ГОСТ 22387.2—97

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГАЗЫ ГОРЮЧИЕ ПРИРОДНЫЕ

Методы определения сероводорода и меркаптановой серы

Издание официальное

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН МТК 52 «Природный газ», РАО «Газпром», Всероссийским научно-исследовательским институтом природных газов и газовых технологий

ВНЕСЕН Госстандартом России

2 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Республика Белоруссия	Белстандарт
Республика Молдова	Молдовастандарт
Туркменистан	Главная государственная инспекция Туркменистана
Республика Узбекистан	Узгосстандарт
Украина	Госстандарт Украины
Российская Федерация	Госстандарт России
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизская Республика	Киргизстандарт
Республика Таджикистан	Таджикгосстандарт

3 В разделе 8 настоящего стандарта использованы разделы 1,3—5,7—8 международного стандарта ИСО 6326-3—89 «Природный газ. Определение содержания сернистых соединений. Часть 3: Определение содержания сероводорода, меркаптановой серы и карбонилсульфида потенциометрическим методом»

4 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации от 19 июня 1998 г. № 254 межгосударственный стандарт ГОСТ 22387.2—97 введен в действие в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 июля 1999 г.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 22387.2—83

6 ПЕРЕИЗДАНИЕ

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

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

ГАЗЫ ГОРЮЧИЕ ПРИРОДНЫЕ

Методы определения сероводорода и меркаптановой серы

Combustible natural gases.
Methods for determination of hydrogen sulphide and sulphur mercaptan

Дата введения 1999—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на горючие природные газы (далее — газы) и устанавливает методы определения сероводорода и меркаптановой серы:

фотоколориметрический — при концентрации сероводорода от 0,0001 до 0,05 г/м^3 и меркаптановой серы от 0,0002 до 0,25 г/м^3;

потенциометрический — при концентрации сероводорода и меркаптановой серы от 0,001 до 0,5 г/м^3;

йодометрический — при концентрации сероводорода от 0,010 г/м^3 и меркаптановой серы от 0,010 до 1,000 г/м^3.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 61—75 Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 199—78 Натрий уксуснокислый 3-водный. Технические условия

ГОСТ 1277—75 Серебро азотнокислое. Технические условия

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2053—77 Натрий сернистый 9-водный. Технические условия

ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3760—79 Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 4147—74 Железо (III) хлорид 6-водный. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4234—77 Калий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4330—76 Кадмий хлористый 2,5-водный. Технические условия

ГОСТ 5823—78 Цинк уксуснокислый 2-водный. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 7328—2001 Гири. Общие технические условия

ГОСТ 9293—74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 9433—80 Смазка ЦИАТИМ-221. Технические условия

ГОСТ 10163—76 Крахмал растворимый. Технические условия

ГОСТ 17310—2002 Газы. Пикнометрический метод определения плотности

ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 18917—82 Газ горючий природный. Метод отбора проб

ГОСТ 18954—73 Прибор и пипетки стеклянные для отбора и хранения проб газа. Технические условия

ГОСТ 22985—90 Газы углеводородные сжиженные. Метод определения сероводорода и меркаптановой серы

ГОСТ 24104—88* Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия

ГОСТ 24363—80 Калия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 25794.2—83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для окислительно-восстановительного титрования

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

ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 29251—91 (ИСО 385-1—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

3 Отбор проб

3.1 Пробы природного газа отбирают по ГОСТ 18917 непосредственно из газопровода, скважины, аппарата или другой емкости по пробоотборной линии через запорный вентиль.

Перед отбором проб линию продувают испытуемым газом, соблюдая правила безопасной работы с токсичными газами.

Перед сбросом продувочного газа в атмосферу необходимо предусмотреть его очистку от сернистых соединений известными способами в склянках с поглотительными растворами или в колонках с твердыми сорбентами. При продувке высокосернистых газов предусматривают более производительные способы очистки продувочного газа или утилизируют его.

При отборе проб и проведении анализа следует учитывать, что сернистые соединения обладают высокой реакционной способностью, их состав может изменяться под влиянием влажности, кислорода и ультрафиолетового излучения; они способны адсорбироваться на стенках пробоотборников.

Для исключения адсорбции в пробоотборниках, особенно при определении незначительных концентраций, предпочтителен прямой отбор пробы из потока газа непосредственно в поглотительные склянки, подключенные к пробоотборной линии. Точка отбора должна быть оборудована с учетом климатических условий. При отборе проб в летнее время следует учитывать, что растворимость сероводорода, как и всех других газов, с повышением температуры уменьшается и осаждение сульфидов может быть неполным. Поэтому во время абсорбции газа поглотительные склянки с растворами следует предохранять от нагрева.

Кроме того, учитывая способность сернистых соединений разлагаться на свету, поглотительные склянки защищают от света экраном из черной бумаги или фольги.

Непрямой отбор проб в промежуточные пробоотборники проводят при концентрации сероводорода более 6 г/м^3.

Непрямой отбор проб можно проводить двумя способами:

при атмосферном давлении — в стеклянные газовые пипетки;

под давлением — в пробоотборники из нержавеющей стали, покрытые внутри политетрафторэтиленом.

4 Фотоколориметрический метод определения сероводорода

Метод заключается в поглощении сероводорода из испытуемого газа подкисленным раствором уксуснокислого цинка (или уксуснокислого кадмия при отсутствии в газах меркаптанов) и последующем фотоколориметрическом или спектрофотометрическом определении метиленового синего, обра-

* С 1 июля 2002 г. введен в действие ГОСТ 24104—2001.

зующегося в кислой среде при взаимодействии сульфида цинка с *N*, *N*-диметил-*п*-фенилендиамином в присутствии хлорного железа.

Диапазон измерения сероводорода в анализируемом растворе 8—85 мкг.

Диапазон измеряемых концентраций сероводорода в газе составляет 0,0001—0,05 г/м^3 при объемах газа на испытание 80—1,5 дм^3 соответственно.

4.1 Средства измерений, аппаратура, реактивы

Фотоколориметр или спектрофотометр любого типа, обеспечивающие измерения при длине волны 600—680 нм.

Счетчик газовый барабанный (с жидкостным затвором) вместимостью 2—5 дм^3, номинальный расход не более 750 дм^3/ч, не ниже 2-го класса точности.

Барометр-анероид типа БАММ-1, М-67 или аналогичного типа.

Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104 с максимальными пределами взвешивания 200 г, не ниже 2-го класса точности; 500 и 1000 г.

Гири по ГОСТ 7328.

Термометр лабораторный стеклянный со шкалой от 0 до 55 °С, ценой деления не менее 0,1 °С.

Склянка СН-1-100 по ГОСТ 25336 или аналогичного типа для поглощения газа.

Колба коническая ТС или ТХС по ГОСТ 25336 вместимостью 250 см^3.

Бюретка по ГОСТ 29251 вместимостью 25 см^3, ценой деления 0,1 см^3.

Пипетки по ГОСТ 29227 и ГОСТ 29169 вместимостью 1; 2; 5; 10; 20; 25; 50 см^3.

Цилиндры мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 50; 100; 250; 1000 см^3, исполнения 1 или 3.

Колбы мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 50; 100; 250; 1000 см^3, исполнения 1 или 2.

Цинк уксуснокислый 2-водный по ГОСТ 5823.

N, *N*-диметил-*п*-фенилендиамин сернокислый (или солянокислый).

Железо (III) хлорид 6-водный по ГОСТ 4147.

Кислота серная (ρ = 1,84 г/см^3) по ГОСТ 4204.

Кислота соляная (ρ = 1,19 г/см^3) по ГОСТ 3118.

Кислота уксусная по ГОСТ 61.

Йод, стандарт-титр (фиксанал) c ($^1/_2$ I_2) = 0,1 моль/дм^3.

Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия), стандарт-титр (фиксанал) c ($Na_2S_2O_3$) = = 0,1 моль/дм^3.

Натрий сернистый 9-водный (сульфид натрия) по ГОСТ 2053.

Крахмал растворимый по ГОСТ 10163.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Азот газообразный по ГОСТ 9293.

Примечания

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

2 Реактивы, используемые при анализе, должны иметь квалификацию х. ч. или ч. д. а.

4.2 Подготовка к испытанию

4.2.1 *Приготовление растворов*

1) Цинк уксуснокислый, раствор с массовой долей 2 % (поглотительный раствор).

23,9 г 2-водного уксуснокислого цинка растворяют в дистиллированной воде, добавляют несколько капель концентрированной уксусной кислоты до осветления раствора и доводят объем до 1 дм^3 дистиллированной водой. Перед использованием через раствор пропускают азот со скоростью 1—2 дм^3/мин в течение 5—10 мин.

2) Серная кислота, раствор, разбавленный 2:1.

В стакан из термостойкого стекла вносят один объем дистиллированной воды и затем осторожно при постоянном перемешивании приливают два объема концентрированной серной кислоты.

3) *N*, *N*-диметил-*п*-фенилендиамин сернокислый (или солянокислый), раствор.

В 100 см^3 серной (или соляной) кислоты, разбавленной 2:1, растворяют 0,11 г *N*, *N*-диметил-*п*-фенилендиамина сернокислого (или 0,30 г солянокислого). Раствор хранят в склянке из темного стекла и используют в течение 10 дней. При условии хранения в холодильнике раствор устойчив в течение нескольких месяцев.

4) Железо хлорное, раствор.

2,7 г 6-водного хлорного железа растворяют в 50 см³ соляной кислоты (ρ = 1,19 г/см³) и разбавляют дистиллированной водой до 100 см³. Раствор устойчив.

5) Йод, титрованный раствор $c(^1/_2\ I_2) = 0{,}01$ моль/дм³.

Готовят 10-кратным разбавлением стандартного раствора йода $c(^1/_2\ I_2) = 0{,}1$ моль/дм³, приготовленного из стандарт-титра (фиксанала) йода или по навеске йода в соответствии с ГОСТ 25794.2, п. 2.3. Раствор хранят в склянке из темного стекла.

6) Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия), титрованный раствор $c(Na_2S_2O_3) = 0{,}01$ моль/дм³.

Готовят 10-кратным разбавлением раствора тиосульфата натрия 0,1 моль/дм³, приготовленного из стандарт-титра (фиксанала) или по навеске тиосульфата натрия в соответствии с ГОСТ 25794.2, п. 2.11.

7) Крахмал растворимый, раствор с массовой долей 0,5 %.

0,5 г растворимого крахмала размешивают в 20—30 см³ дистиллированной воды до получения равномерной взвеси. Нагревают 60 см³ дистиллированной воды до 50 °С — 60 °С, прибавляют полученную взвесь крахмала и продолжают при постоянном перемешивании нагревать до кипения. Раствор кипятят 1 мин и охлаждают. Объем раствора доводят до 100 см³ дистиллированной водой.

Раствор крахмала быстро портится, поэтому следует пользоваться свежеприготовленным. С каплей йода $c(^1/_2I_2) = 0{,}1$ моль/дм³ 2—3 см³ раствора крахмала, разбавленные до 50 см³ дистиллированной водой, должны давать синюю краску. Буроватая окраска указывает на порчу крахмала.

8) Натрий сернистый (натрия сульфид), растворы для установления градуировочной характеристики:

Исходный раствор $c(^1/_2Na_2S) = 0{,}01$ моль/дм³.

1,2 г 9-водного сульфида натрия растворяют в 1000 см³ свежепрокипяченной охлажденной дистиллированной воды. Раствор хранят в темной склянке с притертой пробкой. Раствор устойчив не более 3 сут.

Примечание — Реактив сульфида натрия следует хранить в запарафинированной темной склянке с притертой пробкой. При сильном увлажнении реактива необходимо брать свежий.

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

Для йодометрического титрования в коническую колбу вносят пипеткой 25 см³ титрованного раствора йода $c(^1/_2I_2) = 0{,}01$ моль/дм³, разбавляют дистиллированной водой до 50 см³ и под уровень йодсодержащего раствора добавляют пипеткой 20 см³ раствора сульфида натрия во избежание окисления его кислородом воздуха. Избыток йода титруют раствором тиосульфата натрия 0,01 моль/дм³ до светло-желтого цвета, затем добавляют несколько капель раствора крахмала в качестве индикатора и продолжают титровать до исчезновения синей окраски. Одновременно проводят контрольное титрование йодсодержащего раствора аналогично описанному выше, но без добавления растворов сульфида натрия.

Концентрацию раствора сульфида натрия X в пересчете на сероводород, мг/см³, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V - V_1)c\,17}{V_р}, \qquad (1)$$

где V — объем титрованного раствора тиосульфата натрия, израсходованный на контрольное титрование раствора йода без добавления раствора сульфида натрия, см³;

V_1 — объем титрованного раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование раствора йода с добавлением раствора сульфида натрия, см³;

c — концентрация титрованного раствора тиосульфата натрия, моль/дм³;

17 — масса сероводорода, соответствующая 1 см³ титрованного раствора тиосульфата натрия концентрации точно 1 моль/дм³, мг;

$V_р$ — объем раствора сульфида натрия, взятый на титрование, см³.

Точную концентрацию раствора сульфида натрия определяют как среднеарифметическое результатов трех определений.

1 см³ титрованного раствора сульфида натрия концентрации точно $c(^1/_2Na_2S) = 0{,}01$ моль/дм³ соответствует 170 мкг сероводорода.

Рабочий раствор сульфида натрия $c(^1/_2Na_2S) = 0{,}001$ моль/дм³.

Готовят 10-кратным разбавлением исходного раствора дистиллированной водой. Раствор готовят перед использованием.

1 см^3 рабочего раствора сульфида натрия концентрации точно c ($^1/_2Na_2S$) = 0,001 моль/дм^3 соответствует 17 мкг сероводорода.

4.2.2 *Установление градуировочной характеристики*

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.

В ряд мерных колб вместимостью 50 см^3 отмеряют по 30 см^3 поглотительного раствора уксуснокислого цинка и под его уровень добавляют последовательно в каждую колбу 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0 см^3 рабочего раствора сульфида натрия, что соответствует содержанию 8,5; 17; 25,5; 34,0; 42,5; 51,0; 68,0; 85,0 мкг сероводорода.

В каждую колбу вводят пипеткой 5 см^3 раствора диметил-*п*-фенилендиамина, перемешивают, добавляют 1 см^3 раствора хлорного железа, вновь тщательно перемешивают и доливают дистиллированной водой до метки.

Одновременно готовят контрольный раствор, содержащий те же растворы, но без добавления раствора сульфида натрия.

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.

Строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс массу сероводорода в микрограммах, на оси ординат — соответствующие значения оптической плотности. Соотношение масштабов по координатным осям должно быть таким, чтобы наклон изображения градуировочной характеристики был близок к 45°.

4.2.3 *Подготовка аппаратуры*

В две поглотительные склянки заливают по 30 см^3 раствора уксуснокислого цинка. Склянки соединяют последовательно встык резиновыми или полиэтиленовыми муфтами. Вторая склянка служит для контроля на проскок сероводорода. Входную трубку первой склянки подсоединяют к пробоотборной линии испытуемого газа, а выходную трубку второй склянки — к газовому счетчику, оборудованному, согласно инструкции по эксплуатации, водяным манометром и термометром.

Собранную установку проверяют на герметичность продувкой азотом, смачивая места соединений мыльным раствором.

Пробоотборную линию продувают испытуемым газом через тройник, установленный перед входом в поглотительные склянки.

Рекомендуемые объемы газа для испытания и скорость пропускания газа в зависимости от концентрации сероводорода приведены в таблице 1.

Таблица 1

Концентрация сероводорода в газе, г/м^3	Скорость пропускания газа, дм^3/ч	Объем газа для испытания, дм^3
Св. 0,0001 до 0,0005 включ.	Св. 80 до 120 включ.	Св. 80 до 150 включ.
» 0,0005 » 0,001 »	» 40 » 80 »	» 20 » 80 »
» 0,001 » 0,005 »	» 10 » 20 »	» 10 » 15 »
» 0,005 » 0,025 »	» 5 » 10 »	» 2 » 3 »
» 0,025 » 0,050 »	Не более 5	Не более 1,5

4.3 Проведение испытания

Испытуемый газ пропускают через поглотительные склянки, следят за тем, чтобы поглотительный раствор во второй склянке оставался прозрачным. Объем газа измеряют газовым счетчиком.

Записывают показания газового счетчика, температуру газа в газовом счетчике и атмосферное барометрическое давление.

Содержимое первой поглотительной склянки количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, ополаскивают склянку небольшим количеством (не более 10 см^3) дистиллированной воды, присоединяют ее в мерную колбу.

Затем в колбу добавляют 5 см³ раствора диметил-*п*-фенилендиамина, перемешивают, добавляют 1 см³ раствора хлорного железа и вновь перемешивают. Объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой. Одновременно готовят контрольный раствор, содержащий те же растворы, но без пропуска испытуемого газа.

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

Если масса сероводорода в поглотительном растворе превышает максимальную по градуировочной характеристике, испытание следует повторить с меньшим объемом пробы газа.

Так же анализируют содержимое второй склянки. При обнаружении в ней сероводорода испытание повторяют с меньшими объемом пробы и скоростью пропускания газа.

4.4 Обработка результатов

4.4.1 Концентрацию сероводорода в газе X, г/м³, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m}{V K 1000}, \qquad (2)$$

где m — масса сероводорода в испытуемом растворе, найденная по градуировочной характеристике, мкг;

V — объем газа, измеренный газовым счетчиком, дм³;

K — коэффициент приведения объема газа к стандартным условиям: температуре 20 °С и давлению 101,325 кПа, вычисленный по формуле

$$K = \frac{293 P_б}{(273 + t)101{,}325}, \qquad (3)$$

где $P_б$ — атмосферное барометрическое давление, кПа;

t — температура газа в газовом счетчике, °С.

Коэффициент K допускается находить из таблиц, если значения его были вычислены по приведенной формуле (ГОСТ 17310, приложение 2).

За результат испытания принимают среднеарифметическое результатов двух последовательных определений, расхождение между которыми не должно превышать значений, указанных в таблице 2.

Таблица 2

Концентрация сероводорода в газе, г/м³	Границы погрешности измерений		Сходимость		Воспроизводимость		Стабильность градуировочной характеристики, %
	г/м³	%	г/м³	%	г/м³	%	
Св. 0,0001 до 0,001 включ.	±0,0003	—	0,0002	—	0,0004	—	10
» 0,001 » 0,005 »	±0,0006	—	0,0004	—	0,0009	—	10
» 0,005 » 0,05 »	—	±12 от полученного среднего значения	—	10 от полученного среднего значения	—	15 от полученного среднего значения	10

4.5 Точность метода

4.5.1 *Сходимость*

Два результата определений, полученные одним исполнителем в одной лаборатории, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значений, указанных в таблице 2.

4.5.2 *Воспроизводимость*

Два результата испытания, полученные в двух лабораториях, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значений, указанных в таблице 2.

4.5.3 *Стабильность градуировочной характеристики*

Градуировочную характеристику проверяют не реже одного раза в квартал и обязательно при каждом новом приготовлении растворов не менее чем по трем точкам, равномерно распределенным по диапазону измерения.

Относительное отклонение полученных результатов, найденных по градуировочному графику, от действительного содержания сероводорода в градуировочном растворе не должно превышать погрешности градуировки 10 %. При превышении этого значения проводят повторный анализ, приготовив новый градуировочный раствор. При повторном превышении норматива погрешности градуировочной характеристики необходимо вновь построить градуировочный график.

5 Йодометрический метод определения сероводорода

Метод заключается в поглощении сероводорода из газов подкисленными растворами хлористого кадмия (при наличии в газе меркаптанов) или уксуснокислого кадмия (при отсутствии в газе меркаптанов) и последующем йодометрическом титровании образовавшегося сульфида кадмия.

Диапазон измерения сероводорода в анализируемом растворе:

0,2 — 1,5 мг — при использовании для титрования растворов йода и тиосульфата натрия концентрации $c\left(\frac{1}{Z}X\right)$= 0,01 моль/дм³;

1,0 — 7,0 мг — при использовании растворов $c\left(\frac{1}{Z}X\right)$= 0,05 моль/дм³;

2 — 15 мг — при использовании растворов 0,1 моль/дм³.

Диапазон измеряемых концентраций сероводорода в испытуемом газе составляет 0,01—150 г/м³ при объеме испытуемого газа 20 — 0,1 дм³ соответственно при использовании титрованных растворов йода и тиосульфата натрия соответствующих концентраций.

5.1 Определение сероводорода при концентрации от 0,010 до 6,0 г/м³

5.1.1 *Средства измерений, аппаратура, реактивы*

Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104 с максимальными пределами взвешивания 200 г, не ниже 2-го класса точности; 500 и 1000 г.

Гири по ГОСТ 7328.

Счетчик газовый барабанный с жидкостным затвором вместимостью 2—5 дм³, номинальным расходом не более 750 дм³/ч, не ниже 2-го класса точности.

Барометр-анероид типов БАММ-1, М-67 или аналогичного типа.

Термометр лабораторный стеклянный со шкалой от 0 до 55 °С, ценой деления не менее 0,1 °С.

Склянки СН-1-100 по ГОСТ 25336 или аналогичного типа для поглощения газа.

Колба коническая ТС или ТХС по ГОСТ 25336 вместимостью 250, 500 см³.

Бюретка по ГОСТ 29251 вместимостью 25 см³, 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, исполнения 1 или 3.

Колбы мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 500 и 1000 см³, исполнения 1 или 2.

Кадмий хлористый по ГОСТ 4330.

Кадмий уксуснокислый.

Кислота соляная концентрированная (ρ = 1,19 г/см³) по ГОСТ 3118.

Кислота соляная стандарт-титр (фиксанал) c (HCl) = 0,1 моль/дм³.

Кислота уксусная по ГОСТ 61.

Йод стандарт-титр (фиксанал) c ($^1/_2I_2$) = 0,1 моль/дм³.

Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия), стандарт-титр (фиксанал) c ($Na_2S_2O_3$) = = 0,1 моль/дм³.

Крахмал растворимый по ГОСТ 10163.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Примечание — см. примечание к 4.1.

5.1.2 *Подготовка к испытанию*

5.1.2.1 Приготовление растворов

1) Кадмий хлористый, раствор с массовой долей 10 %.

125 г 2,5-водного хлористого кадмия растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1000 см³.

2) Кадмий уксуснокислый, раствор с массовой долей 3 %.

30 г уксуснокислого кадмия растворяют в дистиллированной воде, добавляют 10 см³ концентрированной уксусной кислоты и доводят объем до 1000 см³ дистиллированной водой.

3) Кислота соляная c (HCl) = 0,1 моль/дм³.

Готовят из стандарт-титра (фиксанала) или отмеряют 8,5 см³ концентрированной соляной кислоты (ρ = 1,19 г/см³), осторожно при перемешивании вливают в дистиллированную воду и доводят объем раствора водой до 1000 см³.

4) Йод, стандартные титрованные растворы:

Раствор c ($^1/_2I_2$) = 0,1 моль/дм³, готовят из стандарт-титра (фиксанала) или по навеске йода в соответствии с ГОСТ 25794.2, п. 2.3;

растворы 0,05 и 0,01 моль/дм³, готовят соответствующим разбавлением раствора 0,1 моль/дм³.

Растворы хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой.

5) Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия), стандартные титрованные растворы:

раствор c ($Na_2S_2O_3$) = 0,1 моль/дм³, готовят из стандарт-титра (фиксанала) или по навеске тиосульфата натрия в соответствии с ГОСТ 25794.2, п. 2.11, применяя свежепрокипяченную и охлажденную дистиллированную воду без CO_2;

растворы 0,05 и 0,01 моль/дм³ готовят соответствующим разбавлением раствора 0,1 моль/дм³.

Растворы хранят в склянках из темного стекла с притертой пробкой. Для предохранения поглощения CO_2 из воздуха при титровании этими растворами бюретку предохраняют трубкой с натронной известью.

6) Крахмал, раствор с массовой долей 0,5 %.

Готовят в соответствии с 4.2.1.

5.1.2.2 Подготовка аппаратуры

В две поглотительные склянки заливают по 50 см³ раствора хлористого кадмия с массовой долей 10 % и 15 см³ раствора соляной кислоты 0,1 моль/дм³. При отсутствии в испытуемом газе меркаптанов в поглотительные склянки заливают по 50 см³ раствора уксуснокислого кадмия.

Склянки соединяют последовательно встык резиновыми или полиэтиленовыми муфтами. Входную трубку первой склянки присоединяют встык к пробоотборной линии, а выходную трубку второй склянки — к газовому счетчику.

Пробоотборную линию продувают испытуемым газом через тройник, установленный перед входом в поглотительные склянки.

Рекомендуемые объемы газа для испытания, скорость пропускания газа и концентрации применяемых для последующего йодометрического титрования растворов йода и тиосульфата натрия в зависимости от концентрации сероводорода приведены в таблице 3.

Таблица 3

Концентрация сероводорода в газе, г/м³	Скорость пропускания газа, дм³/ч	Объем газа для испытания, дм³	Концентрация растворов йода и тиосульфата натрия $c(\frac{1}{Z}X)$, моль/дм³
Св. 0,010 до 0,025 включ.	Св. 40 до 90 включ.	Св. 20 до 60 включ.	0,01
» 0,025 » 0,050 »	» 40 » 90 »	» 10 » 30 »	0,01
» 0,05 » 0,10 »	» 40 » 90 »	» 20 » 70 »	0,05
» 0,1 » 0,2 »	» 40 » 90 »	» 20 » 70 »	0,1
» 0,2 » 0,5 »	» 20 » 40 »	» 10 » 30 »	0,1
» 0,5 » 2,0 »	» 10 » 20 »	» 3 » 7 »	0,1
» 2,0 » 6,0 »	Не более 5	» 1 » 2 »	0,1

5.1.3 *Проведение испытания*

Испытуемый газ пропускают через поглотительные склянки, следя за тем, чтобы поглотительный раствор во второй склянке оставался прозрачным. Объем газа измеряют газовым счетчиком.

Записывают показания газового счетчика, температуру газа в газовом счетчике и атмосферное барометрическое давление.

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

В колбу пипеткой приливают 10 см³ раствора йода рекомендуемой концентрации и, убедившись в его избытке по бурой окраске раствора, титруют избыток йода раствором тиосульфата натрия соответствующей концентрации до светло-желтого цвета. Затем приливают 1 см³ раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски.

Содержимое второй поглотительной склянки анализируют аналогично первой. При обнаружении в ней сероводорода испытание следует повторить с меньшим объемом пробы газа.

Примечание — В летнее жаркое время йодометрическое титрование следует проводить в растворах с температурой не выше 22 °С, учитывая летучесть йода и то, что чувствительность крахмала как индикатора с повышением температуры понижается.

Параллельно с проведением анализа пробы испытуемого газа аналогично проводят контрольный опыт, как описано выше, но без пропускания газа, не реже одного раза в день.

5.1.4 *Обработка результатов*

5.1.4.1 Концентрацию сероводорода в газе X, г/м³, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V - V_1)c\,17}{V_2 K}, \qquad (4)$$

где V — объем титрованного раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование поглотительного раствора без пропускания газа (контрольный опыт), см³;

V_1 — объем титрованного раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование поглотительного раствора после пропускания испытуемого газа, см³;

c — концентрация титрованного раствора тиосульфата натрия, моль/дм³;

17 — масса сероводорода, соответствующая 1 см³ титрованного раствора тиосульфата натрия концентрации точно 1 моль/дм³, мг;

V_2 — объем газа, измеренный газовым счетчиком, дм³;

K — коэффициент приведения объема газа к стандартным условиям: температуре 20 °С и давлению 101,325 кПа, вычисленный по формуле 3.

5.1.4.2 Объемную долю сероводорода при стандартных условиях X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V - V_1)c\,11{,}88 \cdot 100}{V_2 K\,1000}, \qquad (5)$$

где V, V_1, c, V_2, K означают то же, что и в формуле 4;

11,88 — объем сероводорода при стандартных условиях, соответствующий 1 см³ титрованного раствора тиосульфата натрия концентрации точно 1 моль/дм³, см³.

5.1.4.3 За результат испытания принимают среднеарифметическое результатов двух последовательных определений, расхождение между которыми не должно превышать значений, указанных в таблице 5.

5.2 Определение сероводорода при концентрации более 6 г/м³

Определение сероводорода при его высоких концентрациях проводят с промежуточным отбором малых объемов пробы испытуемого газа в стеклянные газовые пипетки способом сухой продувки и последующим вытеснением пробы в поглотительные склянки инертным вытеснительным газом.

Примечание — При отсутствии вытеснительного газа (особенно в полевых условиях для получения ориентировочных результатов) допускается производить прямой отбор проб испытуемого 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 с уравнительной склянкой. Способ определения приведен в приложении А.

5.2.1 *Средства измерений, аппаратуры, реактивы*

Аппаратура и реактивы по 5.1.1.

Пипетки для отбора проб газа по ГОСТ 18954 вместимостью 50; 100; 200; 500; 1000 см³, исполнения 1 или 2.

Азот газообразный (вытеснительный газ) по ГОСТ 9293 или другой инертный газ.

Смазка ЦИАТИМ-221 по ГОСТ 9433.

5.2.2 *Подготовка к испытанию*

5.2.2.1 Пипетку для отбора проб газа промывают хромовой смесью, водой, ополаскивают дистиллированной водой и высушивают продувкой сухим воздухом. Муфты и пробки кранов пипетки

протирают ватным тампоном, смоченным в ацетоне, смазывают тонким слоем вакуумной смазки и краны протирают.

Примечание — Вместимость пипеток для отбора проб газа проверяют в соответствии с ГОСТ 18954, пункт 4.4.

5.2.2.2 Пробы газа отбирают в сухие градуированные по объему газовые пипетки (предпочтительно с трехходовыми кранами).

В зависимости от предполагаемой концентрации сероводорода рекомендуемый объем газа на испытание должен соответствовать указанному в таблице 4.

Таблица 4

Концентрация сероводорода в газе, г/м³	Объем газа для испытания, дм³
Св. 6 до 15 включ.	Св. 0,5 до 1,0 включ.
» 15 » 20 »	» 0,2 » 0,5 »
» 20 » 40 »	» 0,1 » 0,2 »
» 40 » 80 »	» 0,05 » 0,15 »
» 80 » 150 »	» 0,05 » 0,10 »
» 150	Не более 0,05

Пипетку с открытыми кранами присоединяют к пробоотборной линии, предварительно продутой испытуемым газом через тройник, установленный перед пипеткой.

Для отбора представительной пробы пипетку продувают не менее чем 10—15-кратным объемом испытуемого газа. Объем газа для продувки контролируют газовым счетчиком (или другим прибором расхода газа) на выходе из пипетки.

Перед сбросом в атмосферу на выходе из пипетки продувочный газ очищают от сернистых соединений в склянках с растворами щелочи массовой доли 30 % — 40 % (или уксуснокислого, или хлористого кадмия).

После продувки закрывают выходной, а затем быстро входной краны пипетки, но так, чтобы в пипетке создалось давление несколько выше атмосферного, и отсоединяют пипетку от пробоотборной линии. Следует принять меры предосторожности от разрушения пипетки в результате возможного создания большого избыточного давления.

5.2.2.3 Пипетку с пробой газа выдерживают при комнатной температуре не менее 20—30 мин. Давление газа в пипетке приводят к атмосферному, сбрасывая избыточное давление через маностат до прекращения выделения пузырьков газа.

Регистрируют температуру и барометрическое атмосферное давление воздуха в помещении.

Пипетку с пробой газа закрепляют в вертикальном положении. Оставшийся в отводах обоих кранов пипетки испытуемый газ выдувают инертным вытеснительным газом. Затем нижний отвод пипетки подсоединяют к источнику вытеснительного газа, а к верхнему отводу пипетки присоединяют две (или более) последовательно соединенные между собой поглотительные склянки, предварительно заполненные раствором подкисленного хлористого кадмия (или уксуснокислого кадмия) согласно 5.1.2.2.

К выходной трубке последней поглотительной склянки присоединяют газовый счетчик (или другой прибор расхода газа).

Примечание — При высоких концентрациях сероводорода (свыше 100 г/м³) допускается для поглощения сероводорода использовать раствор хлористого кадмия с массовой долей 30 %.

5.2.3 *Проведение испытания*

Пробу испытуемого газа из пипетки вытесняют 10—15-кратным объемом вытеснительного газа через поглотительные склянки. В начале продувки скорость газа устанавливают 1—2 пузырька в секунду. Когда основная часть газа будет вытеснена в раствор, скорость постепенно увеличивают до 20 дм³/ч.

После окончания пропуска газа содержимое поглотительных склянок анализируют аналогично 5.1.3, применяя для йодометрического титрования растворы йода и тиосульфата натрия концентрации 0,1 моль/дм³.

При определении высоких концентраций сероводорода 10 см³ йода может быть недостаточно. В этом случае добавляют еще 5 см³ раствора йода и продолжают титрование. Контрольное титрование

также проводят с 15 см³ раствора йода. Для повторного испытания следует брать меньший объем газа. При отсутствии газовых пипеток меньшего объема допускается выбрать такое количество поглотительных склянок, чтобы поглотительный раствор в последней из них оставался прозрачным. Результаты титрования в этом случае суммируют.

5.2.4 *Обработка результатов*

Обработку результатов проводят согласно 5.1.4, при этом V_2 — объем газа, равный объему градуированной газовой пипетки, дм³.

За результат испытания принимают среднеарифметическое результатов двух последовательных определений, расхождение между которыми не должно превышать значений, указанных в таблице 5.

5.2.5 *Точность метода*

5.2.5.1 Сходимость

Два результата определений, полученные одним исполнителем в одной лаборатории, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значений, указанных в таблице 5.

Таблица 5

Концентрация сероводорода в газе, г/м³	Границы погрешности измерений, г/м³	Сходимость, г/м³	Воспроизводимость, г/м³
Св. 0,01 до 0,02 включ.	±0,002	0,002	0,003
» 0,02 » 0,05 »	±0,005	0,005	0,007
» 0,05 » 0,1 »	±0,011	0,010	0,015
» 0,1 » 0,2 »	±0,014	0,015	0,02
» 0,2 » 0,5 »	±0,03	0,03	0,04
» 0,5 » 2,0 »	±0,09	0,10	0,12
» 2,0 » 6,0 »	±0,25	0,30	0,35
» 6,0 » 15,0 »	±0,43	0,4	0,6
» 15,0 » 20,0 »	±1,0	1,0	1,4
» 20,0 » 40,0 »	±1,8	2,0	2,5
» 40,0 » 80,0 »	±2,9	3,0	4,0
» 80,0 » 150,0 »	±3,6	4,0	5,0

5.2.5.2 Воспроизводимость

Два результата испытаний, полученные в двух лабораториях, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значений, указанных в табл. 5.

6 Фотоколориметрический метод определения меркаптановой серы

Метод заключается в поглощении меркаптанов щелочным раствором хлористого кадмия из предварительно очищенного от сероводорода испытуемого газа и последующем фотоколориметрическом или спектрофотометрическом определении метиленового красного, образующегося при взаимодействии меркаптида кадмия с N,N-диметил-*п*-фенилендиамином в присутствии хлорного железа.

Диапазон измерений меркаптановой серы в поглотительном растворе 25 — 250 мкг.

Диапазон измерений концентраций меркаптановой серы в испытуемом газе 0,0002 — 0,25 г/м³ при пропускании объемов испытуемого газа 100 — 1 дм³ соответственно.

6.1 Средства измерений, аппаратура, реактивы

Аппаратура и реактивы, указанные в 4.1, за исключением уксуснокислого цинка, уксусной кислоты, сернистого натрия, газообразного азота.

Колба мерная по ГОСТ 1770 вместимостью 25 см³.

Кадмий хлористый по ГОСТ 4330.

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

Этилмеркаптан (ρ = 0,8315 г/м³).

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300.

6.2 Подготовка к испытанию

6.2.1 *Приготовление растворов*

1) Применяют растворы по 4.2.1, кроме перечислений 1 и 8.

2) Кадмий хлористый, раствор с массовой долей 10 %.

Готовят по 5.1.2.1.

3) Кадмий хлористый, раствор с массовой долей 30 %.

375 г 2,5 водного хлористого кадмия растворяют в дистиллированной воде, добавляют 5 $см^3$ раствора соляной кислоты 1:1 и доводят объем до 1000 $см^3$ дистиллированной водой.

4) Натрия гидроокись, раствор c (NaOH) = 0,1 моль/$дм^3$.

Готовят из стандарт-титра (фиксанала). При наличии в растворе хлопьев раствор фильтруют. При отсутствии стандарт-титра 4 г гидроокиси натрия растворяют в свежепрокипяченной дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$.

5) Кислота соляная, раствор 1:1.

Готовят добавлением одной объемной части концентрированной соляной кислоты (ρ = 1,19 г/$см^3$) к одной объемной части дистиллированной воды.

6) Этилмеркаптан, стандартные спиртовые растворы для установления градуировочной характеристики.

Исходный спиртовой раствор этилмеркаптана 5 мг/$см^3$ в пересчете на меркаптановую серу.

В мерную колбу с притертой пробкой вместимостью 25 $см^3$ вносят около 15 $см^3$ этилового спирта и взвешивают на аналитических весах. Затем в колбу вносят пипеткой под уровень спирта 0,25 г (0,3 $см^3$) этилмеркаптана (ρ = 0,8315 г/$см^3$) и вновь взвешивают. Доводят объем до метки этиловым спиртом.

Точную концентрацию приготовленного раствора устанавливают йодометрическим или потенциометрическим титрованием по результатам трех определений.

Для йодометрического титрования в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ заливают 50 $см^3$ раствора хлористого кадмия с массовой долей 10 %, 15 $см^3$ раствора гидроокиси натрия 0,1 моль/$дм^3$ и вносят 1 $см^3$ раствора этилмеркаптана. Затем в колбу вносят пипеткой 25 $см^3$ титрованного раствора йода c ($^1/_2I_2$) = 0,1 моль/$дм^3$, добавляют 10 $см^3$ раствора соляной кислоты 1:1 и титруют раствором тиосульфата натрия 0,1 моль/$дм^3$ с индикатором крахмала. Одновременно проводят контрольное титрование как описано выше, но без добавления раствора этилмеркаптана.

Концентрацию меркаптановой серы X в растворе, мг/$см^3$, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V - V_1)c\,32}{V_р}, \qquad (6)$$

где V — объем титрованного раствора тиосульфата натрия, израсходованный на контрольное титрование без добавления раствора этилмеркаптана, $см^3$;

V_1 — объем титрованного раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование после добавления раствора этилмеркаптанов, $см^3$;

c — концентрация титрованного раствора тиосульфата натрия, моль/$дм^3$;

32 — масса меркаптановой серы, соответствующая 1 $см^3$ титрованного раствора тиосульфата натрия концентрации точно 1 моль/$дм^3$, мг;

$V_р$ — объем раствора этилмеркаптана, взятый на титрование, $см^3$.

Рабочий раствор I этилмеркаптана концентрации 0,50 мг/$см^3$ меркаптановой серы.

Готовят 10-кратным разбавлением исходного раствора этилмеркаптана этиловым спиртом. Точную концентрацию рабочего раствора I устанавливают аналогично описанному выше. Раствор устойчив в течение месяца.

Рабочий раствор II этилмеркаптана концентрации 50 мкг/$см^3$ меркаптановой серы.

Готовят 10-кратным разбавлением рабочего раствора I этиловым спиртом. Раствор готовят перед использованием.

6.2.2 *Установление градуировочной характеристики*

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, готовят из свежеприготовленного рабочего раствора II этилмеркаптана.

Примечание — При наличии в лаборатории дозатора диффузионно-динамического типа «Микрогаз» градуировочную характеристику устанавливают с помощью паро-газовых смесей II этилмеркаптана.

В ряд мерных колб вместимостью 100 $см^3$ заливают по 50 $см^3$ раствора хлористого кадмия с массовой долей 10 % и 15 $см^3$ раствора натрия гидроокиси 0,1 моль/$дм^3$. В каждую колбу под уровень поглотительного раствора добавляют 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0 $см^3$ рабочего раствора II

этилмеркаптана, что соответствует содержанию меркаптановой серы 25; 50; 75; 100; 125; 150; 200; 250 мкг.

В каждую колбу вносят пипеткой 10 см³ раствора диметил-*п*-фенилендиамина, перемешивают, добавляют 5 см³ раствора хлорного железа, вновь тщательно перемешивают и доливают объем до метки дистиллированной водой.

Одновременно готовят контрольный раствор, содержащий те же растворы, но без добавления раствора этилмеркаптана.

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 50 °С — 60 °С. После охлаждения измеряют оптическую плотность.

Измерение проводят в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 50 мм при максимальной абсорбции 496 нм.

Строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс массу меркаптановой серы в микрограммах, на оси ординат — соответствующую оптическую плотность.

6.2.3 *Подготовка установки для проведения испытания*

В две склянки для определения меркаптанов заливают по 50 см³ раствора хлористого кадмия с массовой долей 10 % и 15 см³ раствора гидроокиси натрия 0,1 моль/дм³.

Склянки устанавливают после склянок для поглощения сероводорода.

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

Если одновременное определение сероводорода и меркаптанов невозможно (или не требуется), проводят очистку испытуемого газа от сероводорода. Для этого первые две (или более) склянки заполняют подкисленным раствором хлористого кадмия с массовой долей 10 % или 30 % в зависимости от концентрации сероводорода.

Склянки соединяют последовательно встык резиновыми или полиэтиленовыми муфтами и подсоединяют к пробоотборной линии. На выходе последней склянки подсоединяют газовый счетчик.

Собранную установку проверяют на герметичность.

Пробоотборную линию продувают испытуемым газом через тройник, установленный перед входом в поглотительные склянки.

Рекомендуемые объемы газа для испытания и скорость пропускания газа в зависимости от концентрации меркаптановой серы приведены в таблице 6.

Таблица 6

Концентрация меркаптановой серы в газе, г/м³	Скорость пропускания газа, дм³/ч	Объем газа для испытания, дм³
Св. 0,0002 до 0,0005 включ.	Св. 90 до 140 включ.	Св. 100 до 500 включ.
» 0,0005 » 0,0010 »	» 90 » 140 »	» 50 » 200 »
» 0,001 » 0,005 »	» 40 » 80 »	» 20 » 50 »
» 0,005 » 0,010 »	» 10 » 40 »	» 5 » 25 »
» 0,01 » 0,05 »	» 5 » 10 »	» 2 » 10 »
» 0,05 » 0,10 »	» 5 » 10 »	» 1 » 2 »
» 0,10 » 0,25 »	Не более 5	Не более 1

6.3 Проведение испытания

Испытуемый газ пропускают через поглотительные склянки. Объем газа измеряют газовым счетчиком.

Записывают показания газового счетчика, температуру газа в газовом счетчике и атмосферное давление.

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, присоединяют ее в мерную колбу.

Затем в колбу добавляют пипеткой 10 см³ раствора диметил-*п*-фенилендиамина, перемешивают, добавляют 5 см³ раствора хлорного железа, вновь тщательно перемешивают и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Одновременно готовят контрольный раствор, содержащий те же растворы, но без пропуска испытуемого газа.

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

Если масса меркаптановой серы в растворе превышает максимальное значение по градуировочной характеристике, испытание следует повторить с меньшим объемом пробы газа.

Содержимое второй склянки для поглощения меркаптанов анализируют аналогично. При обнаружении в ней меркаптановой серы испытание следует повторить с меньшим объемом пробы испытуемого газа.

6.4 Обработка результатов

6.4.1 Концентрацию меркаптановой серы в газе X, г/м^3, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m}{V\,K\,1000}, \qquad (7)$$

где m — масса меркаптановой серы в анализируемом объеме поглотительного раствора, найденная по градуировочной характеристике, мкг;

V — объем газа для испытания, измеренный газовым счетчиком, дм^3;

K — то же, что в формуле (2).

За результат испытания принимают среднеарифметическое результатов двух последовательных определений, расхождение между которыми не должно превышать значений, указанных в таблице 7.

6.5 Точность метода

6.5.1 *Сходимость*

Два результата определения, полученные одним исполнителем в одной лаборатории, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значений, указанных в таблице 7.

6.5.2 *Воспроизводимость*

Два результата определения, полученные в двух разных лабораториях, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значений, указанных в таблице 7.

Таблица 7

Концентрация меркаптановой серы в газе, г/м^3	Границы погрешности измерений		Сходимость		Воспроизводимость		Стабильность градуировочной характеристики, %
	г/м^3	%	г/м^3	%	г/м^3	%	
Св. 0,0002 до 0,001 включ.	±0,0003	—	0,0002	—	0,0004	—	10
» 0,001 » 0,005 »	±0,0006	—	0,0004	—	0,0009	—	10
» 0,005 » 0,025 »	—	±12 от полученного среднего значения	—	10 от полученного среднего значения	—	17 от полученного среднего значения	10
» 0,025 » 0,25 »	—	±11 от полученного среднего значения	—	5 от полученного среднего значения	—	15 от полученного среднего значения	10

6.5.3 *Стабильность градуировочной характеристики*

Градуировочную характеристику проверяют не реже одного раза в квартал и обязательно при каждом новом приготовлении растворов не менее чем по трем точкам, равномерно распределенным по диапазону измерения.

Относительное отклонение полученных результатов содержания меркаптановой серы, найденных по градуировочному графику, от действительного содержания меркаптановой серы в градуировочном растворе не должно превышать погрешности градуировки 10 %. При превышении этого значения проводят повторный анализ, приготовив новый градуировочный раствор. При повторном превышении норматива погрешности градуировочной характеристики необходимо вновь построить градуировочный график.

7 Йодометрический метод определения меркаптановой серы

Метод заключается в поглощении меркаптанов щелочным раствором хлористого кадмия из предварительно очищенного от сероводорода испытуемого газа и последующем йодометрическом титровании образовавшегося меркаптида кадмия.

Диапазон измерения меркаптановой серы в анализируемом растворе:

0,4—2,5 мг — при использовании для титрования растворов йода и тиосульфата натрия 0,01 моль/дм^3;

2,5—14,0 мг — при использовании растворов 0,05 моль/дм^3;

4—25 мг — при использовании растворов 0,1 моль/дм^3.

Диапазон измеряемых концентраций меркаптановой серы в газе составляет 0,01—1,0 г/м^3 при объеме испытуемого газа 40—10 дм^3 соответственно и использовании титрованных растворов соответствующих концентраций.

7.1 Средства измерений, аппаратура, реактивы

Аппаратура и реактивы, указанные в 5.1.1, за исключением уксуснокислого кадмия и уксусной кислоты.

Натрия гидроокись, стандарт-титр (фиксанал), c (NaOH) = 0,1 моль/дм^3 или натрия гидроокись по ГОСТ 4328.

7.2 Подготовка к испытанию

7.2.1 *Приготовление растворов*

1) Применяют растворы по 5.1.2.1, за исключением перечисления 2, и по 6.2.1, за исключением перечислений 1 и 6.

7.2.2 *Подготовка аппаратуры*

В две склянки для определения меркаптанов заливают по 50 см^3 раствора хлористого кадмия с массовой долей 10 % и 15 см^3 раствора гидроокиси натрия 0,1 моль/дм^3.

Склянки устанавливают после склянок для поглощения сероводорода или очистки от него.

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

Если одновременное определение сероводорода и меркаптанов невозможно (или не требуется), проводят очистку испытуемого газа от сероводорода. Для этого первые две (или несколько) склянки заполняют подкисленным раствором хлористого кадмия с массовой долей 10 % или 30 % в зависимости от концентрации сероводорода.

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

Склянки соединяют последовательно встык резиновыми или полиэтиленовыми муфтами и подсоединяют к пробоотборной линии. На выходе последней склянки подсоединяют газовый счетчик.

Собранную установку проверяют на герметичность.

Пробоотборную линию продувают испытуемым газом через тройник, установленный перед входом в поглотительные склянки.

Рекомендуемые объемы газа для испытания, скорость пропускания газа и концентрации применяемых для йодометрического титрования растворов йода и тиосульфата натрия приведены в таблице 8.

Таблица 8

Концентрация меркаптановой серы в газе, г/м^3	Скорость пропускания газа, дм^3/ч	Объем газа для испытания, дм^3	Концентрация титрованных растворов $c(\frac{1}{Z}X)$, моль/дм^3
Св. 0,010 до 0,025 включ.	Св. 40 до 90 включ.	Св. 40 до 120 включ.	0,01
» 0,025 » 0,050 »	» 40 » 90 »	» 20 » 50 »	0,01
» 0,05 » 0,10 »	» 20 » 40 »	» 10 » 25 »	0,01
» 0,1 » 0,2 »	» 40 » 60 »	» 20 » 70 »	0,05
» 0,2 » 0,5 »	» 20 » 40 »	» 10 » 25 »	0,05
» 0,5 » 1,0 »	» 20 » 40 »	» 10 » 25 »	0,1

7.3 Проведение испытания

Испытуемый газ пропускают через поглотительные склянки.

При высоких концентрациях сероводорода скорость пропускания газа уменьшают во избежание проскока сероводорода в поглотительные склянки для меркаптанов.

Объем газа замеряют газовым счетчиком.

Записывают показания газового счетчика, температуру газа в газовом счетчике и атмосферное давление.

Содержимое первой склянки для определения меркаптанов переводят количественно в коническую колбу для титрования, тщательно ополаскивают стенки и трубки склянки дистиллированной водой и сливают ее в ту же колбу.

В колбу пипеткой приливают 10 см^3 раствора йода рекомендуемой концентрации, добавляют 10 см^3 раствора соляной кислоты 1:1 и титруют избыток йода раствором тиосульфата натрия соответствующей концентрации до светло-желтого цвета. Затем приливают 1 см^3 раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения синей окраски.

Содержимое второй склянки анализируют аналогично.

При обнаружении в ней меркаптановой серы испытание следует повторить с меньшим объемом пробы газа.

Примечание — См. примечание к 5.1.3.

Одновременно проводят контрольное титрование без пропускания газа не реже одного раза в день.

7.4 Обработка результатов

7.4.1 Концентрацию меркаптановой серы в газе X, г/м^3, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V - V_1)c\,32}{V_2 K}, \qquad (8)$$

где V; V_1; c; V_2; K — то же, что в формуле (4);

32 — масса меркаптановой серы, соответствующая 1 см^3 титрованного раствора тиосульфата натрия концентрации точно 1 моль/дм^3, мг.

7.4.2. Концентрацию меркаптановой серы в газе X, г/м^3, при объемной доле сероводорода в испытуемом газе более 1 % с учетом объема удаленного из пробы сероводорода вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V - V_1)c\,32}{V_2\left(1 + \dfrac{X_{H_2S}}{100 - X_{H_2S}}\right)K}, \qquad (9)$$

где V; V_1; V_2; K; c — то же, что в формуле (8);

X_{H_2S} — объемная доля сероводорода в испытуемом газе при стандартных условиях, %.

За результат испытания принимают среднеарифметическое результатов двух последовательных определений, расхождение между которыми не должно превышать значений, указанных в таблице 9.

7.5 Точность метода

7.5.1 *Сходимость*

Два результата определений, полученные одним исполнителем в одной лаборатории, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значений, указанных в таблице 9.

7.5.2 *Воспроизводимость*

Два результата испытания, полученные в двух разных лабораториях, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значений, указанных в таблице 9.

Таблица 9

Концентрация меркаптановой серы в газе, г/м^3	Границы погрешности измерений, г/м^3	Сходимость, г/м^3	Воспроизводимость, г/м^3
Св. 0,01 до 0,02 включ.	±0,002	0,002	0,003
» 0,02 » 0,05 »	±0,005	0,005	0,007
» 0,05 » 0,1 »	±0,011	0,010	0,015
» 0,1 » 0,2 »	±0,014	0,015	0,02
» 0,2 » 0,5 »	±0,03	0,03	0,04
» 0,5 » 1,0 »	±0,09	0,10	0,12

8 Потенциометрический метод определения сероводорода и меркаптановой серы

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

Метод не рекомендуется применять для газов с объемной долей диоксида углерода свыше 1,5 %.

Отношение сероводород/меркаптановая сера и меркаптановая сера/сероводород не должно превышать 50 : 1.

Диапазон измерения в анализируемом объеме раствора (или в растворе для титрования) сероводорода 0,1—0,3 мг; меркаптановой серы 0,2—0,6 мг.

Диапазон измеряемых концентраций в газе 0,001—0,5 г/м^3 при объеме пробы газа 100 — 1 дм^3 соответственно.

Примечание — Применяя способ разбавления анализируемого раствора и использования для титрования аликвотной части его, верхний предел измеряемых концентраций компонентов в газе можно значительно увеличить.

8.1 Средства измерения, аппаратура, реактивы

Иономер лабораторный И-130 или приборы другого типа, обеспечивающие измерение ЭДС от минус 2000 до плюс 2000 мВ, предел допускаемого значения основной погрешности 1—2 мВ.

Электрод (измерительный) сульфидсеребряный ЭСС-01, или электрод аргентитовый марки ЭА-2-100, или приготовленный по ГОСТ 22985, или по 8.2.2.2.

Электрод (сравнительный) хлорсеребряный марок ЭВЛ-1М1, ЭВЛ-1М3.1.

Мешалка электромагнитная типов ММ-2, ММ-3 или аналогичного типа.

Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104 с максимальными пределами взвешивания 200 г, не ниже 2-го класса точности; 500 и 1000 г.

Гири по ГОСТ 7328.

Счетчик газовый барабанный (с жидкостным затвором) вместимостью 2—5 дм^3, номинальным расходом не более 750 дм^3/ч, не ниже 2-го класса точности.

Барометр-анероид типов БАММ-1, М-67 или аналогичного типа.

Термометр лабораторный стеклянный со шкалой от 0 до 55 °С, ценой деления не менее 0,1 °С.

Склянка 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 см^3.

Колбы мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 100, 250 и 1000 см^3, исполнения 1 или 2.

Стаканы по ГОСТ 25336 вместимостью 100, 150 см^3, исполнения 1 или 2, ТХС.

Цилиндры мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 50, 100 см^3, исполнения 1 или 3.

Бюретки по ГОСТ 29251 вместимостью 2, 5, 10 см^3.

Пипетки по ГОСТ 29227 и ГОСТ 29169 вместимостью 1, 2, 5, 10, 20, 50 см^3.

Калия гидроокись по ГОСТ 24363.

Аммиак водный (раствор с массовой долей 25 %) по ГОСТ 3760.

Серебро азотнокислое, стандарт-титр (фиксанал) $c(AgNO_3) = 0{,}1$ моль/дм^3 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.

Азот газообразный по ГОСТ 9293.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

8.2 Подготовка к испытанию

8.2.1 *Приготовление растворов*

1) Калия гидроокись, раствор с массовой долей 35 %.

350 г гидроокиси калия растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 дм^3. Перед использованием через раствор пропускают поток азота со скоростью 1—2 дм^3/ч в течение 5—10 мин для удаления растворенного кислорода.

2) Серебро азотнокислое, стандартные титрованные растворы:

Раствор I концентрации 0,1 моль/дм^3.

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 17,00 г $AgNO_3$ в 1 дм^3 дистиллированной воды. Раствор хранят в склянке из темного стекла длительное время.

Раствор II концентрации 0,01 моль/дм^3.

Готовят 10-кратным разбавлением раствора I.

Точную концентрацию растворов (коэффициент поправки) определяют по ГОСТ 25794.3, п. 2.2.3, титрованием раствора хлористого натрия (или хлористого калия) раствором азотнокислого серебра визуально с индикатором флуоресцеином (или хромовокислым калием) или потенциометрическим титрованием.

3) Натрий сернистый (сульфид натрия), раствор с массовой долей 1 %.

3,1 г 9-водного сульфида натрия растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 100 см^3.

4) Раствор для хранения сульфидсеребряного электрода.

1,36 г уксусинокислого натрия растворяют в 2,5 см^3 дистиллированной воды и 97,5 см^3 изопропилового спирта и добавляют 0,5 см^3 титрованного раствора I азотнокислого серебра.

8.2.2 *Подготовка электродов*

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

8.2.2.2 Сульфидсеребряный электрод, применяемый в качестве измерительного, марки ЭСС-01, 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 можно наносить следующим способом:

подготовленную по ГОСТ 22985 поверхность электрода погружают в раствор, содержащий 20 см^3 раствора гидроокиси калия с массовой долей 35 %, 70 см^3 дистиллированной воды, 8 см^3 раствора сернистого натрия с массовой долей 1 % и 1 см^3 концентрированного раствора аммиака. При непрерывном перемешивании добавляют из бюретки по каплям 10 см^3 титрованного раствора азотнокислого серебра 0,1 моль/дм^3 в течение 10—15 мин. Электрод вынимают из раствора, ополаскивают дистиллированной водой и сушат фильтровальной бумагой.

Электрод хранят погруженным в раствор для хранения.

Поверхность электрода устойчива от 4 до 6 недель. При получении нестабильных результатов или если электрод вблизи эквивалентной точки медленно реагирует на добавление титрующего раствора, его поверхность защищают шлифовальной бумагой и вновь наносят покрытие из сульфида серебра.

После каждого определения электроды тщательно промывают дистиллированной водой и высушивают.

8.2.3 *Подготовка аппаратуры*

8.2.3.1 Потенциометр готовят к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

8.2.3.2 В поглотительную склянку заливают 50 см^3 раствора гидроокиси калия и продувают азотом со скоростью 1—2 дм^3/мин в течение 5—10 мин. Затем входную трубку склянки подсоединяют к источнику испытуемого газа, а выходную — к газовому счетчику. Линию отбора предварительно продувают испытуемым газом через тройник, установленный перед склянкой.

Объем испытуемого газа выбирают в зависимости от концентрации компонентов так, чтобы расход титрованного раствора азотнокислого серебра 0,01 моль/дм^3 в процессе потенциометрического титрования составлял приблизительно 2 см^3.

Рекомендуемые объемы газа для испытания и скорость пропускания газа приведены в таблице 10.

Таблица 10

Концентрация сероводорода или меркаптановой серы в газе, г/м^3	Скорость пропускания газа, дм^3/ч	Объем газа для испытания, дм^3
Св. 0,001 до 0,002 включ.	Св. 100 до 140 включ.	Св. 100 до 200 включ.
» 0,002 » 0,005 »	» 80 » 100 »	» 50 » 80 »
» 0,005 » 0,010 »	» 60 » 80 »	» 20 » 40 »
» 0,01 » 0,05 »	» 20 » 40 »	» 10 » 20 »
» 0,05 » 0,10 »	» 10 » 20 »	» 2 » 4 »
» 0,1 » 0,5 »	Не более 5	» 1 » 2 »

8.3 Проведение испытания

Испытуемый газ пропускают через поглотительную склянку. Объем газа измеряют газовым счетчиком.

Записывают показания газового счетчика, температуру газа в газовом счетчике и атмосферное давление.

Содержимое поглотительной склянки количественно переводят в стакан для титрования. Ополаскивают склянку небольшим количеством воды и сливают ее также в стакан для титрования.

Электроды перед погружением в раствор для титрования промывают дистиллированной водой и удаляют ее остатки фильтровальной бумагой.

Стакан с раствором устанавливают на магнитную мешалку под электроды и продувают раствор азотом через узкую стеклянную трубку (под уровень раствора) и добавляют 2 $см^3$ концентрированного раствора аммиака.

Примечание — не допускается добавлять аммиак после начала титрования, так как могут образоваться взрывоопасные смеси.

Электроды погружают в раствор не менее чем на 10—15 мм.

Скорость мешалки устанавливают такой, чтобы было 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.

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, приливая сначала по 0,1 $см^3$ раствора азотнокислого серебра и записывая после каждой добавки новый установившийся потенциал.

Для установления стабильного потенциала после каждой добавки необходима выдержка 2—3 мин.

Если изменение напряжения после добавления 0,1 $см^3$ раствора титранта превышает 10 мВ, уменьшают порцию до 0,05 $см^3$ и титруют до скачка потенциала.

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

После достижения резкого скачка потенциала, соответствующего точке эквивалентности, продолжают титровать еще двумя-тремя порциями по 0,05 $см^3$ до ясного уменьшения скачка. После этого титрование ведут по 0,1 $см^3$ до тех пор, пока изменение потенциала будет постоянным, достигнет 5 мВ и потенциал составит приблизительно плюс 100 мВ.

При высоких концентрациях компонентов на титрование берут аликвотную часть поглотительного раствора. Для этого поглотительный раствор после абсорбции количественно переносят в мерную колбу вместимостью, необходимой по расчету в зависимости от предполагаемой концентрации компонентов. Затем отбирают на титрование аликвотную часть раствора, содержащую 0,2—0,4 мг серы, и помещают в стакан для титрования. Раствор в стакане доводят раствором гидроокиси калия до объема, достаточного для погружения электродов на глубину не менее 15 мм, добавляя аммиак и титруют, как описано выше.

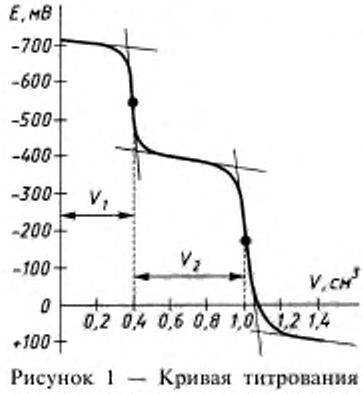

Рисунок 1 — Кривая титрования смеси сероводорода и меркаптанов

8.4 Обработка результатов

8.4.1 Результаты титрования изображают в виде графика зависимости потенциала от 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 плюс 100 мВ — для меркаптановой серы. Потенциал зависит от комбинации электродов, и указанные значения следует рассматривать как ориентировочные.

На рисунке 1 приведена типичная кривая титрования смеси сероводорода и меркаптанов.

Если в испытуемом газе присутствует один из определяемых компонентов, титрование раствора дает аналогичную кривую, только с одной точки эквивалентности.

Примечание — Результаты титрования допускается также определять по записи результатов в форме таблицы, приведенной в приложении Б.

8.4.2 Концентрацию сероводорода в газе X_{H_2S}, г/м^3, вычисляют по формуле

$$X_{H_2S} = \frac{V_1 17 c}{V K}, \quad (10)$$

где V_1 — объем титрованного раствора азотнокислого серебра, израсходованный на титрование до первой точки перегиба кривой, соответствующей эквивалентной точке титрования сероводорода, см^3;

17 — масса сероводорода, соответствующая 1 см^3 титрованного раствора азотнокислого серебра концентрации точно 1 моль/дм^3, мг;

c — концентрация титрованного раствора азотнокислого серебра c ($AgNO_3$) = 0,01 моль/дм^3;

V — объем газа, измеренный газовым счетчиком, дм^3.

K — означает то же, что и в формуле 2.

8.4.3 Концентрацию меркаптановой серы в газе $X_{S_{RSH}}$, г/м^3, вычисляют по формуле

$$X_{S_{RSH}} = \frac{V_2 32 c}{V K}, \quad (11)$$

где V_2 — объем титрованного раствора азотнокислого серебра, добавленный при титровании между первым и вторым перегибами кривой, соответствующий эквивалентной точке титрования меркаптановой серы, см^3;

32 — масса меркаптановой серы, соответствующая 1 см^3 титрованного раствора азотнокислого серебра концентрации точно 1 моль/дм^3, мг;

c, V, K — то же, что в формуле 10.

8.4.4 Концентрацию сероводорода X_{H_2S} и меркаптановой серы X_{RSH}, г/м^3, при использовании для титрования аликвотной части поглотительного раствора вычисляют по формулам:

$$X_{H_2S} = \frac{V_1 17 c V_p}{V_a V K}, \quad (12)$$

$$X_{RSH} = \frac{V_2 32 c V_p}{V_a V K}, \quad (13)$$

где V_1; V_2; V; 17; 32; c; K — означают то же, что в формулах 10 и 11;

V_p — общий объем поглотительного раствора после разбавления в мерной колбе, см^3;

V_a — объем аликвотной части, взятый на титрование, см^3.

8.4.5 За результат испытания принимают среднеарифметическое результатов двух последовательных определений, расхождение между которыми не должно превышать значений, указанных в таблице 11.

8.5 Точность метода

8.5.1 *Сходимость*

Два результата определений, полученные одним исполнителем в одной лаборатории, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значений, указанных в таблице 11.

8.5.2 *Воспроизводимость*

Два результата испытания, полученные в двух разных лабораториях, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значений, указанных в таблице 11.

Таблица 11

Концентрация сероводорода и меркаптановой серы в газе, г/м^3	Границы погрешности измерений, %	Сходимость, %	Воспроизводимость, %
Св. 0,001 до 0,5 включ.	±14	15	20

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(рекомендуемое)

Определение сероводорода при концентрации более 6 г/м³ йодометрическим методом без применения вытеснительного газа

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

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. Первую склянку присоединяют к пробоотборной линии, а выходную трубку второй склянки присоединяют к верхнему трехходовому крану газовой пипетки.

Линию пробоотбора продувают испытуемым газом через тройник, установленный перед поглотительными склянками.

А.2 Испытуемый газ пропускают через поглотительные склянки со скоростью 1—2 пузырька в секунду. Первую порцию газа, представляющую собой вытесненный воздух в объеме от тройника до контакта с поглотительным раствором первой склянки, выбрасывают в атмосферу через верхний трехходовый кран газовой пипетки. Затем быстрым поворотом крана соединяют выход из поглотительных склянок с газовой пипеткой.

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

После окончания пропуска необходимого объема газа сероводород определяют аналогично 5.1.3.2 и 5.1.3.3.

Объемную долю сероводорода при стандартных условиях в испытуемом газе X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V - V_1)\, c\, 11{,}88 \cdot 100}{K V_2 1000 + (V - V_1)\, c\, 11{,}88},$$

где V; V_1; V_2; c; 11,88; K — означают то же, что в формуле 5.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(справочное)

Пример записи результатов потенциометрического титрования

Меркаптановая сера			Смесь сероводорода и меркаптанов		
Объем раствора азотнокислого серебра, см³	Потенциал, мВ	Разность потенциалов, мВ	Объем раствора азотнокислого серебра, см³	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	17	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

Объем азотнокислого серебра V, см^3, соотвутствующий точке эквивалентности, по записи потенциометрического титрования вычисляют по формуле

$$V = V_1 + \frac{(\Delta E_{max} - \Delta E_1)\Delta V}{2\Delta E_{max} - \Delta E_1 - \Delta E_2},$$

где V_1 — объем раствора азотнокислого серебра, израсходованный на титрование до начала скачка потенциала, см^3;

ΔV — объем порции (шаг титрования) раствора азотнокислого серебра, прилитого между двумя измерениями потенциала в области скачка, см^3;

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

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

ΔE_2 — то же, непосредственно после скачка потенциала, мВ.

Примеры расчета объемов раствора азотнокислого серебра, соответствующих точкам эквивалентности по данным таблицы:

для меркаптановой серы

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

При совместном присутствии сероводорода и меркаптановой серы

$$V_{H_2S} = 0{,}4 + \frac{(250\ \ 35)\ 0{,}1}{2\ \ 250 - 35 - 10} = 0{,}45;$$

$$V_{H_2S+RSH} = 1{,}0 + \frac{(310 - 120)\ 0{,}1}{2\ \ 310 - 120\ \ 30} = 1{,}04;$$

$$V_{RSH} = 1{,}04 - 0{,}45 = 0{,}59.$$

МКС 75.060 Б19 ОКСТУ 0271

Ключевые слова: газы горючие природные, сероводород, меркаптановая сера, фотоколориметрический метод, потенциометрический метод, йодометрический метод

gost.e-ecolog.ru