратическое отклонение повторяемости $\sigma_{\text{г}}$, г/м^3	Предел повторяемости r , г/м^3 , $P=0,95$, $n=2$	Среднеквадратическое отклонение воспроизводимости σ_{R} , г/м^3	Предел воспроизводимости R , г/м^3 , $P=0,95$, $n=2$
От 0,010 до 0,020 включ.	0,002	0,0007	0,002	0,0011	0,003
Св. 0,020 « 0,050 «	0,005	0,002	0,005	0,0025	0,007
« 0,050 « 0,100 «	0,011	0,004	0,010	0,0054	0,015
« 0,100 « 0,200 «	0,014	0,005	0,015	0,007	0,020
« 0,20 « 0,50 «	0,03	0,01	0,03	0,014	0,04

Окончание таблицы 10

« 0,50 « 1,00 «	0,09	0,03	0,10	0,043	0,12
--------------------	------	------	------	-------	------

П р и м е ч а н и е – Значения абсолютной расширенной неопределенности $U(\bar{X}_M)$, г/м³, результатов измерений массовой концентрации меркаптановой серы в природном газе (при коэффициенте охвата $k=2$) принимают равными значениям доверительных границ суммарной абсолютной погрешности измерений (при доверительной вероятности $P=0,95$), приведенным в таблице 10, для соответствующего диапазона значений массовой концентрации меркаптановой серы в природном газе.

12.6 Обработка и оформление результатов измерений

12.6.1 За результат измерений массовой концентрации меркаптановой серы в исследуемом газе принимают среднее арифметическое значение результатов двух последовательных измерений, полученных в условиях повторяемости \bar{X}_M , г/м³, если выполняется условие приемлемости, выражаемое соотношением

$$|X_{M1} - X_{M2}| \leq r, \quad (39)$$

где X_{M1} , X_{M2} – результаты последовательных измерений массовой концентрации меркаптановой серы в исследуемом газе, г/м³;

r – значение предела повторяемости (таблица 10), г/м³.

12.6.2 Если условие, выражаемое соотношением (39), не выполняется, выполняют еще одно измерение в условиях повторяемости. За результат измерений массовой концентрации меркаптановой серы в исследуемом газе \bar{X}_M , г/м³, принимают среднее арифметическое значение результатов трех измерений, если выполняется условие, выражаемое соотношением

$$X_{Mmax} - X_{Mmin} \leq CR_{0,95}, \quad (40)$$

где X_{Mmax} , X_{Mmin} – максимальное и минимальное значения из полученных трех результатов измерений массовой концентрации меркаптановой серы, г/м³;

$CR_{0,95}$ – значение критического диапазона для уровня вероятности $P = 0,95$, г/м³, которое вычисляют по формуле

$$CR_{0,95} = 3,3 \cdot \sigma_r, \quad (41)$$

где 3,3 – коэффициент критического диапазона для трех результатов измерений;

σ_r – среднеквадратическое отклонение повторяемости (таблица 10), г/м³.

12.6.3 Результат измерений массовой концентрации меркаптановой серы в исследуемом газе \bar{X}_M , г/м³, представляют в виде (подправь формулу, чтобы было на одном уровне) Посмотри, там еще такие формулы есть.

$$\bar{\bar{X}}_M = (\bar{X}_M \pm \Delta), P = 0,95, \quad (42)$$

где \bar{X}_M – среднее арифметическое значение результатов измерений массовой концентрации меркаптановой серы в исследуемом газе, признанных приемлемыми по 12.6.1 или по 12.6.2, г/м³;

$\pm \Delta$ – границы абсолютной погрешности измерений, г/м³ (таблица 10).

12.6.4 В случае невыполнения условия, выражаемого соотношением (40), результаты измерений массовой концентрации меркаптановой серы представляют в виде (подправь формулу, чтобы было на одном уровне)

$$\bar{\bar{X}}_M = (\bar{X}_{M(2)} \pm \Delta), P = 0,95, \quad (43)$$

где $\bar{X}_{M(2)}$ – второй наименьший из трех результатов измерений (медиана результатов измерений) массовой концентрации меркаптановой серы в исследуемом газе, г/м³.

П р и м е ч а н и е – Допускается результат определения массовой концентрации меркаптановой серы в природном газе $\bar{\bar{X}}_M$, г/м³, представлять в виде выражения

$$\bar{\bar{X}}_M = (\bar{X}_{Mi} \pm U(\bar{X}_M)), k=2, \quad (44)$$

где $U(\bar{X}_M)$ – абсолютная расширенная неопределенность результатов определения массовой концентрации меркаптановой серы в природном газе иодометрическим методом по таблице 10 (при коэффициенте охвата $k=2$), г/м³;

\bar{X}_{Mi} – среднее арифметическое значение или медиана результатов измерений массовой концентрации меркаптановой серы, г/м³, в зависимости от выполнения условия, выражаемого соотношением (40).

12.6.5 В диапазоне от 0,010 до 0,200 г/м³ результат измерений массовой концентрации меркаптановой серы и значение абсолютной погрешности метода измерений записывают с точностью до трех десятичных знаков, в диапазоне от 0,20 до 1,00 г/м³ – с точностью до двух десятичных знаков.

12.6.6 В случае если результат измерений массовой концентрации меркаптановой серы в исследуемом газе менее нижней (более верхней) границы диапазона измерений, то делают следующую запись: «массовая концентрация меркаптановой серы – менее 0,010 г/м³ (более 1,00 г/м³)». Вместо слов «менее» и «более» при записи результата допускается использовать знаки «<» и «>».

12.6.7 Если результат измерений массовой концентрации меркаптановой серы в исследуемом газе менее 0,010 г/м³ и требуется более точная информация, то проводят повторное определение массовой концентрации меркаптановой серы фотоколориметрическим или потенциометрическим методом в соответствии с настоящим стандартом.

13 Потенциометрический метод определения сероводорода и меркаптановой серы

13.1 Сущность метода

13.1.1 Метод заключается в поглощении сероводорода и меркаптанов водным раствором гидроокиси калия и последующем потенциометрическом титровании поглотительного раствора водным раствором азотнокислого серебра в присутствии аммиака.

13.1.2 Метод не рекомендуется применять для природных газов, в которых объемная доля диоксида углерода превышает 1,5 %.

13.1.3 Соотношения значений массовых концентраций сероводорода/меркаптановой серы и меркаптановой серы/сероводорода не должны превышать соотношения 50:1.

13.1.4 Диапазон измеряемых значений массы в анализируемом объеме раствора (или в растворе для титрования): сероводорода – от 0,1 до 0,3 мг; меркаптановой серы – от 0,2 до 0,6 мг.

П р и м е ч а н и е – Применяя способ разбавления анализируемого раствора и использования для титрования его аликвотной части, верхний предел измеряемых значений массовой концентрации компонентов в исследуемом газе можно значительно увеличить.

13.2 Средства измерений, материалы и реактивы

При выполнении измерений по настоящему методу используют следующие СИ, материалы и реактивы:

- иономер лабораторный или прибор другого типа, обеспечивающий измерение электродвижущей силы (ЭДС) в интервале от минус 2000 до плюс 2000 мВ с пределами допускаемой основной погрешности не более ± 2 мВ;

- электрод (измерительный) сульфидсеребряный или электрод аргентитовый;

П р и м е ч а н и е – Допускается использовать измерительные электроды, приготовленные по ГОСТ 22985 или по 13.3.2.2.

- электрод (сравнительный) хлорсеребряный;

- мешалка электромагнитная типов ММ-2, ММ-3;

- весы лабораторные по ГОСТ OIML R 76-1:

- с допускаемой погрешностью взвешивания не более 0,003 г;

- с допускаемой погрешностью взвешивания не более 0,1 г;

- гири по ГОСТ OIML R 111-1;

- СИ объема газа с пределами допускаемой относительной погрешности не более ± 1 % либо не ниже первого класса точности, обеспечивающие измерение объема исследуемого газа в диапазоне значений объемного расхода, соответствующем фактическому содержанию определяемого компонента (сероводорода либо меркаптановой серы) в газе;

- СИ давления, обеспечивающие измерение атмосферного давления с пределами допускаемой основной погрешности не более $\pm 0,3$ кПа;

- СИ температуры, обеспечивающие измерение температуры окружающего воздуха с пределом допускаемой погрешности не более $0,5$ °С;

- СИ температуры, обеспечивающие измерение температуры исследуемого газа в СИ объема газа (или после него) с пределом допускаемой погрешности не более $0,3$ °С;

- секундомер;

- склянки СН-1-100, СН-1-200, СН-1-500 по ГОСТ 25336 или аналогичного типа;

- колбы конические типа ТС или ТХС по ГОСТ 25336 вместимостью 250, 500 см³;

- колбы мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 100, 250, 1000 см³, исполнения 1 или

2;

- стаканы по ГОСТ 25336 вместимостью 100, 150 см³, исполнения 1 или 2, ТХС;

- цилиндры мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 50, 100 см³, исполнения 1 или 3;

- бюретки по ГОСТ 29251 вместимостью 2, 5, 10 см³;

- пипетки по ГОСТ 29227 и ГОСТ 29169 вместимостью 1, 2, 5, 10, 20, 50 см³;

- смазка ЦИАТИМ-221 по ГОСТ 9433;

- калия гидроокись по ГОСТ 24363;

- аммиак водный (раствор с массовой долей 25 %) по ГОСТ 3760;

- серебро азотнокислое, стандарт-титр (фиксанал) $c(\text{AgNO}_3) = 0,1$ моль/дм³ или серебро азотнокислое по ГОСТ 1277;

- натрий сернистый (сульфид натрия) по ГОСТ 2053;

- натрий уксуснокислый по ГОСТ 199;

- калий хлористый по ГОСТ 4234;

- спирт изопропиловый абсолютный по ГОСТ 9805;

- азот газообразный по ГОСТ 9293;

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709;

Примечание – В соответствии с примечаниями к 9.2.

13.3 Подготовка к измерениям

13.3.1 Приготовление растворов

13.3.1.1 Калия гидроокись, водный раствор массовой концентрацией 350 г/дм³

($350,0 \pm 0,1$) г гидроокиси калия растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 дм³. Перед использованием через раствор пропускают азот от 5 до 10 мин с объемным расходом от 1 до 2 дм³/ч для удаления растворенного кислорода. Раствор устойчив.

13.3.1.2 Серебро азотнокислое, стандартные титрованные растворы.

Раствор I $c(\text{AgNO}_3) = 0,1$ моль/дм³ готовят из стандарт-титра (фиксанала). Для приготовления раствора необходимо использовать кипяченую дистиллированную воду, охлажденную до комнатной температуры при барботировании азотом для удаления следов кислорода.

При отсутствии стандарт-титра раствор готовят растворением $(17,000 \pm 0,003)$ г азотнокислого серебра в 1 дм³ дистиллированной воды. Приготовленный раствор хранят в склянке из темного стекла длительное время.

Раствор II $c(\text{AgNO}_3) = 0,01$ моль/дм³ готовят 10-кратным разбавлением раствора I дистиллированной водой. Приготовленный раствор хранят в склянке из темного стекла в течение месяца после приготовления.

Точную молярную концентрацию растворов (коэффициент поправки) определяют по ГОСТ 25794.3 (пункт 2.2.3) титрованием водного раствора хлористого натрия (или хлористого калия) водным раствором азотнокислого серебра визуальным индикатором флуоресцеином (или хромовокислым калием) или потенциометрическим титрованием.

13.3.1.3 Натрий сернистый (сульфид натрия), водный раствор с массовой концентрацией 10,0 г/дм³

$(3,100 \pm 0,003)$ г 9-водного сульфида натрия растворяют в дистиллированной воде, доводят объем раствора до 100 см³. Раствор устойчив в течение 10 суток.

13.3.1.4 Раствор для хранения сульфидсеребряного электрода

$(1,360 \pm 0,003)$ г уксуснокислого натрия растворяют в 2,5 см³ дистиллированной воды и 97,5 см³ изопропилового спирта и добавляют 0,5 см³ титрованного раствора азотнокислого серебра $c(\text{AgNO}_3) = 0,1$ моль/дм³. Раствор устойчив от четырех до шести недель.

П р и м е ч а н и е – Для приготовления растворов реактивов допускается пропорционально увеличивать массы реактивов и объемы растворителей. При этом не допускается увеличение абсолютной погрешности взвешивания и относительной погрешности измерения объема.

13.3.2 Подготовка электродов

13.3.2.1 Хлорсеребряный электрод, применяемый в качестве сравнительного электрода, подготавливают в соответствии с прилагаемым к нему паспортом.

13.3.2.2 Сульфидсеребряный электрод, применяемый в качестве измерительного и выпускаемый промышленностью, готовят в соответствии с прилагаемым к нему паспортом.

При отсутствии промышленного электрода его готовят по ГОСТ 22985.

Сульфидную пленку на рабочую часть серебряного электрода наносят следующим способом:

- подготовленную по ГОСТ 22985 поверхность электрода погружают в раствор, содержащий 20 см³ раствора гидроокиси калия с массовой концентрацией 350 г/дм³, 70 см³ дистиллированной воды, 8 см³ раствора сернистого натрия с массовой долей примерно 1 % и 1 см³ концентрированного водного раствора аммиака;

- при непрерывном перемешивании добавляют из бюретки по каплям 10 см³ титрованного раствора азотнокислого серебра $c(\text{AgNO}_3) = 0,1$ моль/дм³ за период времени от 10 до 15 мин;

- электрод вынимают из раствора, ополаскивают дистиллированной водой и сушат фильтровальной бумагой.

Электрод хранят погруженным в раствор для хранения.

Поверхность электрода устойчива от четырех до шести недель. При получении нестабильных результатов или если электрод вблизи эквивалентной точки медленно реагирует на добавление титрующего раствора, его поверхность зачищают шлифовальной бумагой и вновь наносят покрытие из сульфида серебра. Для хранения электрода используют в данном случае свежеприготовленный раствор для хранения.

После каждого определения электроды тщательно промывают дистиллированной водой и высушивают.

13.3.3 Подготовка оборудования

13.3.3.1 Потенциометр готовят к работе в соответствии с руководством по эксплуатации.

13.3.3.2 В поглотительную склянку, шлиф которой предварительно притерт смазкой ЦИАТИМ-221, заливают 50 см³ водного раствора гидроокиси калия с массовой концентрацией 350 г/дм³ и от 5 до 10 мин продувают азотом с объемным расходом от 1 до 2 дм³/мин, измеряя объемный расход азота при помощи СИ объема газа и секундомера. Проверяют герметичность шлифа и мест соединений обмыливанием.

Заглушают входную и выходную трубки поглотительной склянки и в таком виде транспортируют ее к точке отбора.

Входную трубку поглотительной склянки подсоединяют к пробоотборной линии, предварительно продутой исследуемым газом, а выходную – к входному штуцеру СИ объема газа, оборудованному СИ температуры.

13.4 Выполнение измерений

13.4.1 Устанавливают необходимый объемный расход исследуемого газа при помощи вентиля тонкой регулировки (или тройника). Объем исследуемого газа выбирают в зависимости от предполагаемого значения массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) так, чтобы расход титрованного раствора азотнокислого серебра

$c(\text{AgNO}_3) = 0,01$ моль/дм³ по окончанию потенциметрического титрования составлял от 1,9 до 2,1 см³.

13.4.2 Рекомендуемые значения объемного расхода и объема исследуемого газа в зависимости от массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) приведены в таблице 11.

Таблица 11

Массовая концентрация сероводорода или меркаптановой серы в газе, г/м ³	Объемный расход газа, дм ³ /ч	Объем газа для испытания, дм ³
От 0,0010 до 0,0020 включ.	От 100 до 140 включ.	От 100 до 200 включ.
Св. 0,0020 « 0,0050 «	Св. 80 « 100 «	Св. 50 « 100 «
« 0,0050 « 0,0100 «	« 60 « 80 «	« 20 « 50 «
« 0,010 « 0,050 «	« 20 « 40 «	« 4 « 20 «
« 0,050 « 0,100 «	«10 « 20 «	« 2 « 4 «
« 0,10 « 0,50 «	Не более 5	« 1 « 2 «
<p>Примечания</p> <p>1. В каждом диапазоне значений массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) меньшему значению массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) соответствует большее значение объемного расхода и объема исследуемого газа.</p> <p>2. Допускается относительное отклонение значения пропущенного объема исследуемого газа от значений, указанных в таблице 11 не более, чем на $\pm 5\%$.</p>		

13.4.3 Проверяют герметичность шлифа и мест соединений обмыливанием. В случае негерметичности прекращают пропускать газ через склянку и устраняют причины негерметичности.

13.4.4 После устранения негерметичности продолжают пропускать исследуемый газ с необходимым расходом через поглотительную склянку. Объем исследуемого газа измеряют при помощи СИ объема газа.

13.4.5 Записывают показания СИ объема газа, температуру исследуемого газа в СИ объема газа или после него и атмосферное барометрическое давление.

13.4.6 Содержимое поглотительной склянки количественно переносят в стакан для титрования. Ополаскивают склянку небольшим количеством дистиллированной воды и также добавляют ее в стакан для титрования.

13.4.7 Электроды перед погружением в раствор для титрования промывают дистиллированной водой и высушивают поверхность электрода фильтровальной бумагой.

13.4.8 Стакан с раствором устанавливают на магнитную мешалку под электроды,

продувают раствор азотом через узкую стеклянную трубку (под уровень раствора) и добавляют 2 см³ концентрированного водного раствора аммиака.

13.4.8.1 Не допускается добавлять водный раствор аммиака после начала титрования, так как при этом могут образовываться взрывоопасные смеси.

13.4.8.2 Минимальная глубина погружения электродов в раствор – от 10 до 15 мм.

13.4.9 Скорость мешалки устанавливают такой, чтобы обеспечить интенсивное перемешивание раствора без разбрызгивания и втягивания воздуха в раствор. Скорость перемешивания раствора во время титрования должна быть постоянной. Продувку титруемого раствора азотом продолжают в течение всего титрования.

13.4.10 После перемешивания раствора и установления стабильного начального потенциала сразу же начинают титрование азотнокислым серебром. Капилляр бюретки с раствором азотнокислого серебра погружают под уровень титруемого раствора приблизительно на 15 мм. Записывают исходный потенциал и титруют, прибавляя сначала по 0,1 см³ раствора азотнокислого серебра и записывая после каждой добавки раствора титранта новый установившийся потенциал.

13.4.10.1 Для установления стабильного потенциала после каждой добавки раствора титранта необходима выдержка от 2 до 3 мин.

13.4.10.2 Если изменение потенциала после добавления 0,1 см³ раствора титранта превышает 10 мВ, уменьшают порцию до 0,05 см³ и титруют до скачка потенциала.

13.4.10.3 После добавления порции раствора титранта в зоне скачка потенциала для его стабилизации нужна более длительная выдержка (более 5 мин).

13.4.10.4 После достижения резкого скачка потенциала, соответствующего точке эквивалентности, продолжают титровать еще двумя-тремя порциями раствора титранта по 0,05 см³ до явного уменьшения скачка. После этого титрование ведут порциями раствора титранта по 0,1 см³ до тех пор, пока изменение потенциала будет постоянным, достигнет 5 мВ и потенциал составит приблизительно 100 мВ.

13.4.11 При значениях массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы), превышающих 0,50 г/м³, на титрование берут аликвотную часть поглотительного раствора. Для этого поглотительный раствор после абсорбции количественно переносят в мерную колбу вместимостью, взятой в зависимости от предполагаемого значения массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы). Затем отбирают на титрование аликвотную часть раствора, содержащую от 0,2 до 0,4 мг серы, и помещают в стакан для титрования. Раствор в стакане доводят водным раствором гидроксида калия до объема, достаточного для погружения электродов на глубину не менее 15 мм, добавляют водный раствор аммиака и титруют, как описано выше.

13.4.12 Результаты титрования изображают в виде графика зависимости значения потенциала от израсходованного объема раствора азотнокислого серебра. Точки перегибов кривой указывают на расход титрованного раствора азотнокислого серебра для достижения конечных точек титрования сероводорода и меркаптановой серы. Потенциал конечной точки титрования составляет приблизительно минус 320 мВ – для сероводорода и 100 мВ – для меркаптановой серы. Потенциал зависит от комбинации и свойств конкретных электродов, и указанные значения следует рассматривать как ориентировочные.

13.4.13 Типичная кривая титрования поглотительного раствора, содержащего сероводород и меркаптаны приведена на рисунке 3.

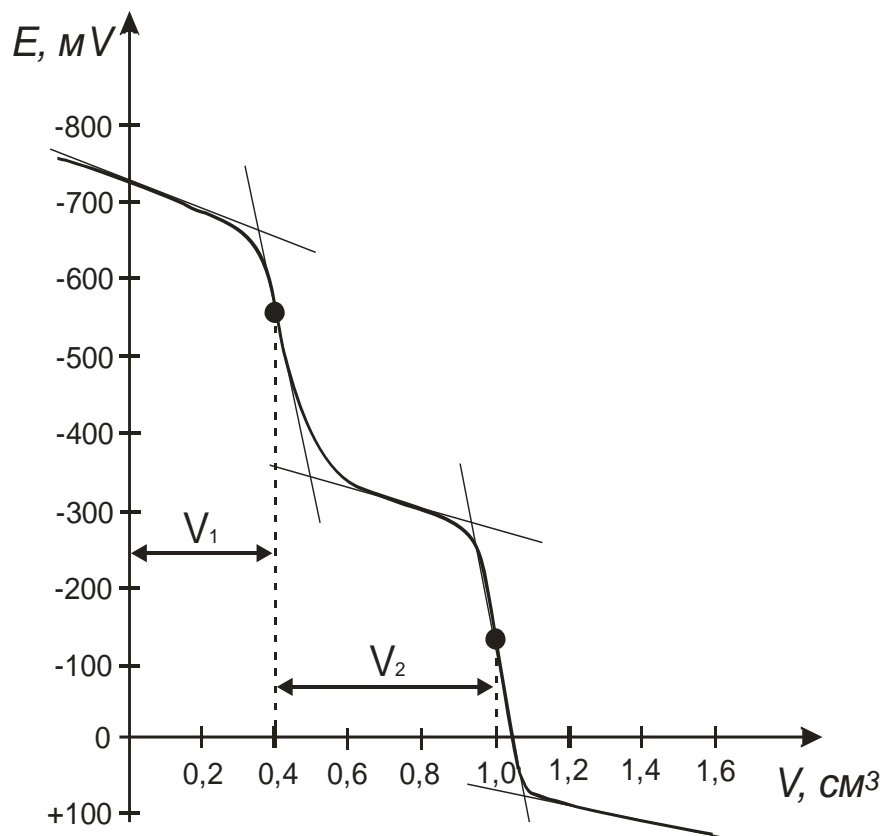


Рисунок 3 – Кривая титрования поглотительного раствора, содержащего сероводород и меркаптаны

Если в исследуемом газе присутствует либо только сероводород, либо только меркаптаны, титрование раствора дает аналогичную кривую только с одной точкой эквивалентности.

П р и м е ч а н и е – Результаты титрования допускается также определять по записи результатов в форме таблицы, приведенной в приложении Г.

13.4.14 Массовую концентрацию сероводорода в исследуемом газе $X_{\text{H}_2\text{S}}$, г/м³, вычисляют по формуле

$$X_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{17 \cdot V_1 \cdot c}{V_r \cdot K}, \quad (45)$$

где V_1 – объем титрованного водного раствора азотнокислого серебра, израсходованный на титрование до первой точки перегиба кривой, соответствующей эквивалентной точке титрования сероводорода, см³;

17 – масса моль-эквивалента сероводорода, соответствующая 1 дм³ титрованного водного раствора азотнокислого серебра молярной концентрации точно 1 моль/дм³, г/моль;

c – точная молярная концентрация титрованного водного раствора азотнокислого серебра $c(\text{AgNO}_3) = 0,01$ моль/дм³, моль/дм³.

13.4.15 Массовую концентрацию меркаптановой серы в исследуемом газе X_{RSH} , г/м³, вычисляют по формуле

$$X_{\text{RSH}} = \frac{32 \cdot V_2 \cdot c}{V_r \cdot K}, \quad (46)$$

где V_2 – объем титрованного водного раствора азотнокислого серебра, добавленный при титровании между первым и вторым перегибами кривой, соответствующий эквивалентной точке титрования меркаптановой серы, см³;

32 – масса моль-эквивалента меркаптановой серы, соответствующая 1 дм³ титрованного водного раствора азотнокислого серебра молярной концентрации точно 1 моль/дм³, г/моль.

13.4.16 Массовую концентрацию сероводорода $X_{\text{H}_2\text{S}}$, г/м³, и меркаптановой серы X_{RSH} , г/м³, при использовании для титрования аликвотной части поглотительного раствора вычисляют по формулам:

$$X_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{17 \cdot V_1 \cdot c \cdot V_p}{V_r \cdot K \cdot V_a}; \quad (47)$$

$$X_{\text{RSH}} = \frac{32 \cdot V_2 \cdot c \cdot V_p}{V_r \cdot K \cdot V_a}, \quad (48)$$

где V_p – общий объем поглотительного раствора после разбавления в мерной колбе, см³;

V_a – объем аликвотной части, взятый на титрование, см³.

13.4.17 Выполняют повторное измерение по 13.4.1-13.4.16.

13.5 Метрологические характеристики (показатели точности) измерений Метрологические характеристики (показатели точности) измерений массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) потенциометрическим методом приведены в таблице 12.

Таблица 12

Массовая концентрация сероводорода и меркаптановой серы, г/м ³	Границы суммарной абсолютной погрешности $\pm \Delta$, г/м ³ , при $P=0,95$	Среднеквадратическое отклонение повторяемости σ_r , г/м ³	Предел повторяемости r , г/м ³ , $P=0,95$, $n=2$	Среднеквадратическое отклонение воспроизводимости σ_R , г/м ³	Предел воспроизводимости R , г/м ³ , $P=0,95$, $n=2$
От $1,0 \cdot 10^{-3}$ до $5,0 \cdot 10^{-1}$ включ.	$0,14 \cdot \bar{X}_n$	$0,054 \cdot \bar{X}_n$	$0,15 \cdot \bar{X}_n$	$0,071 \cdot \bar{X}_{\text{пср}}$	$0,20 \cdot \bar{X}_{\text{пср}}$
<p>Примечания</p> <p>1 \bar{X}_n (г/м³) – среднее арифметическое значение результатов двух последовательных измерений, полученных в условиях повторяемости.</p> <p>2 $\bar{X}_{\text{пср}}$ (г/м³) – среднее арифметическое значение результатов двух измерений, полученных в условиях воспроизводимости.</p> <p>3 Значения абсолютной расширенной неопределенности $U(\bar{X}_n)$, г/м³, результатов измерений массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) в природном газе (при коэффициенте охвата $k=2$) принимают равными значениям доверительных границ суммарной абсолютной погрешности измерений (при доверительной вероятности $P=0,95$), приведенным в таблице 12, в зависимости от значений массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) в природном газе.</p>					

13.6 Обработка и оформление результатов измерений

13.6.1 За результат измерений массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) в исследуемом газе принимают среднее арифметическое значение результатов двух последовательных измерений, полученных в условиях повторяемости \bar{X}_n , г/м³, если выполняется условие приемлемости, выражаемое соотношением

$$|X_{n1} - X_{n2}| \leq r, \quad (49)$$

где X_{n1} , X_{n2} – результаты последовательных измерений массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) в исследуемом газе, г/м³;

r – значение предела повторяемости (таблица 12), г/м³.

13.6.2 Если условие, выражаемое соотношением (49), не выполняется, выполняют еще одно измерение в условиях повторяемости. За результат измерений массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) \bar{X}_n , (г/м³) принимают среднее арифметическое значение результатов трех измерений, если выполняется условие, выражаемое соотношением

$$X_{n\max} - X_{n\min} \leq CR_{0,95}, \quad (50)$$

где $X_{n\max}$, $X_{n\min}$ – максимальное и минимальное значения из полученных трех результатов

измерений массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) в исследуемом газе, г/м³;

$CR_{0,95}$ – значение критического диапазона для уровня вероятности $P = 0,95$, г/м³, которое вычисляют по формуле

$$CR_{0,95} = 3,3 \cdot \sigma_r, \quad (51)$$

где 3,3 – коэффициент критического диапазона для трех результатов измерений;

σ_r – среднеквадратическое отклонение повторяемости (таблица 12), г/м³.

13.6.3 Результат измерений массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) в исследуемом газе $\bar{\bar{X}}_n$, г/м³, представляют в виде

$$\bar{\bar{X}}_n = (\bar{X}_n \pm \Delta), P = 0,95, \quad (52)$$

где \bar{X}_n – среднее арифметическое значение результатов измерений массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы), признанных приемлемыми по 13.6.1 или 13.6.2, г/м³;

$\pm \Delta$ – границы абсолютной погрешности измерений, г/м³ (таблица 12).

13.6.4 В случае невыполнения условия, выражаемого соотношением (50), результат измерений массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) в исследуемом газе представляют в виде

$$\bar{\bar{X}}_n = (\bar{X}_{n(2)} \pm \Delta), P=0,95, \quad (53)$$

где $\bar{X}_{n(2)}$ – второй наименьший из трех результатов измерений (медиана результатов измерений) массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы), г/м³.

П р и м е ч а н и е – Допускается результат определения массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) в природном газе $\bar{\bar{X}}_n$, г/м³, представлять в виде выражения

$$\bar{\bar{X}}_n = (\bar{X}_{ni} \pm U(\bar{X}_n)), k=2, \quad (54)$$

где $U(\bar{X}_n)$ – абсолютная расширенная неопределенность результатов определения массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) в природном газе потенциометрическим методом по таблице 12 (при коэффициенте охвата $k=2$), г/м³;

\bar{X}_{ni} – среднее арифметическое значение или медиана результатов измерений массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы), г/м³, в зависимости от выполнения условия, выражаемого соотношением (50).

13.6.5 В диапазоне от 0,0010 до 0,0100 г/м³ результат измерений массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) и значение абсолютной погрешности метода измерений записывают с точностью до четырех десятичных знаков, в диапазоне свыше 0,010 до 0,100 г/м³ - до трех десятичных знаков, в диапазоне свыше 0,10 до 0,50 г/м³ - до

двух десятичных знаков.

13.6.6 Если результат измерений массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) в исследуемом газе менее $0,0010 \text{ г/м}^3$, то делают следующую запись: «массовая концентрация сероводорода (меркаптановой серы) – менее $0,0010 \text{ г/м}^3$ ».

13.6.7 Вместо слова «менее» при записи результата допускается использовать знак «<».

13.6.8 Если результат измерений массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) в исследуемом газе превышает $0,05 \text{ г/м}^3$ (при использовании для титрования аликвотной части раствора), то записывают результат измерения без указания значения абсолютной погрешности метода измерений.

13.6.9 Если по результатам определения отношения значений массовых концентраций сероводорода и меркаптановой серы более 50:1 или менее 1:50, проводят повторное определение сероводорода и меркаптановой серы фотоколориметрическим или иодометрическим методом в соответствии с настоящим стандартом.

14 Контроль точности результатов измерений

14.1 Градуировочные характеристики проверяют при каждом новом приготовлении раствора *N,N*-диметил-*p*-фенилендиамина не менее чем по трем точкам, равномерно распределенным по диапазону измерений оптической плотности.

14.2 Относительное отклонение полученных результатов, найденных по градуировочной характеристике, от действительного содержания (массы в мкг) сероводорода (меркаптановой серы) в градуировочном растворе не должно превышать 10 %. При превышении этого значения проводят повторный анализ, приготовив новый градуировочный раствор. При повторном превышении процесс анализа приостанавливают, выясняют причины и после внесения необходимых исправлений устанавливают новую градуировочную характеристику.

14.3 Контроль качества результатов измерений методами, указанными в настоящем стандарте, осуществляют, используя контроль повторяемости и оперативный контроль точности.

14.3.1 Контроль повторяемости проводят в соответствии с рекомендациями [3]. Периодичность и алгоритмы контроля повторяемости устанавливают в соответствии с документами, регламентирующими деятельность испытательной лаборатории.

14.3.2 Оперативный контроль точности проводят при внедрении в лаборатории ме-

тодов, установленных в настоящем стандарте, аккредитации лаборатории, или с периодичностью, установленной в документах, регламентирующих деятельность испытательной лаборатории. Оперативный контроль точности результата определения сероводорода (меркаптановой серы) фотоколориметрическим и иодометрическим методами проводят в одном из диапазонов, указанных в таблицах 2, 4, 8, 10.

14.3.2.1 Оперативный контроль точности проводят с использованием ГСО состава газовых смесей на основе сероводорода и этилмеркаптана с погрешностью (неопределенностью) приготовления как минимум в два раза меньшей, чем абсолютная погрешность (неопределенность) потенциометрического метода, указанная в таблице 12 (для фотоколориметрического и иодометрического метода – погрешность (неопределенность) метода в одном из диапазонов, указанных в таблицах 2, 4, 8, 10). Допускается использовать другие способы оперативного контроля точности в соответствии рекомендациями [3].

П р и м е ч а н и е – Контроль правильности рекомендуется проводить с использованием ГСО состава газовых смесей на основе сероводорода и этилмеркаптана в метане (при отсутствии возможности использования или хранения взрывоопасных смесей допускается использование смесей в азоте или гелии).

14.3.2.2 Оперативный контроль точности результата определения сероводорода (меркаптановой серы) фотоколориметрическим и иодометрическим методами проводят с использованием ГСО с массовой концентрацией сероводорода (меркаптановой серы), находящейся в пределах одного из диапазонов, указанных в таблицах 2, 4, 8, 10.

14.3.2.3 Анализ ГСО проводят в соответствии с настоящим стандартом и определяют расхождение между измеренным значением массовой концентрации и значением, указанным в паспорте на ГСО.

14.3.2.4 Для конкретных методов полученное расхождение не должно превышать значений границ абсолютной погрешности (абсолютной расширенной неопределенности) результатов измерений, указанных в таблицах 2, 4, 8, 10 и 12.

Приложение А (рекомендуемое)

Определение сероводорода при массовой концентрации более 6,00 г/м³ иодометрическим методом без применения вытеснительного газа

А.1 При отсутствии вытеснительного газа сероводород определяют непосредственно из источника исследуемого газа пропуская его через поглотительные склянки и измерением остаточного объема после поглощения сероводорода градуированной по объему газовой пипеткой исполнения 2 по ГОСТ 18954, заполненной для приема исследуемого газа запорной жидкостью (насыщенным водным раствором хлорида натрия или водой).

Вместимость пипетки проверяют по ГОСТ 18954-73 (подраздел 4.4).

Газовую пипетку закрепляют в вертикальном положении и полностью заполняют запорной жидкостью с помощью уравнительной склянки. Затем верхний трехходовый кран пипетки закрывают. Нижний кран газовой пипетки, соединяющий ее с уравнительной склянкой, открыт.

Две склянки заполняют поглотительным раствором и соединяют между собой встык муфтами из резины, силикона или поливинилхлорида. Первую склянку присоединяют к пробоотборной линии, а выходную трубку второй склянки присоединяют к верхнему трехходовому крану газовой пипетки.

Пробоотборную линию продувают исследуемым газом.

А.2 Исследуемый газ пропускают через поглотительные склянки с расходом один-два пузырька в секунду. Первую порцию пропущенного газа, представляющую собой вытесненный воздух в объеме от тройника до контакта с поглотительным раствором первой склянки, сбрасывают в атмосферу через верхний трехходовый кран газовой пипетки. Затем быстрым поворотом крана соединяют выход из поглотительных склянок с газовой пипеткой.

При отборе пробы давление исследуемого газа в пипетке поддерживают на уровне атмосферного совмещением уровней запорной жидкости в пипетке и уравнительной склянке.

А.3 После окончания пропуска необходимого объема исследуемого газа анализируют содержимое поглотительных склянок по 10.3.4.2 – 10.3.4.4.

А.4 По результатам титрования поглотительного раствора, содержащегося в первой поглотительной склянке, определяют массовую концентрацию сероводорода в исследуемом газе X_1 , г/м³, по формуле

$$X_1 = \frac{17 \cdot (V_k - V_l) \cdot c \cdot 1000}{V_r \cdot K + 11,88 \cdot (V_k - V_l) \cdot c}, \quad (\text{A.1})$$

где 1000 – коэффициент для пересчета кубических дециметров в кубические метры;

V_r – остаточный объем исследуемого газа, измеренный газовой пипеткой, см³.

А.5 По результатам титрования поглотительного раствора, содержащегося во второй поглотительной склянке, определяют массовую концентрацию сероводорода в исследуемом газе X_{II} , г/м³, по формуле

$$X_{II} = \frac{17 \cdot (V_K - V_{II}) \cdot c \cdot 1000}{V_r \cdot K + 11,88 \cdot (V_K - V_{II}) \cdot c} \quad (A.2)$$

А.6 Если значение X_{II} не превышает 10 % значения X_I , определяют массовую концентрацию сероводорода в исследуемом газе X , г/м³, по формуле (15).

А.7 Если значение X_{II} превышает 10 % X_I , измерение повторяют с меньшим объемом исследуемого газа.

А.8 Объемную долю сероводорода при стандартных условиях измерений в исследуемом газе W_{H_2S} , %, вычисляют по формуле (16).

Приложение Б
(обязательное)

Давление насыщенных водяных паров в природном газе
в зависимости от температуры

Б.1 Значения давления насыщенных водяных паров в природном газе в зависимости от температуры приведены в таблице Б.1.

Т а б л и ц а Б.1

Темпера- тура, °С	Давле- ние, кПа	Темпера- тура, °С	Давле- ние, кПа	Темпера- тура, °С	Давле- ние, кПа	Темпера- тура, °С	Давле- ние, кПа
0,0*	0,61165	10,5	1,2700	20,5	2,4128	30,5	4,3704
0,5	0,63378	11,0	1,3130	21,0	2,4882	31,0	4,4969
1,0	0,65709	11,5	1,3572	21,5	2,5657	31,5	4,6266
1,5	0,68115	12,0	1,4028	22,0	2,6453	32,0	4,7596
2,0	0,70599	12,5	1,4498	22,5	2,7271	32,5	4,8958
2,5	0,73162	13,0	1,4981	23,0	2,8111	33,0	5,0354
3,0	0,75808	13,5	1,5478	23,5	2,8973	33,5	5,1785
3,5	0,78538	14,0	1,5990	24,0	2,9858	34,0	5,3251
4,0	0,81355	14,5	1,6516	24,5	3,0767	34,5	5,4752
4,5	0,84260	15,0	1,7058	25,0	3,1699	35,0	5,6290
5,0	0,87257	15,5	1,7615	25,5	3,2656	35,5	5,7865
5,5	0,90348	16,0	1,8188	26,0	3,3639	36,0	5,9479
6,0	0,93535	16,5	1,8777	26,5	3,4647	36,5	6,1131
6,5	0,96822	17,0	1,9384	27,0	3,5681	37,0	6,2823
7,0	1,0021	17,5	2,0007	27,5	3,6742	37,5	6,4555
7,5	1,0370	18,0	2,0647	28,0	3,7830	38,0	6,6328
8,0	1,0730	18,5	2,1306	28,5	3,8947	38,5	6,8144
8,5	1,1101	19,0	2,1983	29,0	4,0092	39,0	7,0002
9,0	1,1483	19,5	2,2678	29,5	4,1266	39,5	7,1903
9,5	1,1876	20,0	2,3393	30,0	4,2470	40,0	7,3849
10,0	1,2282						

* Значение давления приведено для температуры 0,01 °С (тройная точка воды).

Приложение В
(обязательное)

**Значения плотности дистиллированной воды при атмосферном
давлении 101,325 кПа в интервале значений температуры
от 15 °С до 30 °С**

В.1 Значения плотности дистиллированной воды при атмосферном давлении 101,325 кПа в интервале значений температуры от 15 °С до 30 °С приведены в таблице В.1.

Таблица В.1

Температура, °С	Плотность дистиллированной воды, г/дм ³				
	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8
15	999,10	999,07	999,04	999,01	998,98
16	998,94	998,91	998,88	998,84	998,81
17	998,78	998,74	998,70	998,67	998,63
18	998,60	998,56	998,52	998,48	998,44
19	998,41	998,37	998,33	998,29	998,25
20	998,20	998,16	998,12	998,08	998,04
21	997,99	997,95	997,91	997,86	997,82
22	997,77	997,73	997,68	997,63	997,59
23	997,54	997,49	997,44	997,39	997,35
24	997,30	997,25	997,20	997,15	997,10
25	997,05	996,99	996,94	996,89	996,84
26	996,78	996,73	996,68	996,62	996,57
27	996,51	996,46	996,40	996,35	996,29
28	996,23	996,18	996,12	996,06	996,00
29	995,95	995,89	995,83	995,77	995,71
30	995,65	995,59	995,53	995,46	995,40

Приложение Г (справочное)

Пример записи результатов потенциометрического титрования

Г.1 Результаты потенциометрического титрования приведены в таблице Г.1.

Таблица Г.1

Меркаптановая сера			Смесь сероводорода и меркаптанов		
Объем раствора азотно-кислого серебра, см ³	Потенциал, мВ	Разность потенциалов, мВ	Объем раствора азотно-кислого серебра, см ³	Потенциал, мВ	Разность потенциалов, мВ
0	-434		0	-705	
0,1	-431	3	0,1	-703	2
0,2	-426	5	0,2	-700	3
0,3	-420	6	0,3	-690	10
0,4	-417	3	0,4	-655	35
0,5	-401	16	0,5	-405	250
0,6	-400	1	0,6	-395	10
0,7	-390	10	0,7	-380	15
0,8	-366	24	0,8	-365	15
0,9	-278	88	0,9	-335	30
1,0	+69	347	1,0	-215	120
1,1	+90	21	1,1	+95	310
1,2	+101	11	1,2	+125	30
-	-	-	1,3	+140	15
-	-	-	1,4	+145	5

Г.2 Объем азотнокислого серебра V , см³, соответствующий точке эквивалентности, по записи потенциометрического титрования вычисляются по формуле

$$V = V_H + \frac{(\Delta E_{\max} - \Delta E_1) \cdot \Delta V}{2\Delta E_{\max} - \Delta E_1 - \Delta E_2}, \quad (\text{Г.1})$$

где V_n – объем водного раствора азотнокислого серебра, израсходованный на титрование до начала скачка потенциала, см³;

ΔE_{\max} – максимальная разность потенциалов двух измерений (скачок потенциала), мВ;

ΔE_1 – разность потенциалов измерений непосредственно перед скачком потенциала, мВ;

ΔV – объем порции (шаг титрования) раствора азотнокислого серебра, прилитого между двумя измерениями потенциала в области скачка, см³;

ΔE_2 – разность потенциалов измерений непосредственно после скачка потенциала, мВ.

Примеры вычислений объемов раствора азотнокислого серебра, соответствующих точкам эквивалентности по данным таблицы Г.1:

- для меркаптановой серы приведены в виде

$$V_{\text{RSH}} = 0,9 + \frac{(347 - 88) 0,1}{2 \cdot 347 - 88 - 21} = 0,9 + \frac{25,9}{585} = 0,94 ; \quad (\text{Г.2})$$

- при совместном присутствии сероводорода и меркаптановой серы приведены в виде

$$V_{\text{H}_2\text{S}} = 0,4 + \frac{(250 - 35) 0,1}{2 \cdot 250 - 35 - 10} = 0,45 , \quad (\text{Г.3})$$

$$V_{\text{H}_2\text{S}+\text{RSH}} = 1,0 + \frac{(310 - 120) 0,1}{2 \cdot 310 - 120 - 30} = 1,04 , \quad (\text{Г.4})$$

$$V_{\text{RSH}} = 1,04 - 0,45 = 0,59 . \quad (\text{Г.5})$$

Библиография

- [1] Рекомендации по межгосударственной стандартизации
РМГ 29–2013
Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения
- [2] ИСО 8943:2007
(ISO 8943:2007)
Жидкости легких углеводородов охлажденные. Отбор проб сжиженного природного газа. Непрерывный и периодический методы отбора проб
(Refrigerated light hydrocarbon fluids - Sampling of liquefied natural gas - Continuous and intermittent methods)
- [3] Рекомендации по межгосударственной стандартизации
РМГ 76–2014
Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

543.27.001.4:006.354

МКС 75.060

Ключевые слова: природный газ, метод определения, сероводород, меркаптановая сера, фотоколориметрический метод, иодометрический метод, потенциометрический метод
