



МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

ГОСТ —
202
(проект, RU)

ГАЗ ПРИРОДНЫЙ

Определение массовой концентрации водяных паров

(ISO 10101-1:1993, NEQ)

(ISO 10101-2:1993, NEQ)

(ISO 10101-3:1993, NEQ)

Издание официальное



Москва
Стандартинформ
202_

Предисловие

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 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от «___» _____ 202_ г. №___ межгосударственный стандарт ГОСТ XXXXX-202_ введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с «___» _____ 202_ г.

5 В настоящем стандарте учтены основные нормативные положения следующих международных стандартов:

- ИСО 10101-1:1993 «Газ природный. Определение воды методом Карла Фишера. Часть 1. Введение» (ISO 10101-1:1993 «Natural gas – Determination of water by the Karl Fischer method – Part 1: Introduction», NEQ);

- ИСО 10101-2:1993 «Газ природный. Определение воды методом Карла Фишера. Часть 2. Метод титрования» (ISO 10101-2:1993 «Natural gas – Determination of water by the Karl Fischer method – Part 2: Titration procedure», NEQ);

- ИСО 10101-3:1993 «Газ природный. Определение воды методом Карла Фишера. Часть 3. Кулонометрический метод» (ISO 10101-3:1993 «Natural gas – Determination of water by the Karl Fischer method – Part 3: Coulometric procedure», NEQ)

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

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	Требования к средствам измерений, оборудованию, материалам и реактивам.....
9	Отбор проб.....
10	Сущность методов измерений.....
	10.1 Общая сущность методов измерений по К. Фишеру.....
	10.2 Сущность титриметрического метода.....
	10.3 Сущность кулонометрического метода.....
11	Титриметрический метод.....
	11.1 Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы.....
	11.2 Подготовка к выполнению измерений.....
	11.3 Выполнение измерений.....
12	Кулонометрический метод.....
	12.1 Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы.....
	12.2 Подготовка к выполнению измерений.....
	12.3 Выполнение измерений.....
13	Метрологические характеристики (показатели точности) измерений.....
14	Обработка и оформление результатов измерений.....
15	Контроль точности измерений.....
Приложение А	(справочное) Пример вычисления массовой концентрации водяных паров с учетом влияния сернистых соединений.....
Приложение Б	(справочное) Давление насыщенных водяных паров в зависимости от температуры.....
Приложение В	(справочное) Пересчет молярной доли водяных паров и массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе.....
	Библиография.....

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ**ГАЗ ПРИРОДНЫЙ****Определение массовой концентрации водяных паров**

Natural gas. Determination of water vapors mass concentration

Дата введения – 202 – 00 – 00

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт распространяется на природный газ, поступающий с промышленных установок подготовки, подземных хранилищ газа и газоперерабатывающих заводов в магистральные газопроводы, транспортируемый по ним, поставляемый в системы газораспределения и используемый в качестве сырья и топлива промышленного и коммунально-бытового назначения, а также в качестве компримированного газомоторного топлива для двигателей внутреннего сгорания.

1.2 Настоящий стандарт распространяется также на иные углеводородные газы, получаемые в процессах добычи, подготовки и переработки природного газа, газового конденсата и нефти, содержащие компоненты, приведенные в Таблице 1 ГОСТ 31371.7–2020 (далее – иные углеводородные газы).

1.3 Настоящий стандарт не распространяется на природные и иные углеводородные газы, содержащие сероводород и меркаптаны, суммарная массовая концентрация которых при стандартных условиях в пересчете на серу превышает 30 мг/м³.

1.4 Настоящий стандарт устанавливает процедуры определения массовой концентрации водяных паров, приведенной к стандартным условиям, методом К. Фишера в природном и иных углеводородных газах в диапазоне значений от 75 до 7500 мг/м³ (для титриметрического метода) и от $75 \cdot 10^{-2}$ до 75 мг/м³ (для кулонометрического метода).

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 12.2.007.0 Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности

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* Правила установления допустимых выбросов загрязняющих веществ промышленными предприятиями

ГОСТ 17.4.2.01 Охрана природы. Почвы. Номенклатура показателей санитарного состояния

ГОСТ 5632 Легированные нержавеющие стали и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки

ГОСТ 6709 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 8984 Силикагель-индикатор. Технические условия

ГОСТ 9293 Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 9433 Смазка ЦИАТИМ-221. Технические условия

ГОСТ 10007 Фторопласт-4. Технические условия

* В Республике Беларусь действует ГОСТ 17.2.3.02-78 «Охрана природы. Атмосфера. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленными предприятиями».

* В Российской Федерации действует ГОСТ Р 58577-2019 «Правила установления нормативов допустимых выбросов загрязняющих веществ проектируемыми и действующими хозяйствующими субъектами и методы определения этих нормативов».

- ГОСТ 10157 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия
- ГОСТ 14254 (IEC 60529:2013) Степени защиты, обеспечиваемые оболочками (Код IP)
- ГОСТ 14870 Продукты химические. Методы определения воды
- ГОСТ 15150 Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды
- ГОСТ 19433 Грузы опасные. Классификация и маркировка
- ГОСТ 30852.5 (МЭК 60079-4:1975) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 4. Метод определения температуры самовоспламенения
- ГОСТ 30852.11 (МЭК 60079-12:1978) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 12. Классификация смесей газов и паров с воздухом по безопасным экспериментальным максимальным зазорам и минимальным воспламеняющим токам
- ГОСТ 30852.19 (МЭК 60079-20:1996) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 20. Данные по горючим газам и парам, относящиеся к эксплуатации электрооборудования
- ГОСТ 31370 (ИСО 10715:1997) Газ природный. Руководство по отбору проб
- ГОСТ 31371.7 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика измерений молярной доли компонентов
- ГОСТ 31610.0 (IEC 60079-0:2017) Взрывоопасные среды. Часть 0. Оборудование. Общие требования
- 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 точности 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 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.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по РМГ 29-2013 [1], а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 массовая концентрация водяных паров (влажность): Масса водяных паров, содержащаяся в единице объема природного газа, приведенного к стандартным условиям.

3.2 реактив К. Фишера: Химический раствор или растворы, содержащие иод, диоксид серы, а также вспомогательные компоненты (как правило, спирт или простой эфир и азотистое основание), применяемые для количественного селективного определения воды в различных веществах и материалах.

3.3 метод К. Фишера: Метод количественного селективного определения воды в различных веществах и материалах, основанный на химической реакции окисления диоксида серы иодом, необратимо протекающей только в присутствии воды и в специфической среде – реактиве К. Фишера.

3.4 титриметрический (волюмометрический) метод К. Фишера: Метод К. Фишера, в котором масса воды в исследуемом образце определяется по известной величине объема используемого для титрования реактива К. Фишера, затраченного в процессе измерения.

3.5 кулонометрический метод К. Фишера: Метод К. Фишера, в котором масса воды в исследуемом образце определяется по известному количеству электричества, затраченного на генерацию иода в процессе измерения.

3.6 титратор К. Фишера: Средство измерений количества воды в различных веществах и материалах, реализующее метод К. Фишера.

3.7 автоматический титратор К. Фишера: Титратор, в котором момент окончания реакции (конечная точка титрования), а также объем подаваемого реактива К. Фишера или количество генерируемого на аноде иода определяются автоматически.

3.8 измерительная камера (ячейка) титратора К. Фишера: Стеклоянная емкость, снабженная рабочими и индикаторными электродами, погруженными в рабочий раствор, в котором протекает реакция воды, содержащейся в исследуемом образце, с реактивом К. Фишера.

3.9 кулонометрическая измерительная камера (ячейка): Измерительная камера (ячейка) титратора К. Фишера, обеспечивающая реализацию кулонометрического метода К. Фишера.

3.10 кулонометрическая измерительная камера (ячейка) с мембраной: Кулонометрическая измерительная камера (ячейка), в которой анодное и катодное

пространства разделены ион-проницаемой мембраной.

3.11 кулонометрическая измерительная камера (ячейка) без мембраны: Кулонометрическая измерительная камера (ячейка), в которой анодное и катодное пространства не разделены ион-проницаемой мембраной.

3.12 пробоотборное устройство: Приспособление, используемое для подачи представительной пробы исследуемого газа из точки отбора проб в пробоотборную линию.

Примечание – В состав пробоотборного устройства входят, как правило, пробоотборный зонд, запорный вентиль или шаровой кран, также можно использовать отдельные элементы системы пробоподготовки (фильтры, каплеотбойники, сепараторы, поглотители и т.п.).

3.13 система пробоподготовки: Совокупность приспособлений, используемых для подготовки пробы исследуемого газа с целью корректного измерения физико-химических показателей.

Примечание – В состав системы пробоподготовки входят, как правило, фильтры очистки от механических примесей, сернистых соединений и других нежелательных примесей, а также системы редуцирования газа, подогрева и т.п.

3.14 пробоотборная система: Совокупность приспособлений, используемых для передачи представительной и подготовленной пробы исследуемого газа из точки отбора проб непосредственно в анализатор или в пробоотборный баллон (контейнер).

Примечание – В состав пробоотборной системы входят пробоотборное устройство, пробоотборная линия, система пробоподготовки, а также необходимая арматура и средства измерений (СИ) для обеспечения передачи представительной и подготовленной пробы исследуемого газа из точки отбора проб непосредственно в анализатор или в пробоотборный баллон (контейнер).

3.15 переносной титратор К. Фишера: Титратор К. Фишера, предназначенный для выполнения периодических измерений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, отбираемом напрямую в различных точках отбора проб.

3.16 потоковый титратор К. Фишера: Титратор К. Фишера, стационарно располагающийся в непосредственной близости от постоянной точки отбора пробы исследуемого газа, предназначенный для выполнения в автоматическом режиме непрерывных измерений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе.

3.17 лабораторный титратор К. Фишера: Титратор К. Фишера, стационарно располагающийся на удалении от точки (точек) отбора пробы исследуемого газа, предназначенный для выполнения периодических измерений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе при реализации косвенного отбора проб.

3.18 стандартные условия измерений: Установленные температура и давление, при которых измеряют или к которым приводят объем и связанные с ним физико-химические свойства природного газа.

Примечание – В Российской Федерации установлены следующие стандартные условия измерений: температура $T_{ст} = 293,15 \text{ K}$ ($20,0 \text{ }^\circ\text{C}$); абсолютное давление $P_{ст} = 101,325 \text{ кПа}$ (760 мм рт.ст.).

4 Требования безопасности

4.1 Природный и иные углеводородные газы являются газообразными малотоксичными пожаровзрывоопасными продуктами. По токсикологической характеристике природный и иные углеводородные газы относят к веществам четвертого класса опасности по ГОСТ 12.1.007.

4.2 Реактив К. Фишера является жидким высокотоксичным пожаровзрывоопасным продуктом. По токсикологической характеристике реактив К. Фишера относят к веществам 2-го класса опасности по ГОСТ 12.1.007.

4.3 Реактив К. Фишера содержит иод, диоксид серы, а также, в зависимости от конкретной рецептуры, может содержать спирты (метанол, этанол и др.), простые эфиры (метил-, этилцеллозольв и др.), а также азотистые основания (пиридин, имидазол, диэтаноламин и др.).

4.4 Иод и диоксид серы являются негорючими токсичными веществами, метанол, этанол, метилцеллозольв, этилцеллозольв, пиридин, диэтаноламин являются горючими токсичными веществами, имидазол – негорючее, малотоксичное вещество. Иод, диоксид серы, пиридин и диэтаноламин оказывают раздражающее действие на кожные покровы, а также слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей.

4.5 Предельно допустимые концентрации (ПДК) указанных выше вредных веществ в воздухе рабочей зоны установлены в ГОСТ 12.1.005.

4.6 Концентрацию вредных веществ в воздухе рабочей зоны при работе с природным и иными углеводородными газами определяют газоанализаторами, отвечающими требованиям ГОСТ 12.1.005.

4.7 Природный и иные углеводородные газы образуют с воздухом взрывоопасные смеси. Концентрационные пределы воспламенения природного газа в смеси с воздухом, выраженные в процентах объемной доли метана: нижний - 4,4, верхний - 17,0 по ГОСТ 30852.19. Для природного и иных углеводородных газов конкретного состава концентрационные пределы воспламенения определяют по ГОСТ 12.1.044. Категория взрывоопасности и группа взрывоопасных смесей для смеси природного газа с воздухом - IIA и T1 по ГОСТ 30852.11 и ГОСТ 30852.5 соответственно.

4.8 Реактив К. Фишера относят к легковоспламеняющимся жидкостям 3-го класса по ГОСТ 19433.

4.9 Пары компонентов реактива К. Фишера могут образовывать с воздухом взрывоопасные смеси. Концентрационные пределы воспламенения паров реактива К. Фишера в смеси с воздухом в пересчете на метанол: нижний – 5,5 % об.; верхний – 36,0 % об. по ГОСТ 30852.19. Категория взрывоопасности и группа взрывоопасных

смесей для смеси паров реактива К. Фишера с воздухом – IIA и T2 по ГОСТ 30852.11 и ГОСТ 30852.5 соответственно.

4.10 Требования безопасности при выполнении процедур по настоящему стандарту должны соответствовать требованиям ГОСТ 12.1.004 и ГОСТ 12.1.019.

4.11 Работающие с природным и иными углеводородными газами, а также с реактивом К. Фишера, должны быть обучены правилам безопасности труда в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

4.12 Лицам, работающим с газами и газовыми смесями в баллонах под давлением, следует руководствоваться национальными нормативными документами⁺.

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

4.14 Все операции с природным и иными углеводородными газами, а также с реактивом К. Фишера осуществляют в зданиях и помещениях, обеспеченных вентиляцией, отвечающей требованиям ГОСТ 12.4.021, соответствующих требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и имеющих средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

4.15 Искусственное освещение и электрооборудование зданий и помещений должны соответствовать требованиям взрывобезопасности ГОСТ 31610.0.

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

5 Требования охраны окружающей среды

5.1 Правила установления допустимых выбросов природного и иных углеводородных газов, а также паров компонентов реактива К. Фишера 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.

⁺ В Российской Федерации действуют «Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением» (утверждены приказом Ростехнадзора от 25 марта 2014 г. № 116).

6 Требования к квалификации персонала

6.1 Все операции по отбору проб природного газа, подготовке и выполнению измерений по настоящему стандарту, а также обработке и оформлению результатов измерений осуществляют лица, изучившие руководства по эксплуатации используемых СИ, оборудования, а также требования настоящего стандарта.

6.2 Лица, указанные в 6.1, должны изучить методы, изложенные в настоящем стандарте, методы отбора проб природного газа по ГОСТ 31370, пройти обязательный инструктаж по охране труда, промышленной и пожарной безопасности, быть обучены безопасным методам и приемам выполнения работ, иметь допуск к работе с горючими газами и жидкостями, а также газами, находящимися под давлением.

7 Условия выполнения измерений

7.1 Измерения массовой концентрации водяных паров в природном и иных углеводородных газах в соответствии с настоящим стандартом выполняют при следующих условиях окружающей среды:

- температура в диапазоне значений от 5 °С до 40 °С;
- атмосферное давление в диапазоне значений от 81,3 до 105,3 кПа (от 610 до 790 мм рт. ст.).

7.2 При выполнении измерений в соответствии с настоящим стандартом следует убедиться, что внешние условия, влияющие на работу и свойства применяемых СИ, оборудования и материалов, соответствуют требованиям, указанным в руководствах по их эксплуатации (паспортах).

7.3 При размещении потокового титратора К. Фишера в неотопляемых помещениях при низких значениях температуры окружающей среды допускается устанавливать его в обогреваемый шкаф или аналогичное устройство (при условии, что уровень и вид взрывозащиты используемого устройства соответствуют классу взрывоопасных зон, категории и группе взрывоопасных смесей).

8 Требования к средствам измерений, оборудованию, материалам и реактивам

8.1 Определение массовой концентрации водяных паров в природном и иных углеводородных газах выполняют с использованием лабораторных, переносных или потоковых титраторов К. Фишера (далее – титраторы), соответствующих следующим основным требованиям:

- в области применения используемых переносных и потоковых титраторов должны быть указаны в том числе и природный или иные углеводородные газы;
- климатическое исполнение переносных и потоковых титраторов для соответствующего условиям эксплуатации макроклиматического района – по ГОСТ 15150;
- по защищенности от воздействия окружающей среды переносные и потоковые титраторы должны быть выполнены в пыле- и влагозащищенном исполнении. Степень защиты от проникновения пыли и воды для используемых титраторов должна быть не ниже IP54 по ГОСТ 14254;
- конструкция переносных и потоковых титраторов должна быть выполнена с учетом общих требований [2] для электрооборудования, размещаемого во взрывоопасных зонах;
- при проведении работ непосредственно во взрывоопасной зоне все элементы переносных и потоковых титраторов должны иметь взрывобезопасный уровень взрывозащиты согласно требованиям [2] с соответствующей маркировкой взрывозащиты;
- по способу защиты человека от поражения электрическим током, используемые титраторы должны относиться к классу 01 по ГОСТ 12.2.007.0;
- применяемые титраторы, а также СИ расхода и объема, температуры и давления природного газа (не входящие в состав титратора) должны иметь действующее свидетельство о поверке или сертификат калибровки, иметь сертификат взрывозащиты (при необходимости, в соответствии с требованиями [2]), выданный уполномоченной организацией, а также руководство по эксплуатации.

Примечания

- 1 Вспомогательные СИ подвергают калибровке или поверке.
- 2 В Российской Федерации действует Порядок проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке, утвержденный приказом Минпромторга*. Периодичность и методики поверки определяют при утверждении типа СИ.
- 3 В Республике Беларусь СИ, предназначенные для применения в сфере законодательной метрологии, подлежат государственной поверке или калибровке (применяемые в аккредитованных лабораториях). В случае применения настоящего стандарта вне сферы законодательной метрологии СИ могут подвергаться поверке и (или) калибровке либо метрологической экспертизе или иным действиям в целях обеспечения единства измерений.
- 4 В Российской Федерации СИ, предназначенные для применения в сфере Государственного регулирования обеспечения единства измерений, должны быть поверены, в иных случаях проводят их калибровку.

8.2 При выполнении измерений массовой концентрации водяных паров в

* Приказ Минпромторга РФ № 1815 от 02 июня 2015 г.

природном и иных углеводородных газах используют СИ, оборудование, материалы и реактивы, соответствующие требованиям настоящего стандарта и руководства по эксплуатации титратора.

8.3 При выполнении измерений массовой концентрации водяных паров в природном и иных углеводородных газах учитывают требования настоящего стандарта и руководств по эксплуатации применяемых СИ и оборудования.

8.4 Используемые стандартные образцы (СО) должны быть утвержденного типа. Применяемые СО и реактивы должны иметь паспорта, подтверждающие их метрологические и квалификационные характеристики, а также их сроки годности.

9 Отбор проб

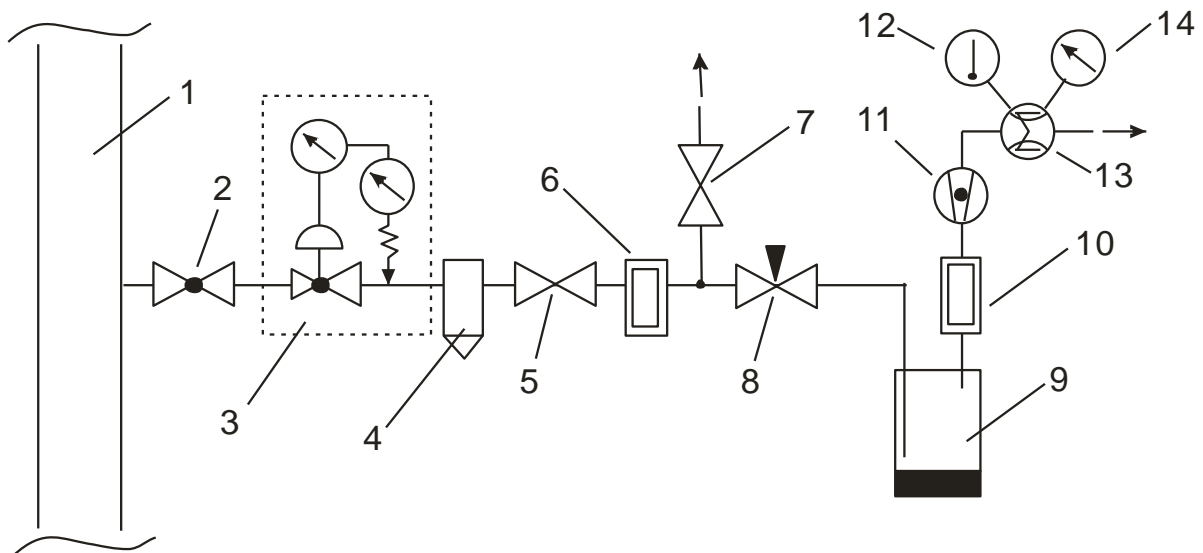
9.1 Отбор проб природного и иных углеводородных газов (далее – исследуемый газ) – по ГОСТ 31370 с учетом приведенных в настоящем разделе требований.

9.2 Для отбора проб исследуемого газа на газопроводе оборудуют точку отбора, удовлетворяющую требованиям ГОСТ 31370.

9.3 Пробоотборные линии должны быть по возможности короткими, изготовлены из нержавеющей стали марок 12Х18Н10Т, 08Х18Н12Т по ГОСТ 5632 или других материалов, аналогичных им по свойствам, химически инертных к водяным парам и не сорбирующих их.

9.4 Все используемое при отборе проб исследуемого газа вспомогательное оборудование (редуктор, фильтры), а также соединительные элементы и уплотнения между элементами пробоотборной системы, контактирующие с исследуемым газом, должны быть изготовлены из нержавеющей стали марок, указанных в 9.3, фторопласта по ГОСТ 10007, или из других материалов, аналогичных им по свойствам, химически инертных к водяным парам и не сорбирующих их.

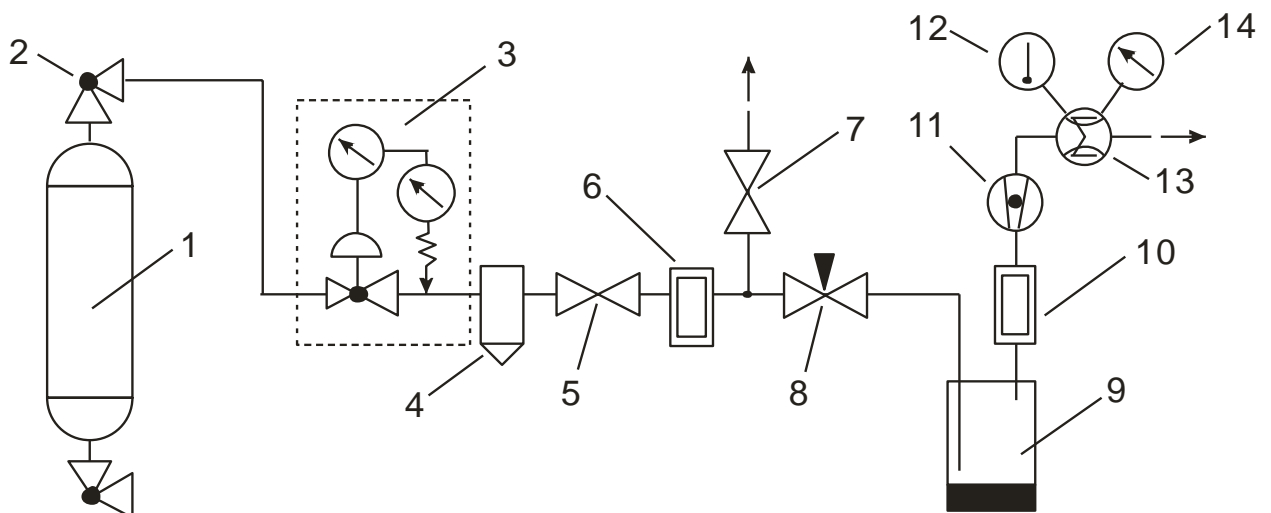
9.5 Если предполагаемое значение массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе не превышает 750 мг/м^3 , следует осуществлять прямой отбор пробы исследуемого газа непосредственно в измерительную камеру (ячейку) переносного или потокового титратора. Схема пробоподготовки при прямом отборе проб исследуемого газа представлена на рисунке 1.



1 – источник исследуемого газа; 2 – запорный вентиль; 3 – газовый редуктор; 4 – фильтр механических примесей; 5 – вентиль; 6 – фильтр с сорбентом сернистых соединений; 7 – сбросной вентиль; 8 – вентиль тонкой регулировки; 9 – измерительная камера (ячейка) титратора; 10 – осушающая трубка; 11 – СИ расхода исследуемого газа; 12 – термометр; 13 – газовый счетчик; 14 – СИ давления.

Рисунок 1 – Схема пробоотбора при прямом отборе проб исследуемого газа.

9.6 Если предполагаемое значение массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе превышает 750 мг/м^3 , допускается проводить косвенный отбор проб исследуемого газа в пробоотборные баллоны (контейнеры), соответствующие требованиям ГОСТ 31370. Схема пробоподготовки при косвенном отборе проб исследуемого газа представлена на рисунке. 2.



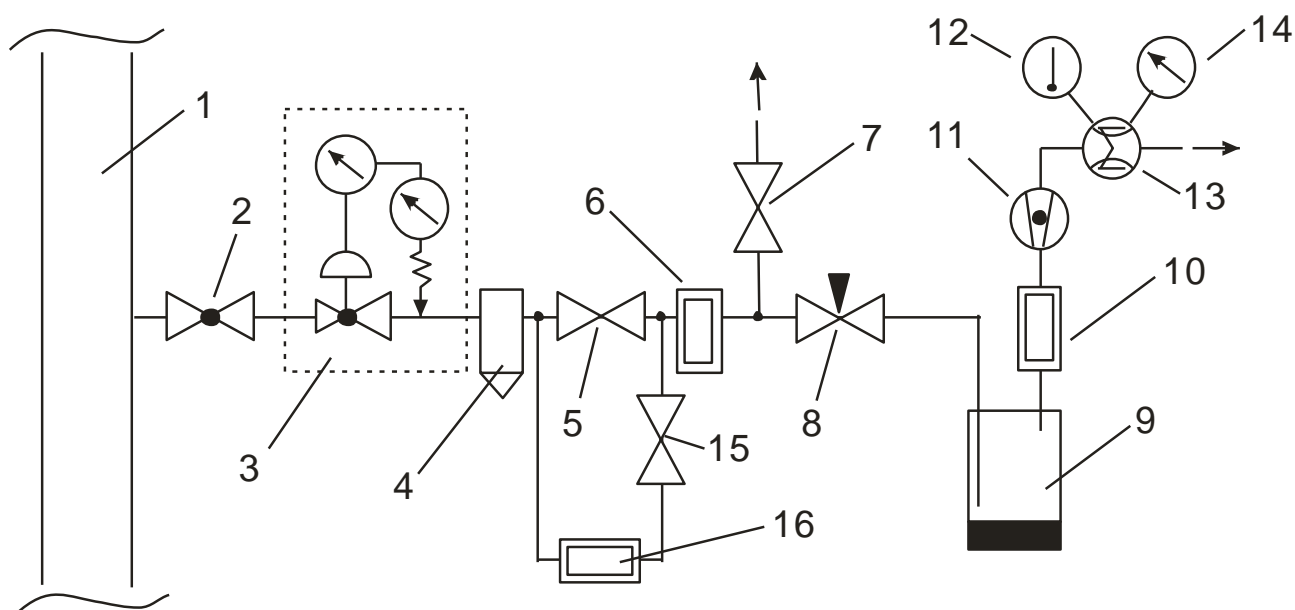
1 – пробоотборный баллон (контейнер); 2 – запорный вентиль баллона; 3 – газовый редуктор; 4 – фильтр механических примесей; 5 – вентиль; 6 – фильтр с сорбентом сернистых соединений; 7 – сбросной вентиль; 8 – вентиль тонкой регулировки; 9 – измерительная камера (ячейка) титратора; 10 – осушающая трубка; 11 – СИ расхода исследуемого газа; 12 – термометр; 13 – газовый счетчик; 14 – СИ давления.

Рисунок 2 – Схема пробоотбора при косвенном отборе проб исследуемого газа.

9.7 Если предполагаемое значение массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, приведенное к стандартным условиям, менее $7,5 \text{ мг/м}^3$ для быстрого высушивания пробоотборной линии и измерительной камеры (ячейки) кулонометрического титратора между измерениями или для выполнения холостого измерения (см. 12.3) следует применять вспомогательный сухой газ, подаваемый из точки отбора пробы (см. рисунок 3) или из баллона (см. рисунок 4).

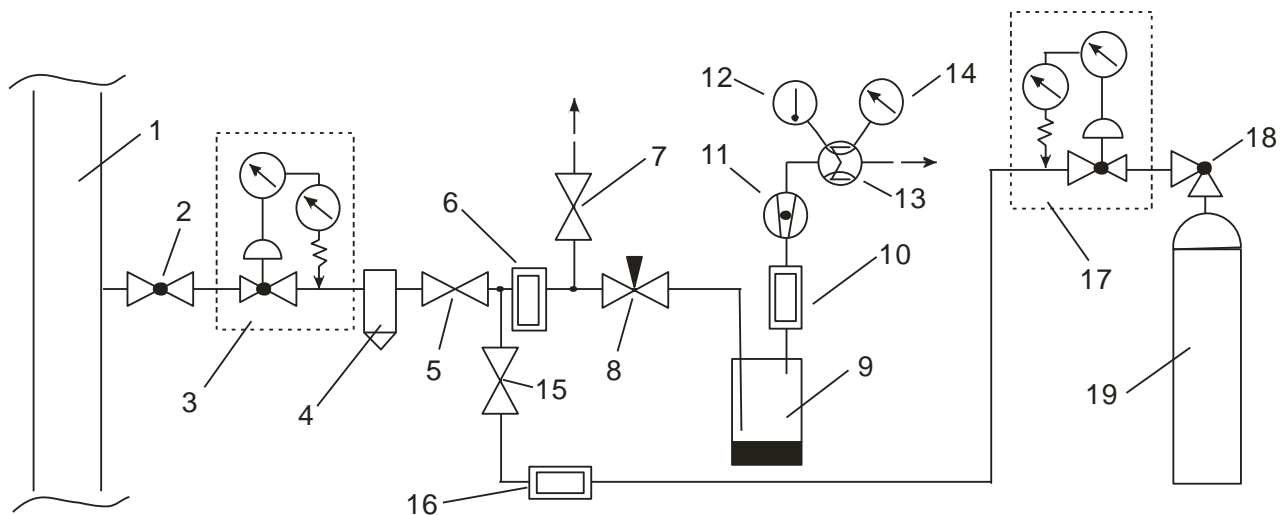
9.8 В качестве вспомогательного сухого газа из баллона можно использовать азот по ГОСТ 9293, аргон по ГОСТ 10157 или любой другой инертный газ с аналогичными характеристиками.

9.9 Вспомогательный газ осушают с использованием осушающего фильтра (16) с предварительно подготовленными цеолитами (см. рисунки 3 и 4). Подготовку цеолитов проводят путем прокаливания в муфельной печи при температуре $350 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3-4 ч с последующим охлаждением в эксикаторе с осушителем, например, хлористым кальцием.



1 – источник исследуемого газа; 2 – запорный вентиль; 3 – газовый редуктор; 4 – фильтр механических примесей; 5, 15 – вентиль; 6 – фильтр с сорбентом сернистых соединений; 7 – сбросной вентиль; 8 – вентиль тонкой регулировки; 9 – измерительная камера (ячейка) титратора; 10 – осушающая трубка; 11 – СИ расхода исследуемого газа; 12 – термометр; 13 – газовый счетчик; 14 – СИ давления; 16 – осушающий фильтр.

Рисунок 3 – Схема пробоподготовки для реализации кулонометрического метода К. Фишера в случае использования исследуемого газа в качестве осушенного газа



1 – источник исследуемого газа; 2 – запорный вентиль; 3, 17 – газовый редуктор; 4 – фильтр механических примесей; 5, 15 – вентиль; 6 – фильтр с сорбентом сернистых соединений; 7 – сбросной вентиль; 8 – вентиль тонкой регулировки; 9 – измерительная камера (ячейка) титратора; 10 – осушающая трубка; 11 – СИ расхода исследуемого газа; 12 – термометр; 13 – газовый счетчик; 14 – СИ давления; 16 – осушающий фильтр; 18 – вентиль баллона; 19 – баллон с инертным газом.

Рисунок 4 – Схема пробоподготовки для реализации кулонометрического метода К. Фишера в случае использования инертного газа в качестве осушенного газа

9.10 Температура исследуемого газа в пробоотборной линии до сброса давления должна быть не ниже температуры в точке отбора пробы исследуемого газа (далее – точка отбора). Если температура исследуемого газа в пробоотборной линии ниже температуры исследуемого газа в точке отбора, пробоотборную линию подогревают электронагревательными элементами, соответствующими требованиям ГОСТ 31370. При невозможности оснащения пробоотборной линии электронагревательными элементами (например, при работе с переносными титраторами) измерения необходимо выполнять в обогреваемом помещении.

П р и м е ч а н и е – При контроле температуры пробоотборной линии ее допускается принимать равной температуре окружающего воздуха, измеряемой вблизи пробоотборной линии.

9.11 Объем пробоотборных баллонов (контейнеров) для отбора проб исследуемого газа должен быть достаточным для выполнения предусмотренного настоящим стандартом числа измерений с учетом давления и температуры исследуемого газа в пробоотборном баллоне (контейнере).

9.12 Полностью открывают запорный вентиль пробоотборного устройства, соответствующего требованиям ГОСТ 31370, на несколько секунд, затем подсоединяют стальную трубку (пробоотборную линию), соответствующую требованиям 9.3, которая должна быть по возможности короткой и рассчитанной на давление исследуемого газа в точке отбора. Продувают пробоотборную линию исследуемым газом, полностью

открывая запорный вентиль на несколько секунд, затем подсоединяют пробоотборный баллон (контейнер).

9.13 Продувку и заполнение пробоотборного баллона (контейнера) исследуемым газом до рабочего давления осуществляют в соответствии с ГОСТ 31370, после чего закрывают запорный вентиль и отсоединяют баллон (контейнер) от пробоотборной линии.

9.14 Температура исследуемого газа в пробоотборной линии и пробоотборном баллоне (контейнере) при отборе пробы должна быть не ниже температуры исследуемого газа в точке отбора. Если температура пробоотборной линии и баллона (контейнера), принимаемая равной температуре окружающей среды, ниже температуры исследуемого газа в точке отбора, то стальную трубку, вентиль и пробоотборный баллон (контейнер) теплоизолируют или подогревают электронагревательными элементами, удовлетворяющими требованиям ГОСТ 31370. При невозможности оснащения пробоотборной линии, вентиля и баллона электронагревательными элементами отбор проб необходимо выполнять в обогреваемом помещении.

П р и м е ч а н и е – При контроле температуры пробоотборной линии и баллона (контейнера) ее допускается принимать равной температуре окружающего воздуха, измеряемой вблизи пробоотборной линии или баллона (контейнера).

9.15 Пробоотборный баллон (контейнер) с отобранной пробой исследуемого газа транспортируют в лабораторию, соблюдая правила безопасности. Отобранные пробы исследуемого газа хранят в отапливаемом помещении. Перед подачей исследуемого газа в титратор пробоотборный баллон (контейнер) должен быть выдержан при комнатной температуре (в лаборатории) не менее двух часов.

9.16 Исследуемый газ из пробоотборного баллона (контейнера) подают в титратор с использованием установки, представленной на рисунке 2.

9.17 Для обеспечения эффективного взаимодействия содержащихся в исследуемом газе водяных паров с реактивом К. Фишера вводят исследуемый газ в измерительную камеру (ячейку) титратора используя капилляр или трубку, снабженную распылителем из материала, соответствующего требованиям 9.4.

9.18 Особое внимание следует уделять герметичности шлифованных соединений измерительной камеры (ячейки) титратора. Шлифованные стеклянные соединения измерительной камеры (ячейки) должны быть смазаны специальной смазкой для шлифованных соединений.

9.19 Если массовая концентрация сероводорода и меркаптанов в исследуемом газе при стандартных условиях (в пересчете на серу) не превышает 20 % от предполагаемого значения массовой концентрации водяных паров, влияние указанных сернистых компонентов на результат измерений корректируют по формуле:

$$W_c = W_u - \frac{9}{16} \cdot S_{H_2S} - \frac{9}{32} \cdot S_{RSH}, \quad (1)$$

где W_c – скорректированная массовая концентрация водяных паров в исследуемом газе, приведенная к стандартным условиям, мг/м³;

W_u – измеренная массовая концентрация водяных паров в исследуемом газе, приведенная к стандартным условиям, мг/м³;

9/16 – коэффициент для учета эквивалентного количества сероводородной серы при реакции сероводорода с иодом;

9/32 – коэффициент для учета эквивалентного количества меркаптановой серы при реакции меркаптанов с иодом;

S_{RSH} – массовая концентрация меркаптановой серы в исследуемом газе при стандартных условиях, мг/м³;

S_{H_2S} – массовая концентрация сероводородной серы в исследуемом газе при стандартных условиях, мг/м³, вычисляемая по формуле:

$$S_{H_2S} = 0,94085 \cdot X_{H_2S}, \quad (2)$$

где X_{H_2S} – массовая концентрация сероводорода в исследуемом газе при стандартных условиях, мг/м³;

0,94085 – массовая доля серы в сероводороде.

Пример вычисления массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе с учетом влияния сернистых соединений на результат измерений приведен в приложении А.

Примечания

1 Если суммарная массовая концентрация сероводорода и меркаптанов в исследуемом газе при стандартных условиях (в пересчете на серу) не превышает 1 мг/м³, допускается не корректировать результат измерений массовой концентрации водяных паров по 9.19.

2 Если суммарная массовая концентрация сероводорода и меркаптанов в исследуемом газе при стандартных условиях (в пересчете на серу) неизвестна, а массовая концентрация общей серы в исследуемом газе при стандартных условиях не превышает 1 мг/м³, также допускается не корректировать результат измерений массовой концентрации водяных паров по 9.19.

3 Если массовая концентрация общей серы в исследуемом газе при стандартных условиях превышает 1 мг/м³, для обеспечения возможности использования данного метода необходимо определить суммарную массовую концентрацию сероводорода и меркаптанов в исследуемом газе при стандартных условиях (в пересчете на серу).

9.20 Если массовая концентрация сероводорода и меркаптанов в исследуемом газе при стандартных условиях (в пересчете на серу) превышает 20 % от предполагаемого значения массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, но менее 30 мг/м³ (в пересчете на серу), влияние указанных сернистых соединений можно устранить с помощью специальных фильтров.

9.21 Следует учитывать, что использование специальных фильтров сернистых соединений приводит к увеличению времени продувки пробоотборной системы на 15–30 мин в зависимости от предполагаемого значения массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе.

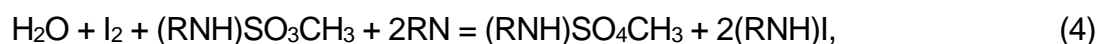
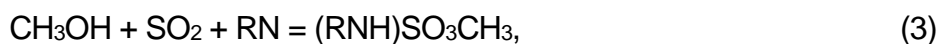
9.22 Для удаления из исследуемого газа механических примесей следует использовать фильтр механических примесей (мембранного или иного типа), например, фильтр механических примесей КРАУ 6.451.015.

9.23 Целесообразно в качестве фильтра механических примесей при выполнении измерений потоковыми титраторами использовать фильтр-сепаратор, состоящий из камеры высокого давления, входного и выходного соединительных фитингов, а также дренажного вентиля, так как данная конструкция позволяет осуществлять очистку фильтра от накопившихся примесей без приостановки процесса измерений. В качестве фильтра-сепаратора можно использовать, например, инерционно-гравитационный фильтр ТНТ-3R60-12-1-Т или мембранный фильтр КРАУ6.457.176.

10 Сущность методов измерений

10.1 Общая сущность методов измерений по К. Фишеру

10.1.1 Сущность методов измерений количества (массы) воды по К. Фишеру заключается в химическом взаимодействии иода с сернистым ангидридом, которое протекает в присутствии воды в специфической среде, содержащей органический полярный растворитель (например, метанол, этанол или метил-, этилцеллозольв) и азотистое основание (например, пиридин, имидазол, диэтанолламин), с образованием соответствующих соединений иодистоводородной и метилсерной кислоты с азотистым основанием по следующим реакциям (для варианта с органическим полярным растворителем – метанолом):



где RN – азотистое основание.

10.1.2 В зависимости от регистрируемой физической величины, связанной с массовой концентрацией водяных паров в исследуемом газе, используют титриметрический (волюмометрический) и кулонометрический методы К. Фишера.

10.1.3 После завершения реакции воды, содержащейся в исследуемом газе, с реактивом К. Фишера в измерительной камере (ячейке) титратора в растворе повышается концентрация свободного иода, что указывает на окончание реакции.

10.2 Сущность титриметрического метода

10.2.1 В титриметрическом методе измерений массовой концентрации водяных

паров по К. Фишеру измеряют объем титранта (реактива К. Фишера), израсходованного в процессе реакции с количеством (массой) воды, поступившим в измерительную камеру (ячейку) при пропускании через нее известного объема исследуемого газа.

10.2.2 Момент окончания реакции титрования определяют бипотенциометрическим или биамперометрическим способом с использованием индикаторных электродов, погруженных в реактив К. Фишера в измерительной камере (ячейке).

10.2.3 Допускается использовать как ручную, так и автоматическую титровальную бюретку. В настоящем стандарте описано использование автоматической бюретки.

Примечание – При использовании ручной бюретки следует руководствоваться ее эксплуатационной документацией.

10.2.4 Массу воды в анализируемой пробе (известном объеме) исследуемого газа N , мг, вычисляют по объему израсходованного титранта (реактива К. Фишера) по формуле:

$$N = V_p \cdot T_{\phi}, \quad (5)$$

где V_p – объем реактива К. Фишера, израсходованного на титрование пробы, см³;

T_{ϕ} – титр реактива К. Фишера, мг/см³.

10.2.5 Титр реактива К. Фишера определяют, анализируя стандартный образец с известным количеством (массой) воды по процедуре и с периодичностью, указанными в руководстве по эксплуатации титратора.

10.2.6 При снижении значения титра реактива К. Фишера ниже установленного в руководстве по эксплуатации титратора контрольного значения, реактив в измерительной камере (ячейке) титратора заменяют на пригодный к использованию, в соответствии с руководством по эксплуатации титратора.

10.2.7 Титриметрический (вольнометрический) метод К. Фишера следует применять для диапазона значений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе при стандартных условиях от 75 до 7500 мг/м³.

10.3 Сущность кулонометрического метода

10.3.1 В кулонометрическом методе измерений массовой концентрации водяных паров по К. Фишеру определяют количество электричества, затраченного на генерацию иода, реагирующего с количеством (массой) воды, поступившей в измерительную камеру (ячейку) при пропускании через нее известного объема исследуемого газа.

10.3.2 Момент окончания реакции титрования определяют бипотенциометрическим или биамперометрическим способом с использованием индикаторных электродов, погруженных в реактив К. Фишера в измерительной камере (ячейке).

10.3.3 Для реализации кулонометрического метода К. Фишера используют только автоматический титратор.

10.3.4 Массу воды, содержащейся в анализируемой пробе исследуемого газа,

определяют в соответствии с законом Фарадея из измеренных титратором силы тока и времени протекания реакции К. Фишера.

10.3.5 Титратор автоматически регистрирует время начала и окончания реакции (по изменению потенциала на индикаторных электродах), затем вычисляет массу воды N , мг, содержащейся в пропущенной через кулонометрическую ячейку пробе (известном объеме) исследуемого газа по формуле:

$$N = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F} = \frac{M \cdot \int_{t_1}^{t_2} I dt}{z \cdot F}, \quad (6)$$

где M – молярная масса воды, равная 18015,28 мг/моль;

Q – количество электричества, прошедшего через раствор за время анализа, Кл;

z – количество электронов, переходящих по реакции К. Фишера из раствора на электрод в пересчете на одну молекулу воды, равное 2;

F – постоянная Фарадея, равная 96485,332 Кл/моль;

I – сила тока, измеренная титратором, А;

t , t_1 и t_2 – время электролиза и моменты времени начала и конца титрования соответственно, с.

10.3.6 Кулонометрический метод К. Фишера следует применять для диапазона значений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе при стандартных условиях от 0,75 до 75 мг/м³.

11 Титриметрический метод

11.1 Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

11.1.1 При выполнении измерений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе титриметрическим методом используют следующие СИ, оборудование, материалы и реактивы:

- титратор, реализующий титриметрический (волюмометрический) метод К. Фишера и имеющий следующие метрологические и технические характеристики: абсолютный нижний предел измерения массы воды должен быть не более 100 мкг; абсолютный верхний предел измерения массы воды должен быть не менее 10 мг; пределы допускаемой относительной погрешности измерений массы воды должны быть не более $\pm 3\%$ во всем рабочем диапазоне титратора; возможность эксплуатации и транспортирования при температуре окружающей среды – в диапазоне значений от 5 °С до 40 °С; время установления рабочего режима (предварительный прогрев) – не более 20 мин;

- автоматическую цифровую бюретку, снабженную поршневым микродозатором и

системой автоматического заполнения реактивом, с рабочим объемом не менее 5 см^3 и точностью (дискретностью) дозирования титранта (реактива К. Фишера) не более 5 мм^3 (если бюретка не входит в комплект поставки титратора);

- измерительную стеклянную камеру (ячейку) объемом не менее 100 см^3 (если измерительная камера не входит в комплект поставки титратора);

- магнитную мешалку с возможностью регулирования скорости перемешивания, обеспечивающую вращение перемешивающего магнитного якоря со скоростью не менее 200 об/мин и перемешивание не менее 75 см^3 реактива К. Фишера (если магнитная мешалка не входит в комплект поставки титратора);

- СИ объема исследуемого газа (газовый счетчик), позволяющее измерять объем исследуемого газа в диапазоне значений расхода газа от 0,1 до $2,0 \text{ дм}^3/\text{мин}$ с пределами допускаемой относительной погрешности не более $\pm 1,0 \%$, снабженный СИ температуры и избыточного давления исследуемого газа;

- СИ давления, позволяющее измерять атмосферное давление в диапазоне значений от 81,3 до $105,3 \text{ кПа}$ (от 610 до 790 мм рт. ст.) с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более $\pm 0,2 \text{ кПа}$ ($\pm 1,5 \text{ мм рт. ст.}$);

- СИ расхода, позволяющее измерять объемный расход исследуемого (вспомогательного) газа в диапазоне значений от 0,1 до $2,0 \text{ дм}^3/\text{мин}$ с пределами допускаемой погрешности не более $\pm 4 \%$ верхнего предела измерений;

- СИ температуры, позволяющее измерять температуру исследуемого газа в диапазоне значений от $0 \text{ }^\circ\text{C}$ до $45 \text{ }^\circ\text{C}$ с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более $\pm 0,3 \text{ }^\circ\text{C}$;

- фильтр для очистки исследуемого газа от механических примесей;

- фильтр для очистки исследуемого газа от сернистых соединений;

- соединительные трубки, удовлетворяющие требованиям 9.4, с наружным диаметром от 3 до 6 мм;

- тройник, удовлетворяющий требованиям 9.4;

- вентили тонкой регулировки, удовлетворяющие требованиям 9.4, обеспечивающие регулирование объемного расхода исследуемого газа в диапазоне от 0,1 до $2,0 \text{ дм}^3/\text{мин}$;

- готовый реактив К. Фишера или приготовленный в лабораторных условиях в соответствии с ГОСТ 14870;

- осушающую трубку (осушающий фильтр), заполненную цеолитами, хлоридом кальция, ангидроном, силикагелем-индикатором по ГОСТ 8984 или другим подходящим поглотителем водяных паров для предотвращения реверсного попадания водяных паров из газового счетчика (в случае использования барабанного счетчика) в измерительную камеру (ячейку) титратора;

- двухвентильный баллон (контейнер) из нержавеющей стали марок 12Х18Н10Т, 08Х18Н12Т по ГОСТ 5632 или других аналогичных материалов, инертных к водяным парам, и не сорбирующих их, рассчитанный на рабочее давление в точке отбора проб исследуемого газа (с коэффициентом запаса не менее 1,25), с внутренним объемом, достаточным для выполнения необходимого количества измерений, но не менее 1,0 дм³, соответствующий требованиям ГОСТ 31370;

- редуктор газовый, удовлетворяющий требованиям 9.4, с внешним или внутренним электроподогревом, позволяющий снизить давление исследуемого газа в точке отбора до атмосферного давления (рабочего давления в камере титратора).

П р и м е ч а н и е – При выполнении измерений в обогреваемом помещении допускается использовать газовый редуктор без электроподогрева;

- смазку ЦИАТИМ-221 по ГОСТ 9433 для смазывания шлифованных соединений;

- гибкие поливинилхлоридные или силиконовые трубки, обеспечивающие герметичное соединение элементов схем (см. рисунки 1 и 2) от выходной трубки титратора до газового счетчика.

П р и м е ч а н и е – В качестве гибкой поливинилхлоридной трубки допускается использовать медицинскую поливинилхлоридную трубку. В качестве гибкой силиконовой трубки допускается использовать трубку силиконовую медицинскую ТСМ;

- весы лабораторные по ГОСТ OIML R 76-1 допускаемой погрешностью взвешивания не более 0,002 г и ценой деления не более 0,0001 г;

- гири по ГОСТ OIML R 111-1;

- микрошприцы жидкостные вместимостью от 5 до 100 мм³;

- шприцы стеклянные многоразовые вместимостью от 1,0 до 5,0 см³;

- дистиллированную воду по ГОСТ 6709;

- стандартный образец массовой доли воды со значением массовой доли воды в диапазоне значений от 0,1 % до 0,01 % с пределами допускаемой относительной погрешности не более ± 3 % (допускается использовать ГСО массовой доли воды в органической жидкости, например, ГСО 9088-2008);

11.1.2 Допускается использовать другие СИ, оборудование, материалы и реактивы, по метрологическим, техническим и квалификационным характеристикам не уступающие требованиям, перечисленным выше.

11.1.3 Для контроля температуры, давления и относительной влажности окружающего воздуха в месте размещения титратора применяют дополнительные СИ.

11.2 Подготовка к выполнению измерений

11.2.1 В чистую, предварительно высушенную измерительную камеру (ячейку) наливают реактив К. Фишера в количестве, не превышающем предельное значение указанное в руководстве по эксплуатации используемого титратора или конкретной

измерительной камеры (ячейки).

11.2.2 Собирают титратор в соответствии с руководством по его эксплуатации.

Примечание – В измерительной камере (ячейке) титратора следует обеспечить принудительное перемешивание реактива К. Фишера, используя магнитную мешалку.

11.2.3 Включают титратор, проверяют его готовность и проводят предварительные процедуры в соответствии с его руководством по эксплуатации.

11.2.4 Перед началом основных измерений допускается выполнять пробное титрование с использованием навески дистиллированной воды или стандартного образца массовой доли воды для определения пригодности реактива К. Фишера в соответствии с руководством по эксплуатации титратора. Критерием замены реактива может служить изменение его титра, длительное время титрования известного количества воды или другой признак, указанный в руководстве по эксплуатации титратора.

11.2.5 При несоответствии реактива К. Фишера критериям, указанным в 11.2.4, реактив в измерительной камере (ячейке) титратора заменяют на пригодный к использованию реактив в соответствии с руководством по эксплуатации титратора.

11.2.6 При реализации данного метода используют готовые реактивы К. Фишера, предназначенные для титриметрического метода К. Фишера.

Примечание – Допускается также использовать реактив К. Фишера, приготовленный по ГОСТ 14870 в лабораторных условиях, который перед применением выдерживают не менее 24 ч.

11.2.7 При проведении прямого отбора проб (см. рисунок 1) пробоотборное устройство, соответствующее требованиям ГОСТ 31370, продувают исследуемым газом, для чего полностью открывают запорный вентиль (2) на несколько секунд, затем закрывают запорный вентиль (2) и подсоединяют к нему пробоотборную линию.

11.2.8 Пробоотборную линию также продувают исследуемым газом, приоткрывая запорный вентиль (2) на 20-30 с, и затем подсоединяют систему пробоподготовки.

11.2.9 Собирают и подключают к пробоотборной линии (баллону) систему пробоподготовки со всеми необходимыми элементами (см. рисунки 1 и 2) до вентиля тонкой регулировки (8) включительно.

11.2.10 При закрытых вентилях (7, 8) открывают полностью запорный вентиль (2) пробоотборного устройства (баллона), устанавливают на выходе редуктора (3) избыточное давление исследуемого газа, достаточное, чтобы обеспечить объемный расход исследуемого газа через пробоотборную систему до 2,0 дм³/мин, для продувки пробоотборной линии регулируют поток исследуемого газа сбросным вентилем (7) при закрытом вентиле тонкой регулировки (8) и устанавливают расход исследуемого газа в пределах от 1,0 до 2,0 дм³/мин, контролируя по показаниям СИ расхода, подсоединенного к выходу продувочного вентиля (7).

11.2.11 После запуска исследуемого газа в пробоотборную систему, но до начала продувки, проверяют герметичность пробоотборной системы под рабочим давлением до вентилей (7, 8) путем обработки трубок и соединений пробоотборной системы мыльным раствором.

11.2.12 При необходимости устраняют негерметичность пробоотборной системы, предварительно закрыв запорный клапан и сбросив давление путем постепенного открытия клапана (7) или (8). Затем выполняют процедуры по 11.2.10.

11.2.13 После продувки пробоотборной системы в течение 10–15 мин закрывают клапан (7), подсоединяют к клапану (8) входную трубку измерительной камеры (ячейки) титратора (9), гибкими трубками подсоединяют к выходу титратора последовательно осушающую трубку (10), СИ расхода исследуемого газа (11) и газовый счетчик (13).

11.2.14 Затем плавно приоткрывают клапан тонкой регулировки (8) и устанавливают расход исследуемого газа через камеру титратора, равный 1 дм³/мин.

11.2.15 Проверяют отсутствие утечек исследуемого газа в системе, начиная с клапана тонкой регулировки (8) и далее по схеме до газового счетчика (13), путем обработки соединений и трубок мыльным раствором.

11.2.16 При необходимости устраняют негерметичность соединений, предварительно закрыв клапан тонкой регулировки (8). Затем повторяют процедуры, начиная с 11.2.14.

11.2.17 После проверки герметичности пробоотборной системы закрывают клапан тонкой регулировки (8) и приступают к выполнению измерений.

11.2.18 Перед началом выполнения измерений проводят процедуры в соответствии с руководством по эксплуатации титратора для приведения его в состояние готовности.

11.3 Выполнение измерений

11.3.1 Клапаном тонкой регулировки (8) устанавливают расход исследуемого газа через измерительную камеру (ячейку) титратора в зависимости от предполагаемого значения массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, в соответствии с таблицей 1 и одновременно фиксируют начальные показания газового счетчика.

11.3.2 Пропускают через измерительную камеру объем исследуемого газа, указанный в таблице 1, в зависимости от предполагаемого значения массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, затем перекрывают клапан регулирования расхода исследуемого газа и фиксируют конечное показание газового счетчика.

11.3.3 После окончания пропускания заданного объема исследуемого газа через измерительную камеру (ячейку) титратора запускают процедуру измерения вручную или

это происходит автоматически, в зависимости от конфигурации применяемого титратора.

11.3.4 После окончания измерений записывают показания титратора (количество измеренной воды) в миллиграммах. Допускается записывать объем использованного на титрование реактива К. Фишера с точностью до 1 мм³.

Т а б л и ц а 1 – Рекомендуемые значения объемного расхода и объема исследуемого газа в зависимости от предполагаемого значения массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе при реализации титриметрического (волюмометрического) метода К. Фишера

Массовая концентрация водяных паров в исследуемом газе, мг/м ³	Объемный расход исследуемого газа, дм ³ /мин	Объем исследуемого газа для анализа, дм ³
От 75 до 150 включ.	От 2,0 до 1,5 включ.	От 5,0 до 3,0 включ.
Св. 150 до 375 включ.	Св. 1,5 до 1,0 включ.	Св. 3,0 до 2,5 включ.
Св. 375 до 750 включ.	Св. 1,00 до 0,75 включ.	Св. 2,5 до 1,5 включ.
Св. 750 до 1500 включ.	Св. 0,75 до 0,50 включ.	Св. 1,5 до 1,0 включ.
Св. 1500 до 3750 включ.	Св. 0,50 до 0,38 включ.	Св. 1,00 до 0,75 включ.
Св. 3750 до 7500 включ.	Св. 0,38 до 0,25 включ.	Св. 0,75 до 0,50 включ.
<p>Примечания</p> <p>1 В каждом диапазоне значений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе меньшим значениям массовой концентрации соответствуют большие значения объемного расхода и объема исследуемого газа.</p> <p>2 Приведенные в таблице 1 рекомендуемые значения объемного расхода и объема исследуемого газа в зависимости от предполагаемого значения массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе являются ориентировочными и могут варьировать в зависимости от конфигурации конкретного титратора и геометрии его рабочей камеры (ячейки).</p> <p>3 При подборе других значений объемного расхода и объема исследуемого газа пользователю настоящего стандарта рекомендуется обеспечить время пропускания исследуемого газа через рабочую камеру (ячейку) титратора в диапазоне значений от 1 до 3 мин, а масса воды, попадающей в рабочую камеру (ячейку) титратора с исследуемым газом, должна превышать абсолютный нижний предел измерения массы воды используемого титратора не менее, чем в три раза.</p> <p>4 Допускается относительное отклонение значения фактически пропущенного объема исследуемого газа от значения, указанного в таблице 1 не более, чем на ± 5 %.</p>		

11.3.5 Записывают показания газового счетчика, а также температуру окружающей среды (исследуемого газа в счетчике, при наличии встроенного СИ температуры) и атмосферное давление (давление в счетчике).

11.3.6 Массовую концентрацию водяных паров W , мг/м³, в исследуемом газе, приведенную к стандартным условиям, по результатам измерений вычисляют по формуле:

$$W = \frac{N \cdot 1000 \cdot (273,15 + t_k) \cdot 101,325}{V_e \cdot (P_a - P_t) \cdot 293,15}, \quad (7)$$

где N – масса воды в пропущенном объеме исследуемого газа, мг, определенная титратором автоматически, при выполнении титрования с использованием ручной бюретки, значение N предварительно определяют по формуле (5);

t_k – температура исследуемого газа в газовом счетчике при выполнении измерений, °С;

V_e – объем исследуемого газа, пропущенный через измерительную камеру (ячейку) титратора, дм³;

P_a – абсолютное давление в газовом счетчике, кПа;

P_t – давление насыщенного водяного пара при температуре t_k (определяют по приложению Б), кПа;

1000 – коэффициент для пересчета миллиграммов на дециметр кубический в миллиграммы на метр кубический.

П р и м е ч а н и е – Давление насыщенного водяного пара необходимо учитывать только при применении газового счетчика с водяным затвором.

11.3.7 При необходимости коррекции полученного значения массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, приведенного к стандартным условиям, с учетом влияния сернистых соединений используют формулу (1).

11.3.8 При необходимости выражения результата измерений в единицах молярной доли водяных паров, вычисляют ее из полученных значений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, приведенных к стандартным условиям, по приложению В.

11.3.9 Повторяют процедуры измерений по 11.3.1–1.3.5 в условиях повторяемости еще три раза. При обработке результатов измерений учитывают вычисленные по 11.3.6, 11.3.7 результаты двух последних измерений.

11.3.10 Обработку и оформление результатов измерений проводят в соответствии с требованиями раздела 14.

11.3.11 Контроль точности измерений проводят в соответствии с требованиями раздела 15.

12 Кулонометрический метод

12.1 Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

12.1.1 При выполнении измерений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе кулонометрическим методом используют следующие СИ, оборудование, материалы и реактивы:

- титратор, реализующий кулонометрический метод К. Фишера и имеющий следующие метрологические и технические характеристики: абсолютный нижний предел измерения массы воды должен быть не более 1 мкг; абсолютный верхний предел измерения массы воды должен быть не менее 10 мг; пределы допускаемой относительной погрешности измерений массы воды должны быть не более $\pm 3\%$ во всем рабочем диапазоне титратора; возможность эксплуатации и транспортирования при температуре окружающей среды – в диапазоне значений от 5 °С до 40 °С; время установления рабочего режима (предварительный прогрев) – не более 20 мин;

- СИ, вспомогательные устройства, материалы и реактивы, приведенные в 11.1 [(за исключением автоматической цифровой бюретки, реактива К. Фишера для титриметрического (волюметрического) титрования и баллона (контейнера)];

- реактив К. Фишера КФИ-АНОД или его аналоги;
- реактив К. Фишера КФИ-КАТОД или его аналоги;
- азот по ГОСТ 9293;
- аргон по ГОСТ 10157;
- осушающий фильтр для очистки вспомогательного газа от водяных паров;

Примечания

1 Допускается использовать фильтр, аналогичный по конструкции указанному в 11.1 фильтру для очистки исследуемого газа от механических примесей, заполненный осушителем.

2 Для предотвращения увлажнения осушителя водяными парами из окружающего воздуха картриджи фильтра заполняют непосредственно перед выполнением измерений или хранят предварительно заполненные картриджи в герметичной емкости из инертного (негигроскопичного) и непроницаемого материала;

- цеолиты NaA, KA или CaA.

12.1.2 Допускается использовать другие СИ, оборудование, материалы и реактивы, по метрологическим, техническим и квалификационным характеристикам не уступающие требованиям, перечисленным выше.

12.1.3 Для контроля температуры, давления и относительной влажности окружающего воздуха в месте размещения титратора применяют дополнительные СИ.

12.2 Подготовка к выполнению измерений

12.2.1 Проводят операции по 11.2.1.

Примечание – Если в измерительной камере (ячейке) кулонометрического титратора анодное и катодное пространства разделены ион-проницаемой мембраной на отдельные камеры, то в анодную камеру заливают реактив К. Фишера КФИ-АНОД, а в катодную камеру – реактив К. Фишера КФИ-КАТОД или их аналоги, указанные производителем титратора.

12.2.2 Проводят операции по 11.2.2–11.2.4. Критерием замены реактива может служить слишком длительное время титрования известного количества воды или другой признак, указанный в руководстве по эксплуатации титратора. При несоответствии

реактива К. Фишера данным критериям, его заменяют на пригодный к использованию реактив в соответствии с руководством по эксплуатации титратора. Далее проводят операции по 11.2.6–11.2.18 (за исключением примечания к 11.2.6). При использовании вспомогательного газа при выполнении измерений по 12.3 используют соответствующие схемы пробоподготовки (см. рисунки 3 и 4).

12.3 Выполнение измерений

12.3.1 Вентилем тонкой регулировки (8) устанавливают расход исследуемого газа через измерительную камеру титратора в зависимости от предполагаемого значения массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе в соответствии с таблицей 2, одновременно фиксируют начальные показания газового счетчика.

12.3.2 Пропускают через измерительную камеру титратора объем исследуемого газа, указанный в таблице 2, в зависимости от предполагаемого значения массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, затем закрывают вентиль регулирования расхода исследуемого газа и фиксируют конечное показание газового счетчика.

12.3.3 В зависимости от конфигурации применяемого титратора, процедура измерения запускается автоматически во время или после окончания пропускания заданного объема исследуемого газа через измерительную камеру (ячейку) титратора.

Т а б л и ц а 2 – Рекомендуемые значения объемного расхода и объема исследуемого газа в зависимости от предполагаемого значения массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе при реализации кулонометрического метода К. Фишера

Массовая концентрация водяных паров в исследуемом газе, мг/м ³	Объемный расход исследуемого газа, дм ³ /мин	Объем исследуемого газа для анализа, дм ³
От 0,75 до 1,50 включ.	От 2,0 до 1,5 включ.	От 6,0 до 4,0 включ.
Св. 1,50 до 3,75 включ.	Св. 1,50 до 1,25 включ.	Св. 4,0 до 3,0 включ.
Св. 3,75 до 7,50 включ.	Св. 1,25 до 1,00 включ.	Св. 3,0 до 2,0 включ.
Св. 7,5 до 15,0 включ.	Св. 1,00 до 0,75 включ.	Св. 2,0 до 1,5 включ.
Св. 15,0 до 37,5 включ.	Св. 0,75 до 0,67 включ.	Св. 1,5 до 1,0 включ.
Св. 37,5 до 75,0 включ.	Св. 0,67 до 0,50 включ.	Св. 1,00 до 0,75 включ.

П р и м е ч а н и я – См. примечания к таблице 1.

12.3.4 После окончания измерений записывают показания титратора (массу измеренной воды) в миллиграммах.

12.3.5 Записывают показания газового счетчика, а также температуру окружающей среды (исследуемого газа в счетчике, при наличии встроенного СИ

температуры) и атмосферное давление (давление в счетчике).

12.3.6 При измерении массовой концентрации водяных паров в диапазоне значений от 0,75 до 7,5 мг/м³ следует провести предварительное холостое измерение на вспомогательном сухом газе (см. рисунки 3 и 4) с целью компенсации показаний титратора, обусловленных испарением и уносом иода из реактива К. Фишера при продувке его исследуемым газом.

12.3.7 Холостое измерение выполняют, переключая вентиль (5) и открывая вентиль (15), по 12.3.1–12.3.5 со вспомогательным сухим исследуемым газом (см. рисунок 3) или инертным газом из баллона (см. рисунок 4). Учитывают показания титратора в холостом измерении, если им соответствует значение эквивалентной массовой концентрации более 0,1 мг/м³, которую вычисляют по формуле (8) для объема осушенного исследуемого (инертного) газа, пропущенного через измерительную камеру титратора. При вычислении эквивалентной массовой концентрации вместо выражения $(N-N_0)$ в формулу (8) подставляют показания титратора при холостом измерении (N_0).

12.3.8 Следует строго соблюдать условие равенства объемов осушенного исследуемого (инертного) газа и неосушенного исследуемого газа, пропускаемых через ячейку при холостом и основном измерениях.

12.3.9 Вычисляют массовую концентрацию водяных паров W , мг/м³, в исследуемом газе, приведенную к стандартным условиям, по формуле:

$$W = \frac{(N - N_0) \cdot 1000 \cdot (273,15 + t_k) \cdot 101,325}{V_e \cdot (P_a - P_t) \cdot 293,15}, \quad (8)$$

где N – масса воды в пропущенном объеме исследуемого газа, определенная титратором, мг;

N_0 – показания титратора (масса воды) при холостом измерении, мг;

t_k – температура исследуемого газа в газовом счетчике при выполнении измерений, °С;

V_e – объем исследуемого газа, пропущенного через измерительную камеру (ячейку) титратора, дм³;

P_a – абсолютное давление в газовом счетчике, кПа;

P_t – давление насыщенного водяного пара при температуре t_k (определяют по приложению Б), кПа;

1000 – коэффициент для пересчета миллиграммов на дециметр кубический в миллиграммы на метр кубический.

Примечания

1 При отсутствии необходимости выполнения холостого измерения значение N_0 в формуле (8) принимают равным нулю.

2 См. примечание к 11.3.6.

12.3.10 При необходимости коррекции полученного значения массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе с учетом влияния сернистых соединений используют формулу (1).

12.3.11 При необходимости выражения результата измерений в единицах молярной доли водяных паров вычисляют ее из полученных значений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, приведенных к стандартным условиям, по приложению В.

12.3.12 Повторяют процедуру измерений в соответствии с 12.3.1–12.3.8 в условиях повторяемости еще три раза. При обработке результатов измерений учитывают вычисленные по 12.3.9–12.3.10 результаты двух последних измерений.

12.3.13 Обработку и оформление результатов измерений проводят в соответствии с требованиями раздела 14.

12.3.14 Контроль точности измерений проводят в соответствии с требованиями раздела 15.

13 Метрологические характеристики (показатели точности) измерений

13.1 Значения доверительных границ относительной погрешности измерений (при доверительной вероятности $p = 0,95$) и значение относительного среднего квадратического отклонения повторяемости результатов измерений титриметрическим (волюмометрическим) методом К. Фишера массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, приведенной к стандартным условиям, приведены в таблице 3 для соответствующего диапазона значений массовой концентрации водяных паров.

Т а б л и ц а 3 – Доверительные границы относительной погрешности результатов измерений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, приведенных к стандартным условиям, титриметрическим (волюмометрическим) методом К. Фишера

Диапазон значений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, приведенных к стандартным условиям, W , мг/м ³	Доверительные границы относительной погрешности результатов измерений $\pm \delta_i$, $p = 0,95$, %	Относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости результатов измерений σ_r , %
От 75 до 150 включ.	$-0,051 \cdot W + 20,0$	$-0,0200 \cdot W + 8,7$

Св. 150 до 375 включ.	$-0,0169 \cdot W + 14,9$	$-0,0071 \cdot W + 6,8$
Св. 375 до 750 включ.	$-0,0056 \cdot W + 10,7$	$-0,00267 \cdot W + 5,1$
Св. 750 до 1500 включ.	$-0,00213 \cdot W + 8,1$	$-0,00105 \cdot W + 3,9$
Св. 1500 до 3750 включ.	$-0,00071 \cdot W + 6,0$	$-0,00033 \cdot W + 2,80$
Св. 3750 до 7500 включ.	$-0,000205 \cdot W + 4,1$	$-0,000083 \cdot W + 1,88$

13.2 Значения доверительных границ относительной погрешности измерений (при доверительной вероятности $p = 0,95$) и значение относительного среднего квадратического отклонения повторяемости результатов измерений кулонометрическим методом К. Фишера массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, приведенных к стандартным условиям, приведены в таблице 4 для соответствующего диапазона значений массовой концентрации водяных паров.

Т а б л и ц а 4 – Доверительные границы относительной погрешности результатов измерений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, приведенных к стандартным условиям, кулонометрическим методом К. Фишера

Диапазон значений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, приведенной к стандартным условиям, W , мг/м ³	Доверительные границы относительной погрешности результатов измерений $\pm \delta_i$, $p = 0,95$, %	Относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости результатов измерений σ_r , %
От 0,75 до 1,50 включ.	$-13,3 \cdot W + 55$	$-4,7 \cdot W + 22,4$
Св. 1,50 до 3,75 включ.	$-4,0 \cdot W + 41$	$-1,70 \cdot W + 17,9$
Св. 3,75 до 7,50 включ.	$-1,41 \cdot W + 31$	$-0,62 \cdot W + 13,9$
Св. 7,5 до 15,0 включ.	$-0,59 \cdot W + 25,0$	$-0,267 \cdot W + 11,2$
Св. 15,0 до 37,5 включ.	$-0,183 \cdot W + 18,9$	$-0,0826 \cdot W + 8,4$
Св. 37,5 до 75,0 включ.	$-0,062 \cdot W + 14,4$	$-0,0270 \cdot W + 6,3$

П р и м е ч а н и е – Значения относительной расширенной неопределенности (при коэффициенте охвата $k = 2$) $U_0(W)$, %, результатов измерений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, приведенных к стандартным условиям, принимают равными значениям доверительных границ относительной погрешности измерений (при доверительной вероятности $p=0,95$) $\pm \delta_i(W)$, %, приведенным в таблицах 3 и 4 для соответствующих диапазонов значений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе.

14 Обработка и оформление результатов измерений

14.1 За результат измерения массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе принимают среднее арифметическое значение результатов двух последовательных измерений, полученных в условиях повторяемости, если выполняется условие приемлемости, которое выражается соотношением:

$$|W_1 - W_2| \leq r \cdot W_{cp2}/100, \quad (9)$$

где W_1 , W_2 – результаты двух последовательных измерений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, полученные в условиях повторяемости, мг/м³;

W_{cp2} – среднее арифметическое значение результатов двух последовательных измерений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе (W_1 и W_2), мг/м³;

r – предел повторяемости двух измерений, %, которое вычисляют по формуле:

$$r = 2,77 \cdot \sigma_r, \quad (10)$$

где 2,77 – коэффициент критического диапазона для двух результатов измерений;

σ_r – относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости результатов измерений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, %, (см. раздел 13).

14.2 В случае если условие (9) не выполняется, выполняют еще одно дополнительное измерение в условиях повторяемости по 11.3 (для титриметрического метода) и по 12.3 (для кулонометрического метода) и для дальнейшей обработки используют результаты последних трех измерений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, полученные в условиях повторяемости.

14.3 За результат измерения массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, приведенной к стандартным условиям, принимают среднее арифметическое значение результатов трех последовательных измерений, полученных в условиях повторяемости, если выполняется условие приемлемости, которое выражается соотношением:

$$W_{max} - W_{min} \leq CR_{0,95} \cdot W_{cp3}/100, \quad (11)$$

где W_{max} , W_{min} – максимальное и минимальное значения результатов трех последовательных измерений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, полученных в условиях повторяемости, мг/м³;

W_{cp3} – среднее арифметическое значение результатов трех последовательных измерений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, полученных в условиях повторяемости, мг/м³;

$CR_{0,95}$ – значение критического диапазона (для доверительной вероятности $p = 0,95$), %, вычисляемое по формуле:

$$CR_{0,95} = 3,3 \cdot \sigma_r, \quad (12)$$

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

σ_r – относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости результатов измерений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, % (см. раздел 13).

14.4 Результат измерения массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, приведенной к стандартным условиям, представляют в виде:

$$W = (W_{cp} \pm \Delta), p = 0,95, \quad (13)$$

где W_{cp} – среднее арифметическое значение двух или трех результатов измерений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, признанных приемлемыми по 14.1 или 14.3, мг/м³;

Δ – доверительная граница абсолютной погрешности измерений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, мг/м³, вычисляемая по формуле:

$$\Delta = W_{cp} \cdot \delta_n / 100, p = 0,95, \quad (14)$$

δ_n – доверительная граница относительной погрешности результата измерений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, % (см. раздел 13).

14.5 В случае если условие (11) не выполняется, результат измерения массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, приведенной к стандартным условиям, представляют в виде:

$$W = (W_{(2)} \pm \Delta), p = 0,95, \quad (15)$$

где $W_{(2)}$ – второй наименьший (медиана) из трех результатов последовательных измерений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, полученных в условиях повторяемости, мг/м³;

Δ – доверительная граница абсолютной погрешности измерений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, мг/м³, вычисляемая по формуле:

$$\Delta = W_{(2)} \cdot \delta_n / 100, p = 0,95, \quad (16)$$

П р и м е ч а н и е – Допускается (см. Примечание к разделу 13) результат измерения массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, приведенной к стандартным условиям W , мг/м³, представлять в виде:

$$W = (W_{(i)} \pm U(W)), k = 2, \quad (17)$$

где $W_{(i)}$ – либо W_{cp} , либо $W_{(2)}$, в зависимости от выполнения условия (11), мг/м³;

$U(W)$ – абсолютная расширенная неопределенность результатов измерений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе (при коэффициенте охвата $k = 2$), мг/м³, вычисляемая по формуле:

$$U(W) = W_{(i)} \cdot U_0(W) / 100, \quad (18)$$

где $U_0(W)$ – относительная расширенная неопределенность (при коэффициенте охвата $k = 2$) результатов измерений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, % (см. раздел 13).

14.6 Результат измерений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе округляют до значащей цифры следующим образом:

- сначала проводят округление вычисленного значения границ абсолютной погрешности (расширенной неопределенности) до значащей цифры, при этом сохраняют:

а) две цифры, если первая значащая цифра равна 1 или 2;

б) одну цифру, если первая значащая цифра равна 3 и более;

- затем проводят округление результата измерений до того же десятичного знака, которым заканчивается округленное значение границ суммарной абсолютной погрешности (расширенной неопределенности).

Записывают результат измерений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе с точностью до соответствующего количества десятичных знаков.

14.7 Если измеренное значение массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе выходит за нижний предел полного диапазона измерений соответствующего метода, результат измерения представляют в виде:

$$W < W_n, \quad (19)$$

где W_n – нижний предел полного диапазона измерений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе для соответствующего метода, мг/м³.

14.8 Если измеренное значение массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе выходит за верхний предел полного диапазона измерений соответствующего метода, результат измерения представляют в виде:

$$W > W_b, \quad (20)$$

где W_b – верхний предел полного диапазона измерений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе для соответствующего метода, мг/м³.

15 Контроль точности измерений

15.1 Контроль точности измерений массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе проводят при первичном внедрении метода в испытательной лаборатории, а также после ремонта, замены, модификации основных элементов титратора, обновления программного обеспечения, изменения заводских настроек или конфигурации титратора, равно как и входящего в его комплект оборудования, но не реже одного раза в год.

15.2 Контроль точности измерений титратором проводят, анализируя на титраторе образец с известным количеством воды и сравнивая полученный результат с известным значением.

15.3 Для выполнения измерений по 15.2 в измерительную камеру (ячейку) титратора вводят пробу (навеску) дистиллированной воды (аттестованный стандартный образец с известным количеством воды).

15.4 Готовят титратор к выполнению измерений по 11.2 или 12.2.

15.5 Сухим чистым шприцем соответствующего объема отбирают пробу дистиллированной воды или ГСО с расчетом, чтобы количество чистой воды, попадающей в измерительную камеру титратора находилось в диапазонах значений от 0,5 до 5 мг для кулонометрического метода и от 5 до 50 мг – для титриметрического (волюмометрического) метода.

15.6 Для определения массы введенной пробы воды взвешивают на весах шприц с пробой перед введением пробы и после него. За массу введенной пробы воды принимают разность измеренных значений массы (с учетом массовой концентрации воды при использовании ГСО), результаты измерений и вычислений значений массы округляют до 0,0001 г.

15.7 Выполняют измерение массы воды в анализируемой пробе в соответствии с руководством по эксплуатации титратора.

15.8 После окончания выполнения измерений записывают показания титратора (массу оттитрованной воды).

15.9 Вычисляют относительное допускаемое расхождение $\delta_{дв}$, %, между результатом измерения массы воды соответствующим методом $m_{и}$, мг, и известным (расчетным) значением массы воды, введенной в камеру титратора $m_{в}$, мг, по формуле:

$$\delta_{дв} = 100 \cdot |m_{и} - m_{в}| / m_{в}, \quad (21)$$

15.10 Относительное расхождение $\delta_{дв}$, %, вычисленное по 15.9, должно удовлетворять условию:

$$\delta_{дв} \leq 1,1 \cdot \sqrt{|\delta_{и}|^2 + |\delta_{в}|^2}, \quad (22)$$

где $\delta_{и}$ – доверительные границы относительной погрешности результата измерения массы воды титратором в соответствии с руководством по эксплуатации титратора, %;

$\delta_{в}$ – доверительные границы относительной погрешности результата измерения массы образца дистиллированной воды или образца ГСО, %, вычисляемые для дистиллированной воды по формуле (23), а для ГСО – по формуле (24):

$$\delta_{в} = 100 \cdot \Delta_{вз} / m_{в}, \quad (23)$$

где $\Delta_{вз}$ – доверительные границы абсолютной погрешности результата измерения массы образца дистиллированной воды (допускаемая погрешность взвешивания используемых весов, см. разделы 11 и 12), мг;

$m_{в}$ – масса дистиллированной воды, определенная с помощью весов, мг;

$$\delta_{\text{в}} = 1,1 \cdot \sqrt{\left| \frac{100 \cdot \Delta_{\text{вз}}}{m_{\text{ГСО}}} \right|^2 + |\delta_{\text{ГСО}}|^2}, \quad (24)$$

где $\Delta_{\text{вз}}$ – доверительные границы абсолютной погрешности результата измерения массы образца ГСО (допускаемая погрешность взвешивания используемых весов, см. разделы 11 и 12), мг;

$m_{\text{ГСО}}$ – масса образца ГСО, определенная с помощью весов, мг;

$\delta_{\text{ГСО}}$ – доверительные границы относительной погрешности аттестованного значения массовой концентрации в соответствии с паспортом на ГСО, %.

П р и м е ч а н и е – Массу отобранного для взвешивания образца ГСО следует подбирать таким образом, чтобы выполнялось условие:

$$0,3 \cdot |\delta_{\text{ГСО}}| \leq \left| \frac{100 \cdot \Delta_{\text{вз}}}{m_{\text{ГСО}}} \right| \leq 3 \cdot |\delta_{\text{ГСО}}| \quad (23)$$

15.11 В случае невыполнения условия (22) проводят повторный контроль точности измерений соответствующим методом по 15.4–15.8.

15.12 В случае повторного невыполнения условия (22) результат измерения массы воды признают недостоверным и проводят мероприятия по выявлению и устранению причин недостоверности результатов измерений.

15.13 Недостоверность результатов измерений может быть вызвана негерметичностью рабочей камеры (ячейки) титратора, отступлением от требований настоящего стандарта, руководства по эксплуатации титратора или его неисправностью.

П р и м е ч а н и е – Следует учесть, что недостоверность результатов измерений может быть также связана с выходом из строя, потерей или несоответствием заявленным требованиям метрологических, технических или квалификационных характеристик применяемых СИ, оборудования, материалов и реактивов.

15.14 После устранения причин недостоверности результатов измерений повторяют контроль точности измерений по 15.4–15.8.

Приложение А (справочное)

Пример вычисления массовой концентрации водяных паров с учетом влияния сернистых соединений

А.1 Пример вычисления значения фактической массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, содержащем сернистые соединения

А.1.1 Исходные данные для исследуемого газа (при стандартных условиях):

- измеренная массовая концентрация сероводорода – 5 мг/м³;
- измеренная массовая концентрация меркаптановой серы – 10 мг/м³;
- измеренная массовая концентрация водяных паров W_i – 81 мг/м³.

А.1.2 Вычисляют массовую концентрацию сероводородной серы в исследуемом газе при стандартных условиях, мг/м³, по формуле (2) настоящего стандарта:

$$S_{\text{H}_2\text{S}} = 0,94085 \cdot X_{\text{H}_2\text{S}} = 0,94085 \cdot 5 = 4,7 \text{ мг/м}^3. \quad (\text{A.1})$$

А.1.3 Сумма массовых концентраций сернистых соединений в исследуемом газе в пересчете на серу, таким образом, составляет: $4,7 \text{ мг/м}^3 + 10 \text{ мг/м}^3 = 14,7 \text{ мг/м}^3$.

А.1.4 Вычисляют скорректированное значение массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, используя формулу (1) настоящего стандарта:

$$W_c = 81 - 0,5625 \cdot 4,7 - 0,28125 \cdot 10 = 81 - 2,6 - 2,8 = 75,6 \text{ мг/м}^3. \quad (\text{A.2})$$

А.1.5 Вычисляют сумму массовых концентраций сернистых соединений в исследуемом газе в пересчете на серу, соответствующую 20 % от скорректированного значения массовой концентрации водяных паров:

$$75,6 \cdot 0,2 = 15,1 \text{ мг/м}^3. \quad (\text{A.3})$$

А.1.6 Поскольку сумма массовых концентраций сернистых соединений в исследуемом газе в пересчете на серу, равная $14,7 \text{ мг/м}^3$, менее 20 % от скорректированного значения массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, т.е. менее $15,1 \text{ мг/м}^3$, то скорректированное значение массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе, вычисленное по формуле (A.2), можно считать фактическим значением массовой концентрации водяных паров в исследуемом газе.

Приложение Б
(справочное)

Давление насыщенных водяных паров
в зависимости от температуры

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

Т а б л и ц а Б.1 – Значения давления насыщенных водяных паров в зависимости от температуры

Температура, °С	Давление, кПа	Температура, °С	Давление, кПа	Температура, °С	Давление, кПа	Температура, °С	Давление, кПа
0,2	0,620	4,2	0,825	8,2	1,088	12,2	1,421
0,4	0,629	4,4	0,837	8,4	1,103	12,4	1,440
0,6	0,638	4,6	0,849	8,6	1,118	12,6	1,459
0,8	0,648	4,8	0,860	8,8	1,133	12,8	1,479
1,0	0,657	5,0	0,873	9,0	1,148	13,0	1,498
1,2	0,667	5,2	0,885	9,2	1,164	13,2	1,518
1,4	0,676	5,4	0,897	9,4	1,180	13,4	1,538
1,6	0,686	5,6	0,910	9,6	1,196	13,6	1,558
1,8	0,696	5,8	0,922	9,8	1,212	13,8	1,578
2,0	0,706	6,0	0,935	10,0	1,228	14,0	1,599
2,2	0,716	6,2	0,948	10,2	1,245	14,2	1,620
2,4	0,726	6,4	0,962	10,4	1,262	14,4	1,641
2,6	0,737	6,6	0,975	10,6	1,278	14,6	1,662
2,8	0,747	6,8	0,988	10,8	1,296	14,8	1,684
3,0	0,758	7,0	1,002	11,0	1,313	15,0	1,706
3,2	0,769	7,2	1,016	11,2	1,331	15,2	1,728
3,4	0,780	7,4	1,030	11,4	1,348	15,4	1,750
3,6	0,791	7,6	1,044	11,6	1,366	15,6	1,773
3,8	0,802	7,8	1,058	11,8	1,384	15,8	1,796
4,0	0,814	8,0	1,073	12,0	1,403	16,0	1,819

Окончание таблицы Б.1

Температура, °С	Давление, кПа	Температура, °С	Давление, кПа	Температура, °С	Давление, кПа	Температура, °С	Давление, кПа
16,2	1,842	22,2	2,678	28,2	3,827	34,2	5,385
16,4	1,866	22,4	2,711	28,4	3,872	34,4	5,445
16,6	1,890	22,6	2,744	28,6	3,917	34,6	5,506
16,8	1,914	22,8	2,777	28,8	3,963	34,8	5,567
17,0	1,938	23,0	2,811	29,0	4,009	35,0	5,629
17,2	1,963	23,2	2,845	29,2	4,056	35,2	5,692
17,4	1,988	23,4	2,880	29,4	4,103	35,4	5,755
17,6	2,013	23,6	2,915	29,6	4,150	35,6	5,819
17,8	2,039	23,8	2,950	29,8	4,198	35,8	5,883
18,0	2,065	24,0	2,986	30,0	4,247	36,0	5,948
18,2	2,091	24,2	3,022	30,2	4,296	36,2	6,014
18,4	2,117	24,4	3,058	30,4	4,345	36,4	6,080
18,6	2,144	24,6	3,095	30,6	4,395	36,6	6,147
18,8	2,171	24,8	3,132	30,8	4,446	36,8	6,214
19,0	2,198	25,0	3,170	31,0	4,497	37,0	6,282
19,2	2,226	25,2	3,208	31,2	4,548	37,2	6,351
19,4	2,254	25,4	3,246	31,4	4,600	37,4	6,421
19,6	2,282	25,6	3,285	31,6	4,653	37,6	6,491
19,8	2,310	25,8	3,324	31,8	4,706	37,8	6,561
20,0	2,339	26,0	3,364	32,0	4,760	38,0	6,633
20,2	2,368	26,2	3,404	32,2	4,814	38,2	6,705
20,4	2,398	26,4	3,444	32,4	4,868	38,4	6,778
20,6	2,428	26,6	3,485	32,6	4,923	38,6	6,851
20,8	2,458	26,8	3,526	32,8	4,979	38,8	6,925
21,0	2,488	27,0	3,568	33,0	5,035	39,0	7,000
21,2	2,519	27,2	3,610	33,2	5,092	39,2	7,076
21,4	2,550	27,4	3,653	33,4	5,150	39,4	7,152
21,6	2,581	27,6	3,696	33,6	5,208	39,6	7,229
21,8	2,613	27,8	3,739	33,8	5,266	39,8	7,307
22,0	2,645	28,0	3,783	34,0	5,325	40,0	7,385

Приложение В
(справочное)

**Пересчет молярной доли водяных паров и массовой
концентрации водяных паров в исследуемом газе**

В.1 Для взаимных пересчетов молярной доли водяных паров в исследуемом газе X , %, и массовой концентрации водяных паров W , мг/м³, приведенной к стандартным условиям, используют формулы:

$$X = 0,000133278 \cdot W, \quad (\text{В.1})$$

$$W = 7503,11 \cdot X, \quad (\text{В.2})$$

где 0,000133278 – коэффициент для перевода массовой концентрации водяных паров, приведенной к стандартным условиям, в молярную долю водяных паров в процентах, м³/мг;

7503,11 – коэффициент для перевода молярной доли водяных паров в процентах в массовую концентрацию водяных паров, приведенную к стандартным условиям, мг/м³.

Библиография

- [1] Рекомендации по Государственная система
межгосударственной стандартизации обеспечения единства измерений.
РМГ 29-2013 Метрология. Основные термины и
определения
- [2] Технический регламент Таможенного О безопасности оборудования для
союза ТР ТС 012/2011 работы во взрывоопасных средах

УДК 543.27.001.4 : 006.354

ОКС 75.060

Ключевые слова: природный газ, определение, массовая концентрация водяных паров, метод К. Фишера, титриметрический метод, кулонометрический метод

Руководитель разработки:

Начальник лаборатории физико-химических свойств и контроля качества природного газа ООО «Газпром ВНИИГАЗ»



личная подпись

Б.Д. Донских
инициалы, фамилия

Ответственный исполнитель:

Ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических свойств и контроля качества природного газа ООО «Газпром ВНИИГАЗ»



личная подпись

А.А. Макинский
инициалы, фамилия