МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

**ГОСТ
34723—
2021**

ГАЗ ПРИРОДНЫЙ

Определение серосодержащих компонентов методом газовой хроматографии

(ISO 19739:2004, NEQ)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2021

gost.e-ecolog.ru

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

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 052 «Природный и сжиженные газы»

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 30 апреля 2021 г. № 139-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	ЗАО «Национальный орган по стандартизации и метрологии» Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 25 мая 2021 г. № 437-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 34723—2021 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2022 г.

5 Настоящий стандарт соответствует международному стандарту ISO 19739:2004 «Газ природный. Определение соединений серы с использованием газовой хроматографии» («Natural gas — Determination of sulfur using gas chromatography», NEQ) в части приложения В «Типы детекторов, используемых при анализе серы»

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, 2021

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 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Обозначения и сокращения 2
4 Показатели точности измерений 3
5 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам и реактивам 3
5.1 Основные средства измерений 3
5.2 Вспомогательные средства измерений, устройства, материалы и реактивы 4
6 Метод измерений 5
7 Требования безопасности и охраны окружающей среды 6
8 Требования к квалификации операторов 7
9 Требования к условиям измерений 7
9.1 Общие условия выполнения хроматографических измерений 7
9.2 Условия хроматографического разделения серосодержащих компонентов природного газа 7
10 Подготовка к выполнению измерений 8
10.1 Установка хроматографических колонок 8
10.2 Регенерация хроматографических колонок 8
10.3 Монтаж и подготовка аппаратуры 8
10.4 Настройка рабочего режима хроматографа 8
10.5 Градуировка хроматографа 9
10.6 Отбор проб 12
11 Порядок выполнения измерений 12
12 Обработка и оформление результатов измерений 13
13 Вычисление массовой концентрации меркаптановой серы и общей серы 14
13.1 Вычисление массовой концентрации меркаптановой серы 14
13.2 Вычисление массовой концентрации общей серы 16
14 Контроль точности результатов измерений 17
Приложение А (справочное) Типы детекторов, используемых при анализе серосодержащих компонентов 18
Приложение Б (обязательное) Требования к метрологическим характеристикам средств градуировки хроматографов 20
Приложение В (справочное) Перечень рекомендуемых вспомогательных средств измерений и оборудования 21
Приложение Г (справочное) Примеры задания условий работы хроматографа при проведении анализа серосодержащих компонентов природного газа 22
Приложение Д (справочное) Пересчет значения массовой концентрации серосодержащих компонентов в значение молярной доли 26
Библиография 27

Введение

В основу настоящего стандарта положена аттестованная «Методика определения серосодержащих компонентов в природном газе методом газовой хроматографии», свидетельство об аттестации № 2027/207-(Ra.RU.310494)—2019 от 27 декабря 2019 г., внесенная в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений Российской Федерации (регистрационный номер ФР.1.31.2020.36764).

Поправка к ГОСТ 34723—2021 Газ природный. Определение серосодержащих компонентов методом газовой хроматографии

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан

(ИУС № 4 2022 г.)

Поправка к ГОСТ 34723—2021 Газ природный. Определение серосодержащих компонентов методом газовой хроматографии

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Предисловие. Таблица согласования	—	Азербайджан | AZ | Азстандарт

(ИУС № 9 2023 г.)

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

ГАЗ ПРИРОДНЫЙ

Определение серосодержащих компонентов методом газовой хроматографии

Naturalgas. Determination of sulfur containing components by gas chromatography method

Дата введения — 2022—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методику измерений[1)] массовой концентрации серосодержащих компонентов: сероводорода, тиолов (меркаптанов) C_1—C_4 и карбонилсульфида хроматографическим методом в диапазонах, указанных в таблице 1, меркаптановой и общей серы и распространяется на природный газ, подготовленный к транспортированию по магистральным газопроводам, предназначенный для промышленного и коммунально-бытового назначения, компримированный для автомобильного транспорта и регазифицированный сжиженный, а также на другие углеводородные газы аналогичного компонентного состава.

Методика измерений предназначена для применения в лабораториях и на узлах измерений, контролирующих показатели качества газа, и может быть использована в качестве арбитражной.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

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 12.1.030 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Защитное заземление, зануление

ГОСТ 949 Баллоны стальные малого и среднего объема для газов на $P_p \le 19{,}6$ МПа (200 кгс/см^2). Технические условия

ГОСТ 2405 Манометры, вакуумметры, мановакуумметры, напоромеры, тягомеры и тягонапоромеры. Общие технические условия

ГОСТ 9293 (ИСО 2435—73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 13045 Ротаметры. Общие технические условия

ГОСТ 17433 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности

ГОСТ 26703 Хроматографы аналитические газовые. Общие технические требования и методы испытаний

[1)] В Российской Федерации в соответствии с Федеральным законом от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» используется термин «методика измерений» (МИ). В странах — членах СНГ в соответствии с действующими нормативными правовыми актами используется термин «методика выполнения измерений» (МВИ). Термины являются равнозначными.

Издание официальное

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

ГОСТ 30852.19 (МЭК 60079-20:1996) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 20. Данные по горючим газам и парам, относящиеся к эксплуатационному оборудованию

ГОСТ 31370—2008 (ИСО 10715:1997) Газ природный. Руководство по отбору проб

ГОСТ 31371.1—2020 (ISO 6974-1:2012) Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 1. Общие указания и определение состава

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (gost.e-ecolog.ru 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 Обозначения и сокращения

3.1 В настоящем стандарте использованы следующие сокращения:

ГСО — стандартный образец утвержденного типа;

МИ — методика измерений;

МСД — масс-селективный детектор;

ПГ — природный газ;

ПДМС — полидиметилсилоксан;

ПО — программное обеспечение;

ППФД — пульсирующий пламенно-фотометрический детектор;

ПФД — пламенно-фотометрический детектор;

СИ — средство измерений;

ЭХД — электрохимический детектор.

3.2 В настоящем стандарте использованы следующие обозначения:

k — коэффициент охвата;

C — массовая концентрация;

H — высота хроматографического пика;

Δx — максимальное значение амплитуды колебаний нулевого сигнала;

ψ — соотношение сигнал/шум;

A — значение сигнала детектора;

q — поправочный коэффициент;

$P_б$ — барометрическое давление;

t — температура окружающего воздуха;

К — градуировочный коэффициент;

R — относительный размах;

n_l — общее число ввода пробы;

R' — предел допускаемого значения относительного размаха;

$U_0(C)$ — относительная расширенная неопределенность массовой концентрации;

$U(C)$ — расширенная неопределенность массовой концентрации;

ε, η — коэффициенты уравнения;

β — коэффициент пересчета.

Нижние индексы:

i — компонент;

град — градуировочный;

l — номер ввода пробы;

max — максимальное;

min — минимальное.

4 Показатели точности измерений

Диапазоны измерений и значения относительной расширенной неопределенности измерений (коэффициент охвата $k = 2$) массовой концентрации серосодержащих компонентов в анализируемой пробе ПГ $U_0(C)$ указаны в таблице 1.

Таблица 1 — Метрологические характеристики МИ

Наименование компонента	Химическая формула	Диапазон измерений массовой концентрации С, мг/м^3	Относительная расширенная неопределенность (при $k = 2$) $U_0(C)$, %
Сероводород	H_2S	От 1,0 до 10 включ.	30 —1,5·*C*
		Св. 10 до 50 включ.	15
Метантиол (метилмеркаптан)	CH_3SH	1,0—50	30—0,2·C
Этантиол (этилмеркаптан)	C_2H_5SH		
1-пропантиол (пропилмеркаптан)	C_3H_7SH		
2-пропантиол (изопропилмеркаптан)	*i*-C_3H_7SH		
1-бутантиол (бутилмеркаптан)	C_4H_9SH		
2-бутантиол (втор-бутилмеркаптан)	*sec*-C_4H_9SH		
2-метил-2-пропантиол (трет-бутилмеркаптан)	*tert*-C_4H_9SH		
2-метил-1-пропантиол (изобутилмеркаптан)	*i*-C_4H_9SH		
Карбонилсульфид	COS		
Примечание — Перечень подлежащих определению компонентов устанавливают для каждого узла измерений на основании имеющихся статистических данных или предварительного расширенного анализа.			

5 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам и реактивам

5.1 Основные средства измерений

5.1.1 Хроматографы газовые лабораторные и потоковые (промышленные)

Хроматографы должны быть оснащены:

а) блоком управления;

б) хроматографическими колонками, изготовленными из инертного по отношению к серосодержащим компонентам ПГ материала и заполненными сорбентом, обеспечивающим удовлетворительное разделение конкретных компонентов пробы газа при условиях проведения анализа;

в) детектором, чувствительность которого к серосодержащим компонентам обеспечивает соотношение сигнал/шум в нижней точке рабочего диапазона измерений для каждого *i*-го компонента не менее 5. Процедура и периодичность проверки соблюдения требования к соотношению сигнал/шум должны быть включены в план внутрилабораторного контроля. Перечень существующих детекторов для анализа серы приведен в приложении А.

Примечание — Оценку значения соотношения сигнал/шум ψ вычисляют по формулам:

- для детекторов с линейной зависимостью выходного сигнала

$$\psi = \frac{H_i \cdot C_i'}{\Delta x \cdot C_i}; \quad (1)$$

- для детекторов с нелинейной зависимостью выходного сигнала (для ПФД, ППФД)

$$\psi = \frac{H_i \cdot (C_i')^2}{\Delta x \cdot C_i^2}, \quad (2)$$

где H_i — высота пика i-го компонента в ГСО, в единицах счета;

Δx — максимальное значение амплитуды повторяющихся колебаний нулевого сигнала с полупериодом (длительностью импульса), не превышающим 10 с, зарегистрированное в течение 10 мин непрерывной работы хроматографа, в единицах счета;

C_i — массовая концентрация i-го компонента в ГСО, мг/м^3;

C'_i — массовая концентрация i-го компонента в нижней точке рабочего диапазона, мг/м^3;

г) термостатом колонок, обеспечивающим программируемое регулирование скорости подъема температуры и поддержание заданной температуры с пределом допускаемого отклонения не более ±0,5 °С во всем интервале рабочих температур. Количество термостатов в одном хроматографе может быть более одного;

д) дозирующим устройством автоматического или неавтоматического действия (предпочтительно обогреваемым), обеспечивающим ввод пробы газа. Для потоковых хроматографов использование автоматического дозирующего устройства является обязательным, для лабораторных хроматографов — предпочтительным. Объем дозируемой пробы выбирают в зависимости от конкретной комплектации хроматографа (тип детектора, тип применяемых хроматографических колонок и прочее) и содержания компонентов в пробе газа; количество дозирующих устройств может быть более одного;

е) встроенным или внешним регулятором расхода анализируемого газа и градуировочной смеси;

ж) внешним или встроенным ПО для обработки, передачи и хранения хроматографической информации.

5.1.2 Средства градуировки:

- ГСО состава серосодержащих соединений утвержденного типа — газовые смеси в баллонах под давлением;

- рабочие эталоны, состоящие из термодиффузионного генератора и комплекта источников микропотоков серосодержащих соединений.

Требования к метрологическим характеристикам средств градуировки приведены в приложении Б.

5.2 Вспомогательные средства измерений, устройства, материалы и реактивы

5.2.1 Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы для лабораторных хроматографов:

- СИ параметров окружающей среды (температура, давление, влажность) с диапазонами измерений, соответствующими ГОСТ 26703 и приложению В;

- СИ температуры с диапазоном измерений от 0 °С до 100 °С с пределами допускаемой погрешности не более ±0,3 °С, используемое при приведении объема пробы газа к стандартным условиям (см. приложение В);

- СИ давления с диапазоном измерений от 81,3 до 105,3 кПа (от 610 до 790 мм рт. ст.) с пределами допускаемой погрешности не более ±0,1 кПа (0,8 мм рт. ст.), используемое при приведении объема пробы газа к стандартным условиям (см. приложение В).

Примечание — Допускается использование для приведения объема пробы газа к стандартным условиям встроенных в хроматограф СИ параметров окружающей среды (температура, давление);

- СИ расхода градуировочного и анализируемого газа с пределами основной допускаемой погрешности не более ±4 % от верхнего предела измерений (см. приложение В); или встроенный электронный измеритель расхода газа;

- манометр по ГОСТ 2405;

- пробоотборники переносные или стационарные пробоотборные системы в соответствии с ГОСТ 31370—2008, приложение К;

- пробоотборники переносные для отбора и регазификации проб сжиженного ПГ[1)];

[1)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р 56719—2015 «Газ горючий природный сжиженный. Отбор проб».

- вентиль тонкой регулировки расхода газа или регулятор давления с продувочным вентилем (см. приложение В);
- баллон из углеродистой стали марки 150у вместимостью 40 дм^3 по ГОСТ 949;
- редуктор баллонный (см. приложение В);
- фильтр для удаления механических примесей (см. приложение В);
- гелий газообразный марки А с объемной долей основного компонента не менее 99,995 %[1)];
- азот газообразный с объемной долей основного компонента не менее 99,996 % по ГОСТ 9293;
- водород газообразный высокой чистоты с объемной долей основного компонента не менее 99,995 %[2)];
- воздух сжатый класса 0 по ГОСТ 17433.

5.2.2 Вспомогательные СИ, устройства и материалы для потоковых хроматографов:

- СИ давления и температуры для проведения в автоматическом режиме с помощью ПО коррекции объема пробы газа к стандартным условиям;
- СИ расхода градуировочного и анализируемого газа — встроенный электронный регулятор расхода газа;
- система непрерывного отбора проб;
- системы стационарные пробоотборные для отбора и регазификации сжиженного ПГ[3)].
- система подготовки проб, обеспечивающая очистку пробы газа от механических частиц, капельной жидкости и водяных паров;
- линия байпасная подачи пробы по ГОСТ 31370;
- линия обогреваемая подачи проб по ГОСТ 31370;
- регулятор давления баллонный (см. приложение В);
- баллон из углеродистой стали марки 150у вместимостью 40 дм^3 по ГОСТ 949;
- гелий газообразный марки А с объемной долей основного компонента не менее 99,995 %;
- азот газообразный с объемной долей основного компонента не менее 99,996 % по ГОСТ 9293;
- водород газообразный высокой чистоты с объемной долей основного компонента не менее 99,995 %;
- воздух сжатый класса 0 по ГОСТ 17433.

5.3 Допускается использование других вспомогательных средств измерений и устройств аналогичного назначения, технические и метрологические характеристики которых не уступают указанным, а также материалов, обеспечивающих нормативы точности при проведении измерений. Допускается использование генераторов водорода и компрессоров воздуха, обеспечивающих подачу чистых газов и воздуха с характеристиками в соответствии с нормативными документами, указанными в 5.2.1 и 5.2.2.

Примечание — Все газовые линии, а также все части основного и вспомогательного оборудования, контактирующие с серосодержащими соединениями, должны быть изготовлены из коррозионно-стойких и инертных по отношению к компонентам ПГ материалов (например, нержавеющая сталь, материалы с покрытием SilcoSteel, Sufinert или др.).

5.4 СИ, применяемые для определения серосодержащих компонентов в ПГ, должны соответствовать требованиям нормативных правовых актов стран — участников Соглашения[4)].

6 Метод измерений

6.1 Измерения массовой концентрации серосодержащих компонентов в пробе ПГ выполняют газохроматографическим методом, основанным на разделении компонентов с индикацией компонентов детектором, соответствующим требованиям перечисления в) 5.1.1.

6.2 Для измерений массовой концентрации серосодержащих компонентов ПГ используют лабораторные или потоковые хроматографы.

---

1) В Российской Федерации действуют ТУ 0271-135-31323949-2005 «Гелий газообразный сжатый. Технические условия».

2) В Российской Федерации действует ГОСТ Р 51673—2000 «Водород газообразный чистый. Технические условия».

3) В Российской Федерации действует ГОСТ Р 56719—2015 «Газ горючий природный сжиженный. Отбор проб».

4) В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 14001—2016 «Системы экологического менеджмента. Требования и руководство по применению», соответствующий Федеральному закону от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений».

Градуировку хроматографов проводят методом абсолютной градуировки с использованием стандартных образцов состава с метрологическими характеристиками, приведенными в приложении Б.

6.3 В настоящем стандарте рассмотрены процедуры градуировки детектора с линейной и нелинейной градуировочной характеристикой.

Вид градуировочной характеристики используемого детектора следует предварительно устанавливать в соответствии с рекомендациями, приведенными в подразделе 6.5 ГОСТ 31371.1—2020.

Примечание — Допускается осуществлять установление градуировочной характеристики организацией-изготовителем или организацией, осуществившей поставку хроматографа.

6.4 Данный метод измерений может быть также применен, если конфигурация хроматографа не обеспечивает проведение определения карбонилсульфида. В этом случае информация о значении массовой концентрации карбонилсульфида должна быть получена из другого источника.

Источником информации о значении и неопределенности массовой концентрации карбонилсульфида должны быть данные, указанные в паспорте (протоколе) анализа аккредитованной лаборатории. Информацию о содержании карбонилсульфида следует проверять с периодичностью, установленной для конкретного узла измерений в соответствии с системой качества предприятия и с учетом подраздела 4.2 ГОСТ 31370—2008, но не реже одного раза в квартал, и принимать в течение установленного периода времени как условно-постоянную.

7 Требования безопасности и охраны окружающей среды

7.1 СИ следует применять в соответствии с требованиями эксплуатационной документации по безопасности их применения.

7.2 При работе с газами и газовыми смесями в баллонах под давлением следует руководствоваться нормативными правовыми актами стран — участников Соглашения[1)].

7.3 По токсикологической характеристике согласно ГОСТ 12.1.007 серосодержащие компоненты, входящие в состав ПГ, относятся к веществам классов опасности II и III. Предельно допустимые концентрации в воздухе рабочей зоны по ГОСТ 12.1.005 составляют:

- 10 мг/м^3 — для сероводорода (в смеси сероводорода с углеводородными газами — 3 мг/м^3);
- 0,8 мг/м^3 — для метантиола;
- 1,0 мг/м^3 — для этантиола;
- 10 мг/м^3 — для карбонилсульфида;
- 7000 мг/м^3 (максимальная разовая) — для метана;
- 900/300 мг/м^3(максимальная разовая/среднесменная) — для углеводородов алифатических предельных $C_{2–10}$ (в пересчете на С).

Содержание химических веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать санитарно-гигиенические нормативы, указанные в нормативных правовых актах стран — участников Соглашения[2)].

7.4 Природный (горючий) газ относится к группе веществ, образующих с воздухом взрывоопасные смеси. Концентрационные пределы распространения пламени для метана в смеси с воздухом в единице объемной доли составляют: нижний концентрационный предел распространения пламени — 4,4 %, верхний концентрационный предел распространения пламени — 17 % по ГОСТ 30852.19.

7.5 Общие правила по взрыво- и пожарной безопасности, меры предупреждения и средства защиты работающих от воздействия ПГ, требования к их личной гигиене, оборудованию и помещениям регламентируются системой стандартов безопасности труда, утвержденных в установленном порядке.

7.6 При выполнении измерений на хроматографах необходимо соблюдать требования по электробезопасности, изложенные в ГОСТ 12.1.030.

7.7 При проведении работ с ПГ следует выполнять общие требования охраны окружающей среды в соответствии с нормативными правовыми актами стран — участников Соглашения[3)].

[1)] 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).

[2)] В Российской Федерации действуют ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы».

[3)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 14001—2016 «Системы экологического менеджмента. Требования и руководство по применению».

8 Требования к квалификации операторов

8.1 Операторы, выполняющие измерения и обработку их результатов при определении серосодержащих компонентов, должны соответствовать квалификационным требованиям, указанным в квалификационных справочниках[1)] или профессиональных стандартах, для выполняемого вида профессиональной деятельности.

8.2 К выполнению измерений и обработке результатов допускаются лица, ознакомившиеся с руководствами по эксплуатации применяемых СИ и требованиями настоящего стандарта, владеющие техникой газохроматографического анализа и процедурами обработки результатов.

8.3 Операторы должны пройти обучение методам, изложенным в настоящем стандарте, пройти проверку знаний и инструктаж по охране труда, а также иметь допуск к работе с горючими газами и газами, находящимися под давлением.

9 Требования к условиям измерений

9.1 Общие условия выполнения хроматографических измерений

9.1.1 При выполнении хроматографических измерений необходимо соблюдать условия, указанные в руководстве по эксплуатации лабораторных и потоковых хроматографов, а также вспомогательных СИ.

9.1.2 Диапазоны измерений применяемых вспомогательных СИ (термометра, гигрометра, барометра) должны соответствовать диапазонам изменений контролируемых параметров окружающей среды.

9.1.3 Применяемая аналитическая система должна обеспечивать соблюдение норматива на приемлемое разделение для двух соседних пиков.

За норматив на приемлемое разделение для двух соседних пиков принимают разделение, при котором высота точки пересечения двух пиков не превышает 1/3 высоты минимального из неразделенных пиков. Значение норматива для компонентов с близкими значениями времени удерживания следует проверять в ходе пусконаладочных работ на месте эксплуатации хроматографа или при внедрении МИ и контролировать при проведении периодической поверки хроматографа или при проведении работ в соответствии с планом внутрилабораторного контроля или технического обслуживания оборудования.

9.2 Условия хроматографического разделения серосодержащих компонентов природного газа

Указанный метод анализа может быть реализован с помощью различных вариантов условий хроматографического разделения компонентов газа (тип, размер и количество хроматографических колонок, температурный режим и т. д.) и конфигураций лабораторного или потокового хроматографа.

Условия хроматографического разделения включают в себя следующее:

- характеристику хроматографической колонки с указанием типа и марки материала колонки и ее размеров;
- температурный режим термостата колонок (в случае использования режима программирования температуры термостата колонок): начальная температура термостата колонок, °С; время поддержания начальной температуры термостата колонок; временные интервалы промежуточных изотерм термостата колонок; конечная температура термостата колонок; время поддержания конечной температуры термостата колонок; скорости подъема температуры термостата колонок, включая рекомендации по регенерации;
- рабочую температуру детектора, °С;
- рабочую температуру дозирующего устройства, °С;
- тип и требования к качеству газа-носителя;
- расход газа-носителя, $см^3$/мин;
- объем дозы, $см^3$;
- время анализа, мин.

В приложении Г приведены примеры задания условий хроматографического анализа и соответствующие примеры хроматограмм.

[1)] В Российской Федерации действует Единый квалификационный справочник должностей руководителей, специалистов и служащих, порядок применения которого утвержден постановлением Минтруда России от 9 февраля 2004 г. № 9.

10 Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

- установку хроматографических колонок (в случае, если монтаж хроматографических колонок не проведен предприятием-изготовителем);
- регенерацию (кондиционирование) хроматографических колонок;
- настройку рабочего режима хроматографа;
- градуировку хроматографа.

10.1 Установка хроматографических колонок

Хроматографические колонки могут входить в комплект поставки и устанавливаться непосредственно в хроматограф на предприятии-изготовителе.

Установку и замену хроматографической колонки проводят в соответствии с указаниями, приведенными в руководстве по эксплуатации хроматографа.

10.2 Регенерация хроматографических колонок

10.2.1 Регенерацию (кондиционирование) колонок проводят:

- при снижении соотношения сигнал/шум менее 5 для компонентов с массовой концентрацией, соответствующей нижней границе диапазона измерений;
- при ухудшении в процессе эксплуатации разделительных характеристик хроматографических колонок, при котором разделение пиков превышает норматив (см. 9.1.3);
- при изменении в процессе эксплуатации времени удерживания компонентов более границ временных окон, установленных в программе сбора и обработки хроматографических данных;
- в соответствии с графиком и регламентом технического обслуживания оборудования;
- с определенной периодичностью в соответствии с рекомендациями производителя.

Примечание — Периодичность контроля уровня шумов нулевой линии, разделительных характеристик хроматографических колонок и времени удерживания компонентов устанавливают в соответствии с планом внутрилабораторного контроля.

10.2.2 Регенерацию хроматографических колонок следует проводить в соответствии с инструкцией предприятия-изготовителя.

Если при регенерации не удалось восстановить разделительные характеристики колонки, следует заменить колонку на новую.

Примечание — Рекомендуется применять хроматографические колонки, на которые предприятием-изготовителем (или поставщиком) представлена информация о составе колонки (материалы, размеры), максимальной рабочей температуре, условиях регенерации (кондиционирования), а также типовая хроматограмма объекта исследования с описанием рабочего режима.

10.3 Монтаж и подготовка аппаратуры

Монтаж газовых линий и подготовку аппаратуры к измерениям осуществляют согласно соответствующим разделам эксплуатационных документов предприятия-изготовителя.

Все линии подачи градуировочного и анализируемого газа должны быть изготовлены из инертных по отношению к серосодержащим компонентам ПГ материалов; предпочтительной является трубка из нержавеющей стали или из материала с покрытием SilcoSteel, Sulfinert или др.

С целью предохранения поверхностей крана-дозатора от повреждений на линии подачи газов должен устанавливаться фильтр для улавливания механических примесей.

10.4 Настройка рабочего режима хроматографа

10.4.1 Настройку хроматографа проводят согласно эксплуатационной документации на хроматограф с учетом требований аналитической задачи и конкретного состава ПГ.

10.4.2 После проведения ремонта или технического обслуживания, в том числе замены ПО комплекса, а также замены хроматографической колонки, настройка хроматографа должна осуществляться силами специалистов или сервис-инженеров, имеющих соответствующую квалификацию на проведение данного вида работ.

10.5 Градуировка хроматографа

10.5.1 Перед проведением градуировки осуществляют продувку системы градуировочной смесью. При этом объем продуваемой смеси должен быть равен не менее чем 20-кратному объему дозирующих петель крана и подводящих трубок. Продувку проводят с расходом градуировочной смеси не менее 25 $см^3$/мин, контролируемым с помощью расходомера.

Подачу градуировочной смеси в лабораторный хроматограф проводят с остановкой потока для выравнивания давления газа в дозирующей петле с атмосферным давлением вручную или с использованием автоматического дозирующего устройства.

Подачу градуировочной смеси в потоковый хроматограф проводят в соответствии с алгоритмом, предусмотренным ПО метода анализа.

Регистрируют хроматограммы градуировочной(ых) смеси(ей) не менее трех раз в день проведения измерений для лабораторных хроматографов и не реже чем один раз в сутки для потоковых хроматографов.

10.5.2 Градуировка хроматографа с детекторами с линейной градуировочной характеристикой методом абсолютной градуировки

10.5.2.1 При использовании детекторов, имеющих линейную градуировочную характеристику, например МСД или ЭХД, градуировку хроматографа проводят методом абсолютной градуировки по одной точке с применением ГСО с массовой концентрацией компонентов, соответствующей 0,8—1,2 от верхней границы рабочего диапазона.

При обработке хроматограмм градуировочной газовой смеси вычисление градуировочных коэффициентов $K_{i_{град}}$ проводят с помощью ПО автоматически или вручную для каждого *i*-го компонента по формуле

$$K_{i_{град}} = \frac{C_{i_{град}}}{A_{i_{град}}}, \quad (3)$$

где $C_{i_{град}}$ — массовая концентрация *i*-го компонента в градуировочной газовой смеси, мг/$м^3$;

$A_{i_{град}}$ — значение сигнала детектора от *i*-го компонента в градуировочной газовой смеси, в единицах счета.

10.5.2.2 При проведении градуировки хроматографов значение сигнала детектора после каждой *l*-подачи градуировочной газовой смеси ($A_{il\ град}$) должно быть откорректировано вручную или автоматически с помощью ПО с учетом поправки на изменения давления и температуры в процессе проведения измерений путем деления каждой получаемой площади пика на коэффициент *q*, вычисленный по формуле

$$q = \frac{293{,}15 \cdot P_б}{(273{,}15 + t) \cdot 101{,}325}, \quad (4)$$

где t — температура окружающего воздуха при дозировании газовой смеси, °С;

$P_б$ — атмосферное барометрическое давление при дозировании газовой смеси, кПа.

Если в состав хроматографа входит обогреваемое дозирующее устройство, вводят поправку только для исключения влияния изменения атмосферного давления при проведении измерений в соответствии с положениями, приведенными в ГОСТ 31371.1—2020 (приложение F).

Примечание — Допускается использовать ПО хроматографа, обеспечивающее автоматическую корректировку значений сигналов детектора на основании контроля параметров окружающей среды встроенными в хроматограф СИ.

10.5.2.3 Для проверки приемлемости полученных значений $K_{i_{град}}$ вычисляют значение относительного размаха градуировочных коэффициентов R_{K_i} по формуле

$$R_{K_i} = \frac{\left(K_{i_{град}\,max} - K_{i_{град}\,min}\right)}{\overline{K}_{i_{град}}} \cdot 100, \quad (5)$$

где $K_{i_{град}\,max}$, $K_{i_{град}\,min}$ и $\overline{K}_{i_{град}}$ — максимальное и минимальное значения градуировочных коэффициентов и среднее арифметическое значение по результатам последовательных измерений для *i*-го компонента, вычисленное по формуле

$$\overline{K}_{i_{град}} = \frac{\sum K_{i_{град}}}{n_l}, \quad (6)$$

где n_l — число вводов градуировочной смеси, равное трем.

Результат градуировки хроматографа считают приемлемым, если значение относительного размаха R_{K_i} полученных значений $K_{i_{град}}$ не превышает пределов допускаемых значений R'_{K_i}, вычисляемых для каждого i-го компонента по формуле

$$R'_{K_i} = 0{,}8 \cdot U_0(C_i), \quad (7)$$

где $U_0(C_i)$ — относительная приписанная расширенная неопределенность результата измерений по настоящей методике, определяемая по таблице 1, для массовой концентрации i-го компонента, равной его массовой концентрации в градуировочной газовой смеси, %.

Проверку приемлемости градуировки лабораторного хроматографа проводит оператор, или она должна выполняться автоматически в соответствии с ПО.

Проверку приемлемости градуировки потокового хроматографа следует проводить автоматически ПО хроматографа.

Если по результатам трех измерений не получен результат, удовлетворяющий требованиям норматива на размах, проводят дополнительное измерение и вычисляют размах значений градуировочного коэффициента по результатам трех последовательно полученных значений.

Если в серии из шести измерений для лабораторного или потокового хроматографа не получено удовлетворяющее нормативам значение градуировочного коэффициента, измерения прекращают, выясняют причину нестабильности показаний хроматографа и предпринимают мероприятия по ее устранению.

За результат определения градуировочного коэффициента принимают среднее арифметическое значение $\overline{K}_{i_{град}}$ трех последовательно полученных значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости, вычисленное по формуле (6).

10.5.3 Градуировка хроматографа с детекторами с нелинейной градуировочной характеристикой

10.5.3.1 При использовании детекторов с нелинейной градуировочной характеристикой, например ПФД, ППФД, градуировку хроматографа проводят по двум точкам, соответствующим 20 % (C_1) и 80 % (C_2) от верхнего предела рабочего диапазона измерений.

Выходной сигнал для этих детекторов и массовая концентрация каждого i-го серосодержащего компонента связаны уравнением

$$A = \varepsilon \cdot C^{\eta}, \quad (8)$$

где ε и η — коэффициенты, вычисляемые по следующим формулам:

$$\varepsilon = \frac{A_2}{C_2^{\eta}}; \quad (9)$$

$$\eta = \frac{\lg\frac{A_1}{A_2}}{\lg\frac{C_1}{C_2}}, \quad (10)$$

где A_1 и A_2 — значения сигнала детектора от i-го компонента в градуировочных газовых смесях C_1 и C_2, выраженные в единицах счета.

Поочередно на вход хроматографа подают газовые смеси с массовой концентрацией C_1 и C_2. Каждую смесь вводят не менее трех раз ($n_l = 3$).

При проведении измерений значения сигналов детектора A_1 и A_2 должны быть откорректированы в соответствии с 10.5.2.2.

10.5.3.2 Для проверки приемлемости полученных значений выходных сигналов A_1 и A_2 вычисляют значения относительного размаха R_{A_1} и R_{A_2} по формуле

$$R_A = \frac{(A_{max} - A_{min})}{\overline{A}} \cdot 100, \quad (11)$$

где A_{max}, A_{min} и $\overline{A}$ — максимальное, минимальное и среднее арифметическое значения выходных сигналов, в единицах счета.

Полученные значения R_A, в процентах, не должны превышать пределов допускаемых значений R'_A, в процентах, вычисляемых для каждого *i*-го серосодержащего компонента по формулам, приведенным в таблице 2.

Таблица 2 В процентах

Выходной сигнал	R'_A
A_1	$R'_{A_1} = 0{,}80 \cdot U_0(C_i)$
A_2	$R'_{A_2} = 0{,}65 \cdot U_0(C_i)$
Примечание — $U_0(C_i)$ относительная приписанная расширенная неопределенность результата измерений по настоящей методике, определяемая по таблице 1, для массовой концентрации *i*-го компонента, равной его массовой концентрации в градуировочной газовой смеси, %.	

Проверку приемлемости градуировки лабораторного хроматографа следует проводить вручную оператором или выполнять автоматически в соответствии с ПО.

Проверку приемлемости градуировки потокового хроматографа следует проводить автоматически в соответствии с ПО хроматографа.

10.5.3.3 Если по результатам трех измерений не получен результат, удовлетворяющий требованиям норматива на размах, проводят дополнительное измерение и рассчитывают размах выходных сигналов по результатам трех последовательно полученных значений.

Если в серии из шести измерений для лабораторного или потокового хроматографа не получены удовлетворяющие нормативам значения выходных сигналов, измерения прекращают, выясняют причину нестабильности показаний хроматографа и предпринимают мероприятия по ее устранению.

За результат определения выходных сигналов A_1 и A_2 принимают среднее арифметическое значение трех последовательно полученных значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости (по формулам таблицы 2), вычисленное по формуле

$$\overline{A} = \frac{\sum_{1}^{3} A_i}{3}. \quad (12)$$

По значениям $\lg\overline{A}_1$ и $\lg\overline{A}_2$, а также $\lg C_1$ и $\lg C_2$ вычисляют значения коэффициентов ε по формуле (9) и η по формуле (10).

Примечания

1 Рабочий диапазон измерений на конкретном предприятии устанавливают на основании накопленных статистических данных, и он может быть уже диапазона измерений по данной методике.

2 Для проведения измерений во всем диапазоне измерений массовой концентрации серосодержащих компонентов методики стандарта устанавливают два рабочих поддиапазона, например от 1 до 10 мг/м^3 и от 10 до 50 мг/м^3, с построением градуировочной характеристики для каждого рабочего диапазона измерений.

3 При относительном отличии установленных значений коэффициентов ε и η для обоих рабочих поддиапазонов не более 10 % допускается использование для всего диапазона измерений настоящей методики одной градуировочной характеристики, для построения которой применяют стандартные образцы с массовой концентрацией серосодержащих компонентов 2 мг/м^3 и 40 мг/м^3. Экстраполяция градуировочной характеристики в область значений массовой концентрации менее 2 мг/м^3 допускается не более чем на 50 %.

10.5.3.4 Рекомендуется контролировать стабильность значений градуировочных коэффициентов компонентов с применением контрольных карт.

Примечание — При подтверждении стабильности градуировочных коэффициентов компонентов на лабораторном хроматографе метрологической службой предприятия (или лицом, уполномоченным системой менеджмента качества) может быть принято решение об изменении периодичности градуировки хроматографа, при необходимости согласованное с контрагентом, но не реже одного раза в 10 дней.

10.6 Отбор проб

10.6.1 Отбор проб газа для анализа проводят в соответствии с ГОСТ 31370—2008 (разделы 9—11, приложения К и L).

Отбор проб и регазификацию сжиженного ПГ проводят в соответствии с нормативными правовыми актами стран — участников Соглашения[1)].

10.6.2 Отбор проб газа для периодических анализов осуществляют в баллоны методом точечного отбора проб.

При отборе проб ПГ в баллоны запрещается использование компримирующего оборудования, давление газа в баллоне с отобранной пробой контролируют с помощью манометра.

10.6.3 Отбор проб газа при непрерывном анализе потоковыми хроматографами осуществляют с помощью специально оборудованного узла отбора газа и линий подачи газа непосредственно из газопровода к месту установки хроматографа.

10.6.4 Анализ проб следует проводить не позднее, чем через 24 ч после их отбора.

Примечание — Допускается анализ проб, отобранных в баллоны со специальным сульфинертным покрытием, проводить с более длительным сроком хранения. При этом в протоколе анализа должны быть указаны конкретные дата и время отбора пробы и проведения анализа.

11 Порядок выполнения измерений

11.1 Анализ пробы ПГ и градуировка хроматографа должны проводиться при одинаковых условиях.

11.2 Дозирование пробы анализируемого ПГ в потоковый хроматограф осуществляется в автоматическом программируемом режиме.

После переключения линии подачи с градуировочной смеси на анализируемый ПГ проводят продувку по 10.5.1.

11.3 Дозирование пробы анализируемого ПГ в лабораторный хроматограф осуществляют в ручном или автоматическом режиме.

К входу дозирующего устройства лабораторного хроматографа подключают пробоотборник с пробой газа.

Проводят продувку по 10.5.1. После завершения продувки переключают дозирующее устройство для ввода пробы газа в хроматограф.

11.4 После завершения регистрации хроматограммы с помощью встроенного или внешнего блока обработки данных автоматически или вручную осуществляют вычисление значений массовой концентрации серосодержащих компонентов в ПГ.

ПО хроматографа должно обеспечивать вычисление значений массовой концентрации серосодержащих компонентов пробы ПГ с возможностью просмотра архива с выводом данных на монитор компьютера и распечатки данных.

11.5 При режиме непрерывного анализа газа потоковым хроматографом выполнение измерений массовой концентрации компонентов проводят согласно заданному алгоритму работы хроматографа.

11.6 При периодическом анализе состава газа по точечным пробам, отобранным в пробоотборник, проводят три измерения массовой концентрации компонентов в пробе.

11.7 Первичную обработку результатов хроматографических измерений массовой концентрации серосодержащих компонентов в пробе ПГ осуществляют с помощью встроенного или внешнего блока обработки данных или вручную.

11.8 Отчет блока обработки данных должен содержать информацию о массовой концентрации серосодержащих компонентов C_i, мг/м^3.

11.9 Массовая концентрация серосодержащих компонентов C_{il} в пробе ПГ при использовании детектора с линейной градуировочной зависимостью (МСД или ЭХД) вычисляется автоматически с помощью ПО или вручную после завершения анализа по формуле

$$C_{il} = K_{i_{град}} \cdot A_{il}, \quad (13)$$

где C_{il} — массовая концентрация i-го компонента в анализируемой газовой смеси при l-м запуске пробы, мг/м^3;

[1)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р 56021—2014 «Газ горючий природный сжиженный. Топливо для двигателей внутреннего сгорания и энергетических установок. Технические условия».

$K_{i_{град}}$ — значение градуировочного коэффициента конкретного компонента, мг/м^3·единица счета;

A_{il} — значение сигнала детектора для *i*-го компонента в анализируемой пробе ПГ при *l*-м запуске пробы, выраженное в единицах счета и откорректированное в соответствии с 10.5.2.2.

11.10 Массовая концентрация серосодержащих компонентов C_{il} в пробе ПГ при использовании детектора с нелинейной градуировочной зависимостью (ПФД или ППФД) вычисляется автоматически с помощью ПО после завершения анализа или вручную по следующим формулам:

$$\lg C_{il} = \frac{\lg A_{il} - \lg \varepsilon_{il}}{\eta_{il}}; \quad (14)$$

$$C_{il} = 10^{\lg C_{il}}, \quad (15)$$

где ε_{il} и η_{il} — коэффициенты, определяемые по формулам (9) и (10) для каждого *i*-го компонента при *l*-м запуске.

11.11 Вычисляют среднее арифметическое значение массовой концентрации $\overline{C}_i$ трех полученных результатов измерений по формуле

$$\overline{C}_i = \frac{\sum_{1}^{3} C_{il}}{3}. \quad (16)$$

11.12 Проверяют приемлемость полученных результатов измерений. Проверку приемлемости трех последовательных измерений проводят по значению относительного размаха R_{C_i} по формуле

$$R_{C_i} = \frac{\left(C_{i\max} - C_{i\min}\right)}{\overline{C}_i} \cdot 100, \quad (17)$$

где $C_{i\max}$, $C_{i\min}$ и $\overline{C}_i$ — максимальное, минимальное и среднее арифметическое значения массовой концентрации компонента, полученные при трех измерениях, мг/м^3.

Результаты считают приемлемыми, если R_{C_i} не превышает допускаемых значений, указанных в таблице 3.

Таблица 3 — Пределы допускаемого относительного размаха результатов измерений массовой концентрации серосодержащих компонентов ПГ в диапазонах измерений

Диапазон массовой концентрации, мг/м^3	R_{C_i}, %, при l = 3
От 1,0 до 10 включ.	$U_0(C)$
Св. 10 до 50 включ.	$0{,}8 \cdot U_0(C)$

При несоответствии полученных результатов измерений массовой концентрации требованиям приемлемости проводят еще одно измерение. Проверку приемлемости полученных результатов измерений проводят по результатам трех последовательно проведенных измерений.

В случае, если при проведении шести измерений не получены удовлетворительные результаты, измерения прекращают. Пробу признают нестабильной и бракуют.

12 Обработка и оформление результатов измерений

12.1 За результат измерения массовой концентрации серосодержащих компонентов принимают значения:

- при непрерывном контроле (потоковые хроматографы) — полученное в данный момент единичное значение или среднее арифметическое значение, вычисленное из всех полученных единичных значений за определенный промежуток времени;
- при периодическом контроле (лабораторные хроматографы) — среднее арифметическое значение трех последовательно полученных результатов, удовлетворяющих требованиям 11.12.

12.2 Результат измерения массовой концентрации *i*-го компонента в анализируемой пробе газа записывают в виде $[C_i \pm U(C_i)$.

Значение абсолютной расширенной неопределенности результата измерения массовой концентрации $U(C_i)$ серосодержащего i-го компонента пробы газа, мг/м^3, вычисляют по формуле

$$U(C_i) = \frac{U_0(C_i) \cdot C_i}{100}, \quad (18)$$

где $U_0(C_i)$ — относительная расширенная неопределенность измерения массовой концентрации, определенная по таблице 1, для измеренного значения концентрации i-го компонента, %.

Перевод значения массовой концентрации, выраженной в мг/м^3, в значение, выраженное в г/м^3, проводят делением на 1000.

12.3 Результат измерения массовой концентрации компонента округляют в соответствии с числовым разрядом значащей цифры расширенной неопределенности.

Округление проводят следующим образом.

Сначала проводят округление вычисленного значения абсолютной расширенной неопределенности $U(\overline{C}_i)$, при этом сохраняют:

- две цифры, если первая значащая цифра равна 1 или 2;
- одну цифру, если первая значащая цифра равна 3 и более, при округлении увеличивают значащую цифру на единицу, если последующая цифра более или равна 5, и не изменяют ее, если последующая цифра менее 5.

Затем проводят округление результата. Результат измерения должен оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение его абсолютной неопределенности $U(\overline{C}_i)$.

Если фактическое значение массовой концентрации i-го компонента в анализируемой пробе газа выше 50 мг/м^3, то результат измерений записывают как «более 50 мг/м^3».

Если фактическое значение массовой концентрации i-го компонента в анализируемой пробе газа ниже 1,0 мг/м^3, то результат измерений записывают как «менее 1,0 мг/м^3». При этом, если высота хроматографического пика компонента не превышает 3-кратного значения уровня шума, результат измерений массовой концентрации этого компонента допускается представлять как «менее 1,0 мг/м^3» или как «отсутствие».

12.4 Полученные результаты оформляют в соответствии с формой, принятой системой менеджмента качества предприятия.

Рекомендуется в протоколе приводить информацию об источнике данных о массовой концентрации неопределяемых серосодержащих компонентов.

13 Вычисление массовой концентрации меркаптановой серы и общей серы

13.1 Вычисление массовой концентрации меркаптановой серы

13.1.1 Вычисление массовой концентрации меркаптановой серы проводят по результатам измерения массовой концентрации тиолов (меркаптанов). Вычисления содержания меркаптановой серы проводят вручную или с применением ПО. При вычислении должны быть учтены все тиолы, подлежащие определению на конкретном узле измерений и массовая концентрация которых составляет не менее 1 мг/м^3.

13.1.2 Массовую концентрацию серы для каждого i-го тиола $C_{S_{(RSH)_i}}$, мг/м^3, вычисляют по формуле

$$C_{S_{(RSH)_i}} = \frac{C_{(RSH)_i} \cdot 32{,}065}{M_{(RSH)_i}}, \quad (19)$$

где $C_{(RSH)_i}$ — массовая концентрация i-го тиола в ПГ, мг/м^3;

32,065 — молярная масса серы, г/моль;

$M_{(RSH)_i}$ — молярная масса i-го тиола, указанная в таблице 4, г/моль.

Таблица 4 — Значения молярной массы серосодержащих компонентов

Наименование компонента	Формула компонента	Молярная масса, г/моль
Сероводород	H_2S	34,081
Метантиол	CH_3SH	48,107

Окончание таблицы 4

Наименование компонента	Формула компонента	Молярная масса, г/моль
Этантиол	C_2H_5SH	62,134
1-пропантиол	C_3H_7SH	76,161
2-пропантиол	*i*-C_3H_7SH	76,161
1-бутантиол	C_4H_9SH	90,187
2-метил-2-пропантиол	*tert*-C_4H_9SH	90,187
2-метил-1-пропантиол	*i*-C_4H_9SH	90,187
2-бутантиол	*sec*-C_4H_9SH	90,187
Карбонилсульфид	COS	60,075

13.1.3 Массовую концентрацию меркаптановой серы $C_{\Sigma S_{RSH}}$ в ПГ вычисляют по формуле

$$C_{\Sigma S_{RSH}} = \sum_{i}^{n} C_{S_{(RSH)_i}}, \quad (20)$$

где $C_{S_{(RSH)i}}$ — вычисленные по формуле (19) значения массовой концентрации серы в тиолах, мг/м^3;

n — число тиолов с массовой концентрацией не менее 1 мг/м^3 в анализируемой пробе ПГ.

13.1.4 Расширенную неопределенность массовой концентрации меркаптановой серы $U(C_{\Sigma S_{RSH}})$, мг/м^3, вычисляют по формуле

$$U\left(C_{\Sigma S_{RSH}}\right) = 32{,}065 \cdot \sqrt{\sum_{n}\left[\frac{U\left(C_{(RSH)_i}\right)}{M_{(RSH)_i}}\right]^2}, \quad (21)$$

где $U(C_{(RSH)i})$ — абсолютная расширенная неопределенность измеренного значения массовой концентрации i-го тиола, вычисленная по формуле (18), мг/м^3.

Примечание — В случае, если массовая концентрация i-го тиола менее нижней границы диапазона измерений, указанной в таблице 1, вычисленное по уравнению градуировочной характеристики значение массовой концентрации считают недостоверным и для него не проводят оценку неопределенности. Этот компонент не учитывают при вычислении массовой концентрации меркаптановой серы.

13.1.5 Результат измерения массовой концентрации меркаптановой серы записывают в виде $[C_{\Sigma S_{RSH}} \pm U(C_{\Sigma S_{RSH}})]$, $U(C_{\Sigma S_{RSH}})$ — расширенная неопределенность массовой концентрации меркаптановой серы, вычисленная по формуле (21), мг/м^3.

Если в анализируемой пробе газа измеренные значения массовой концентрации каждого из восьми тиолов, указанных в таблице 4, менее 1,0 мг/м^3, то за результат вычислений массовой концентрации меркаптановой серы принимают нижнюю границу диапазона массовой концентрации меркаптановой серы $(C_{S_{RSH}})_{min}$, мг/м^3, и записывают как «менее $(C_{S_{RSH}})_{min}$, мг/м^3».

Нижнюю границу диапазона определения массовой концентрации меркаптановой серы вычисляют по формуле

$$\left(C_{S_{RSH}}\right)_{min} = 32{,}065 \cdot \sum_{1}^{8} \frac{\left(C_{S_{(RSH)_i}}\right)_{min}}{M_i}, \quad (22)$$

где $(C_{S_{(RSH)i}})_{min}$ — нижняя граница диапазона определения массовой концентрации тиола, принимаемая равной 1 мг/м^3, если высота соответствующего хроматографического пика превышает 3-кратное значение уровня шума, и принимаемая равной нулю, если высота пика не превышает 3-кратного значения уровня шума.

При этом, если высоты хроматографических пиков каждого из тиолов не превышают 3-кратного значения уровня шума, результат вычислений массовой концентрации меркаптановой серы допускается представлять как «менее 1,0 мг/м^3» или как «отсутствие».

Округление результата определения массовой концентрации меркаптановой серы в анализируемой пробе газа проводят аналогично 12.3.

13.2 Вычисление массовой концентрации общей серы[1)]

13.2.1 Вычисление содержания общей серы проводят по результатам измерения массовой концентрации тиолов (меркаптанов), сероводорода и карбонилсульфида.

Вычисления содержания общей серы проводят вручную или с применением ПО. При вычислении должны быть учтены все серосодержащие компоненты, подлежащие определению на конкретном узле измерений и массовая концентрация которых составляет не менее 1 мг/м^3.

13.2.2 Массовую концентрацию серы в сероводороде и карбонилсульфиде вычисляют по формулам:

$$C_{S_{H_2S}} = \frac{C_{H_2S} \cdot 32{,}065}{M_{H_2S}}; \quad (23)$$

$$C_{S_{COS}} = \frac{C_{COS} \cdot 32{,}065}{M_{COS}}. \quad (24)$$

Массовую концентрацию общей серы $C_{\Sigma S}$ вычисляют по формуле

$$C_{\Sigma S} = C_{\Sigma S_{RSH}} + C_{S_{H_2S}} + C_{S_{COS}}. \quad (25)$$

13.2.3 Расширенную неопределенность массовой концентрации общей серы $U(C_{\Sigma S})$, мг/м^3, вычисляют по формуле

$$U\left(C_{\Sigma S}\right) = 32{,}065 \cdot \sqrt{\sum_n \left[\frac{U\left(C_{(RSH)_i}\right)}{M_{(RSH)_i}}\right]^2 + \left[\frac{U\left(C_{(H_2S)_i}\right)}{M_{(H_2S)_i}}\right]^2 + \left[\frac{U\left(C_{(COS)_i}\right)}{M_{(COS)_i}}\right]^2}, \quad (26)$$

где $U(C_{(RSH)_i})$, $U(C_{(H_2S)_i})$ и $U(C_{(COS)_i})$ — расширенная неопределенность измеренных значений массовой концентрации тиолов, сероводорода и карбонилсульфида, вычисленных по формуле (18), мг/м^3, соответственно.

Примечание — В случае, если массовая концентрация серосодержащего компонента менее нижней границы диапазона измерений, указанной в таблице 1, вычисленное по уравнению градуировочной характеристики значение массовой концентрации считают недостоверным и для него не проводят оценку неопределенности. Этот компонент не учитывают при вычислении массовой концентрации общей серы.

13.2.4 Результат измерения массовой концентрации общей серы записывают в виде [$C_{\Sigma S} \pm U(C_{\Sigma S})$], $U(C_{\Sigma S})$ — расширенная неопределенность массовой концентрации общей серы, вычисленная по формуле (26), мг/м^3.

Если в анализируемой пробе газа фактические значения массовой концентрации каждого из компонентов, указанных в таблице 4, ниже 1,0 мг/м^3, то за результат вычислений массовой концентрации общей серы принимают нижнюю границу диапазона определения массовой концентрации общей серы и записывают как «менее $(C_{\Sigma S})_{min}$, мг/м^3».

Нижнюю границу диапазона определения массовой концентрации общей серы $(C_{\Sigma S})_{min}$ вычисляют по формуле

$$\left(C_{\Sigma S}\right)_{min} = \left(C_{S_{RSH}}\right)_{min} + 32{,}065 \cdot \left(\frac{\left(C_{H_2S}\right)_{min}}{M_{H_2S}} + \frac{\left(C_{COS}\right)_{min}}{M_{COS}}\right), \quad (27)$$

где $(C_{S_{RSH}})_{min}$ — нижняя граница диапазона определения массовой концентрации меркаптановой серы, вычисленная по формуле (22), мг/м^3;

$(C_{H_2S})_{min}$ и $(C_{COS})_{min}$ — нижние границы диапазонов определения сероводорода и карбонилсульфида, принимаемые равными 1 мг/м^3, если высота соответствующего хроматографического пика превышает 3-кратное значение уровня шума, и принимаемые равными нулю, если высота пика не превышает 3-кратного значения уровня шума.

[1)] Общая сера — это суммарное значение массовой концентрации элементной серы, вычисленное на основании результатов измерений массовой концентрации сероводорода, карбонилсульфида и тиолов C_1—C_4 с использованием настоящей МИ.

При этом, если высоты хроматографических пиков каждого компонента, указанного в таблице 4, не превышают 3-кратного значения уровня шума, результат вычислений массовой концентрации общей серы допускается представлять как «менее 1,0 мг/м^3» или как «отсутствие».

Округление результата определения массовой концентрации общей серы в анализируемой пробе газа проводят аналогично 12.3.

14 Контроль точности результатов измерений

14.1 Постоянный контроль точности включает в себя:

- проверку приемлемости результатов градуировки по 10.5.2 и по 10.5.3 в день проведения измерений;
- проверку приемлемости результата измерений массовой концентрации компонента в пробе газа по 11.12.

Целесообразно следить за характером изменений среднего значения градуировочного коэффициента или значений выходных сигналов детектора для каждого компонента при последующих градуировках. Настораживающими признаками являются:

- постоянное возрастание или убывание;
- отличие текущего значения более чем на 30 % от значения, установленного при первичной градуировке.

Примечание — Рекомендуется осуществлять контроль стабильности значений градуировочных коэффициентов с использованием контрольных карт[1)] в соответствии с ГОСТ 31371.1—2020 (раздел 7 и приложение Н).

14.2 Контроль точности результатов измерений в лаборатории осуществляют по 14.3 или в соответствии с рекомендациями [1].

14.3 При оперативном контроле точности результата измерений массовой концентрации серосодержащих компонентов проводят анализ контрольного образца (ГСО) с массовой концентрацией определяемых компонентов в рабочем диапазоне по настоящей методике. В качестве контрольного образца следует использовать стандартный образец утвержденного типа (СО, ГСО) с метрологическими характеристиками, обеспечивающими запас по точности не менее двух.

Вычисляют относительное отклонение измеренного значения массовой концентрации компонента в контрольном образце от паспортного значения. Полученное отклонение не должно превышать значения относительной расширенной неопределенности измерений массовой концентрации компонента, определяемого по таблице 1.

---

1) В Российской Федерации действуют ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений» и ГОСТ Р ИСО 7870-2—2015 «Статистические методы. Контрольные карты. Часть 2. Контрольные карты Шухарта».

Приложение А
(справочное)

Типы детекторов, используемых при анализе серосодержащих компонентов

А.1 Атомно-эмиссионный детектор (АЭД)

Выходящие из газового хроматографа вещества входят в кювету, где индуцируется плазма и поддерживается с помощью различных форм энергии (обычно с помощью микроволновой индукции). Фотоны, испускаемые возбужденными атомами, идентифицируются по длинам волн и могут быть количественно определены. Этот детектор имеет разную чувствительность к разным атомам.

А.2 Электрохимический детектор (ЭХД)

Выходящие из газового хроматографа серосодержащие вещества вступают в реакцию на поверхности электролита. Эта реакция создает поток электронов (редокс-реакция). Индуцируемый ток измеряется электродами. Этот детектор является мультиспецифичным для различных соединений в зависимости от выбранного электролита.

А.3 Электронозахватный детектор (ЭЗД)

Электронозахватный детектор содержит радиоактивный источник, применяемый для создания потока электронов. Этот поток измеряется с помощью электродов. Когда выходящие из газового хроматографа вещества проходят через детектор, некоторое количество электронов может реагировать с ними, что таким образом изменяет измеряемый ток (режим напряжения постоянного тока). Специфичность зависит от различий сродства соединений к электрону. В таком случае отклик сильно зависит от соединения.

А.4 Пламенно-фотометрический детектор (ПФД)

Выходящие из газового хроматографа вещества сгорают в пламени горелки со специфичными соотношениями H_2/воздух. При таком сгорании содержащие серу углеводороды будут создавать флуоресцирующие частицы (которые можно сравнить с возбужденной молекулой). При релаксации этих частиц испускаются специфичные фотоны. Они отделяются с помощью оптического фильтра и измеряются с помощью фотоумножителя. Существует много вариантов (однопламенная, двухпламенная, линеаризованный отклик, пульсирующий режим). Этот детектор специфичен. Имеется много известных помех (тушение сигнала) от углеводородов, отклик нелинеен.

А.5 Пульсирующий пламенно-фотометрический детектор (ППФД)

Подобно ПФД в этом детекторе используется пламя, но он может обеспечить лучшую чувствительность и селективность по сере. Два разных сжигаемых газовых потока входят снизу камеры сгорания через узкие газовые линии (в отличие от ПФД, который имеет только одну линию). Функция второго входящего потока газа состоит в том, что он помогает заполнить внешний объем камеры сгорания, в то время как определяемое вещество и первичный поток горящего газа входят в эту камеру. Этот второй поток также помогает оптимизировать яркость эмиссии определяемого вещества в процессе сгорания. На верху ППФД имеется запальная нить, которая постоянно находится в состоянии красного каления. Когда газы, входящие в камеру сгорания, включающие определяемые вещества, выходящие из ГХ колонки, достигают горючей смеси, они поджигаются запалом, и пламя распространяется обратно вниз в камеру сгорания.

Принцип измерения массовой концентрации серосодержащих соединений основан на количественном определении частиц серы в возбужденном состоянии (S_2^*), образующихся при сгорании соединений серы в обогащенном водородом пламени [уравнения (А.1)—(А.2)]. Свет, испускаемый этими частицами, детектируется фотоэлектронным умножителем [уравнение (А.3)].

$$RS + O_2 \rightarrow nCO_2 + SO_2; \quad (A.1)$$

$$2SO_2 + 4H_2 \rightarrow 4H_2O + S_2^*; \quad (A.2)$$

$$S_2^* \rightarrow S_2 + h\nu. \quad (A.3)$$

А.6 Детектор электролитической проводимости Холла (ДЭЛП или ДЭЛПХ)

Вещества, выходящие их газового хроматографа, смешиваются с реакционным газом в реакционной трубке. Образующиеся продукты затем смешиваются с деионизированным растворителем, в котором измеряется проводимость. Это мультиспецифичный детектор (галогены, сера, азотсодержащие соединения) в зависимости от выбранного абсорбирующего растворителя.

А.7 Масс-селективный детектор (МСД)

Вещества, выходящие из хроматографа, бомбардируются электронами, которые вызывают разрыв связей и ионизацию молекулы. Затем ионы ускоряются и направляются в магнитное поле. Радиус их пути является функцией их массы. Множество теорий описывают ионизацию молекул. Соотношения ионов, образуемых разными молекулами, различаются. Детектирование специфично по массе.

А.8 Фотоионизационный детектор (ФИД)

Вещества, выходящие из хроматографа, возбуждаются фотонами и ионизуются. Образовавшиеся заряженные частицы измеряются между двумя электродами. Этот детектор мультиспецифичен для различных соединений в зависимости от выбранной для возбуждения лампы и потенциалов ионизации соединений.

А.9 Термоионизационный детектор (ТИД)

По принципу действия является аналогичным детектору ФИД, но ионизация вызывается высокими температурами.

А.10 Хемилюминесцентный детектор серы (ХДС)

Вещества, выходящие из колонки, смешиваются с реакционными соединениями и образуют возбужденные частицы, которые релаксируют с эмиссией фотонов. Обычные хемилюминесцентные детекторы серы используют озон под уменьшенным давлением. Этот детектор специфичен.

А.11 Детектор теплопроводности (ДТП)

Вещества, выходящие из газового хроматографа, проходят через ячейку с нагретой нитью. Другая ячейка, промываемая сравнительным газом, имеет вторую нить. Эти две нити являются частью моста Уитстона. Если выходящий из колонки газ содержит продукты с отличающейся от сравнительного газа теплопроводностью, то в мосте индуцируется ток. Этот сигнал измеряется. Детектор не специфичен.

Приложение Б
(обязательное)

Требования к метрологическим характеристикам средств градуировки хроматографов

Б.1 Требования к метрологическим характеристикам стандартных образцов газовых смесей в баллонах под давлением приведены в таблице Б.1.

Таблица Б.1

Наименование определяемого компонента	Номинальное значение массовой концентрации определяемого компонента, мг/м^3	Номинальное значение молярной доли определяемого компонента, %	Относительная расширенная неопределенность при k = 2, %
Сероводород (H_2S)	От 1,0 до1,4 включ.	$7{,}0 \cdot 10^{-5}$—$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	5
	Св.1,4 до 14 включ.	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$—$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	4
	Св. 14 до 50 включ.	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$—$3{,}5 \cdot 10^{-3}$	2,5
Метантиол (CH_3SH)	От 1,0 до 2,0 включ.	$5{,}0 \cdot 10^{-5}$—$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	10
	Св. 2,0 до 20 включ.	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$—$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	4
	Св. 20 до 50 включ.	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$—$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	2,5
Этантиол (C_2H_5SH)	От 1,0 до 1,3 включ.	$3{,}9 \cdot 10^{-5}$—$5{,}0 \cdot 10^{-5}$	10
	Св.1,3 до 2,6 включ.	$5{,}0 \cdot 10^{-5}$—$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	5
	Св. 2,6 до 26 включ.	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$—$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	4
	Св. 26 до 50 включ.	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$—$1{,}9 \cdot 10^{-3}$	2,5
1-пропантиол (C_3H_7SH) 2-пропантиол (i-C_3H_7SH)	От 1,0 до 1,6 включ.	$3{,}2 \cdot 10^{-5}$—$5{,}0 \cdot 10^{-5}$	10
	Св.1,6 до 3,2 включ.	$5{,}0 \cdot 10^{-5}$—$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	5
	Св. 3,2 до 32 включ.	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$—$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	4
	Св. 32 до 50 включ.	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$—$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	2,5
1-бутантиол (C_4H_9SH) 2-метил-2-пропантиол (*tert*-C_4H_9SH) 2-метил-1-пропантиол (i-C_4H_9SH) 2-бутантиол (*sec*-C_4H_9SH)	От 1,0 до 1,9 включ.	$2{,}7 \cdot 10^{-5}$—$5{,}0 \cdot 10^{-5}$	10
	Св.1,9 до 3,8 включ.	$5{,}0 \cdot 10^{-5}$—$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	5
	Св. 3,8 до 38 включ.	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$—$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	4
	Св. 38 до 50 включ.	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$—$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	2,5
Карбонилсульфид (COS)	От 1,0 до 1,25 включ.	$4{,}0 \cdot 10^{-5}$—$5{,}0 \cdot 10^{-5}$	10
	Св.1,25 до 2,5 включ.	$5{,}0 \cdot 10^{-5}$—$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	5
	Св. 2,5 до 25 включ.	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$—$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	4
	Св. 25 до 50 включ.	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$—$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	2,5

Примечания

1 В качестве матрицы допускается использовать имитатор ПГ, метан, азот или гелий.

2 Пересчет значений массовой концентрации серосодержащих компонентов в значения молярной доли проводят в соответствии с приложением Д.

3 Перечень подлежащих определению компонентов устанавливают для каждого узла измерений на основании имеющихся статистических данных или предварительного расширенного анализа. В случае если измерения массовой концентрации компонента(ов) не проводят, то допускается не включать его(их) в состав градуировочной смеси.

Б.2 Пределы допускаемой относительной погрешности генератора в комплекте с источниками микропотоков — рабочими эталонами 1-го разряда в диапазоне массовой концентрации серосодержащих компонентов от 1,0 до 50 мг/м^3 не должны превышать 7 %.

Приложение В
(справочное)

Перечень рекомендуемых вспомогательных средств измерений и оборудования

Таблица В.1

Назначение вспомогательного оборудования	Наименование и тип вспомогательного оборудования
СИ для контроля параметров окружающей среды	Термогигрометры с функцией определения атмосферного давления, например «ИВА-6А-Д», «ИВА-6Н-Д», «ИВА-6А-КП-Д», «ИВА-6Н-КП-Д»; термогигрометры для измерения влажности и температуры, например «ИВТМ-7»; барометры, например БАММ-1, М 98, МД-49.2; измеритель температуры, влажности, давления, например Метеоскоп-М
СИ для контроля температуры окружающей среды и атмосферного давления, используемые для приведения объема пробы к стандартным условиям	Термометр ртутный стеклянный класса II по ГОСТ 28498; барометр-анероид контрольный М 67[1)]
Средства подачи градуировочного и анализируемого газов в хроматограф	Вентиль точной регулировки расхода газа (натекатель) ВТР-1[2)] или Н-12[3)]; регулятор давления с продувочным вентилем, редуктор баллонный РДБ[4)]
Средства контроля расхода градуировочного и анализируемого газов при подаче в хроматограф	Ротаметр измерения расхода газа РМ-А-0.063 ГУЗ по ГОСТ 13045
Фильтр для удаления механических примесей	Фильтр типа V73A-D-3M-7-3 фирмы DK-LOK для улавливания твердых частиц размером более 7 мкм. Фильтр BECKMAN 239968

1) В Российской Федерации действуют ТУ 25-04-1797—75 «Барометр-анероид контрольный М67».

2) В Российской Федерации действуют ЛНПК4.463.000 ТУ «Вентили точной регулировки ВТР-1».

3) В Российской Федерации действуют ТУ 3742-004-533-73-468—2006 «Натекатель Н-12».

4) В Российской Федерации действуют ТУ 4218-023-12908609—2013 «Регуляторы давления баллонные».

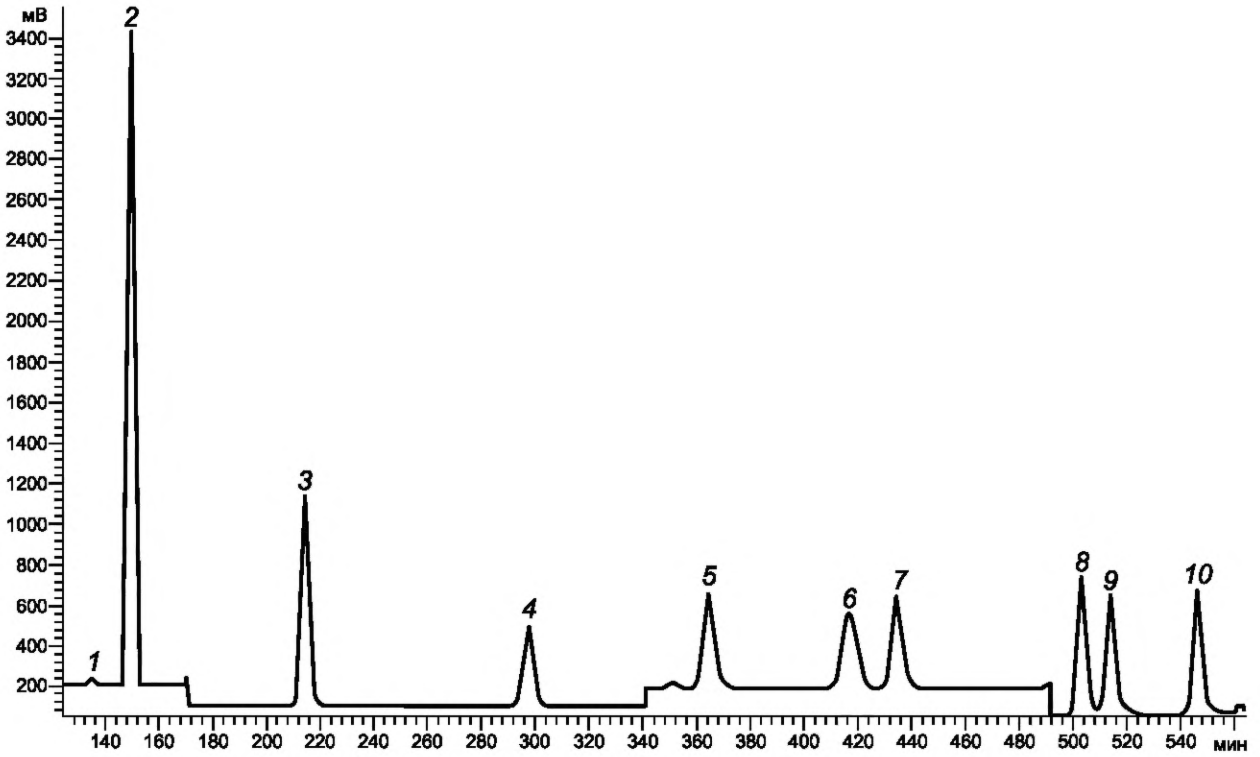
Приложение Г
(справочное)

Примеры задания условий работы хроматографа при проведении анализа серосодержащих компонентов природного газа

Г.1 Пример задания условий для измерения массовой концентрации сернистых компонентов с использованием аппаратно-программного хроматографического комплекса (АПХК) с МСД:

- хроматографическая колонка капиллярная:	
- тип	DB-1;
- внутренний диаметр	0,32 мм;
- длина	30 м;
- неподвижная фаза:	
- жидкая фаза	Диметилполисилоксан (100 %);
- толщина пленки	5 мкм;
- температурный режим термостата колонок:	программирование;
- начальная температура	40 °С;
- скорость подъема температуры	15 °С/мин;
- время подъема температуры	4 мин;
- скорость подъема температуры	60 °С/мин;
- конечная температура	160 °С;
- время выдержки при конечной температуре	не более 8 мин;
- кран-дозатор:	
- объем петли-дозатора	0,25 $см^3$;
- температура	100 °С;
- инжектор:	
- температура делителя потока	100 °С;
- деление потока	50:1;
- газ-носитель:	
- наименование	гелий газообразный (не менее 99,995 %);
- программирование расхода:	
- начальный расход:	1,5 $см^3$/мин;
- время выдержки	5,6 мин;
- скорость увеличения расхода	1 $см^3$/мин;
- конечный расход	2,5 $см^3$/мин;
- время выдержки при конечном расходе	не более 8 мин;
- детектор:	
- тип	масс-селективный;
- температура интерфейса	230 °С;
- температура анализатора	150 °С;
- время анализа	не более 8 мин.

Типичная хроматограмма при указанных условиях приведена на рисунке Г.1.



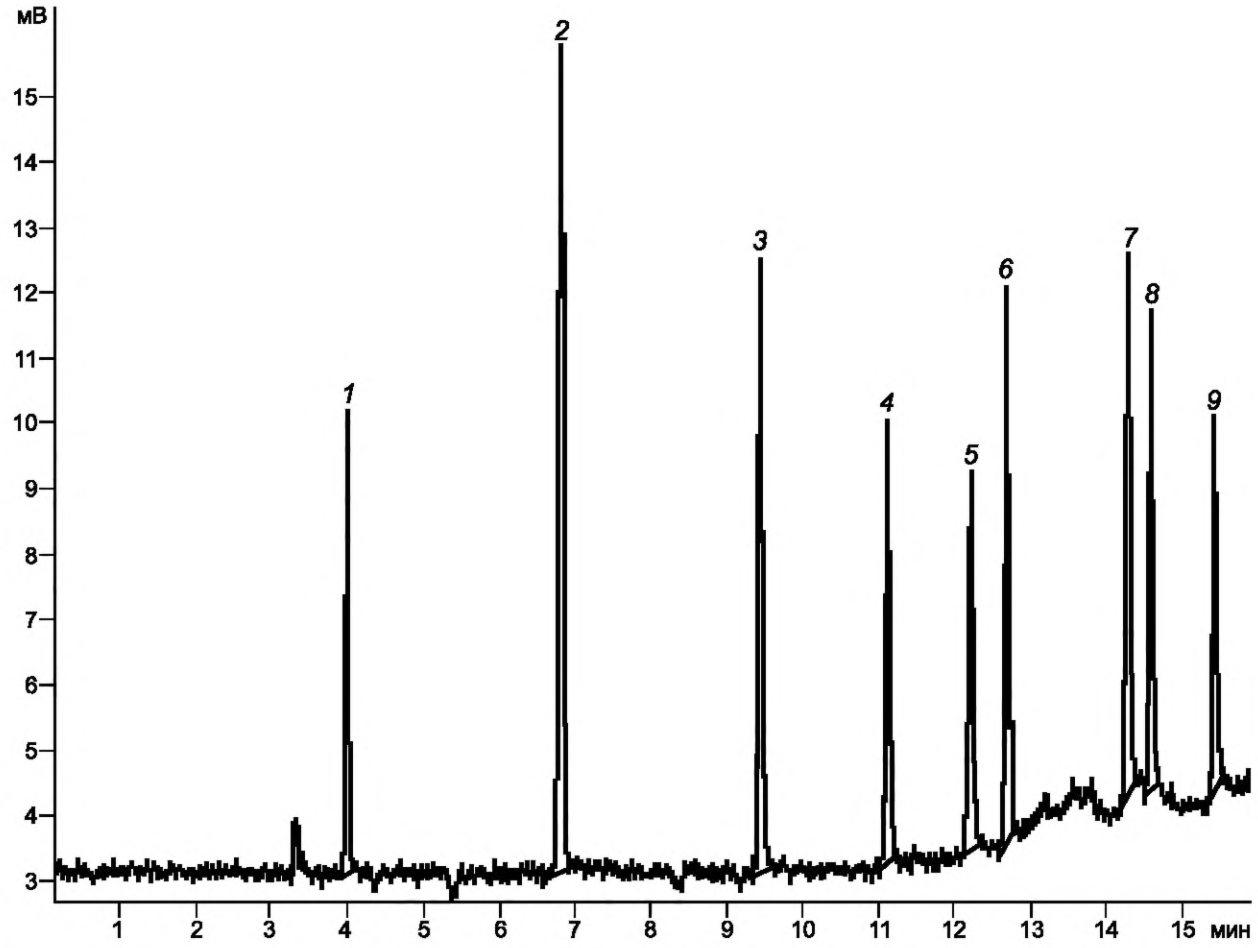
1 — сероводород (1,4 мг/м^3); *2* — карбонилсульфид 2,7 мг/м^3; *3* — метантиол (2,0 мг/м^3); *4* — этантиол (2,6 мг/м^3); *5* — 2-пропантиол (3,2 мг/м^3); *6* — 2-метил-2-пропантиол (3,7 мг/м^3); *7* — 1-пропантиол (3,2 мг/м^3); *8* — 2-бутантиол (3,9 мг/м^3); *9* — 2-метил-1-пропантиол (3,8 мг/м^3); *10* — 1-бутантиол (3,7 мг/м^3)

Рисунок Г.1 — Хроматограмма серосодержащих компонентов

Г.2 Пример задания условий для измерений массовой концентрации серосодержащих компонентов с использованием детектора ПФД:

- хроматографическая колонка капиллярная:	
материал	кварц;
внутренний диаметр	0,32 мм;
длина	60 м;
- неподвижная фаза:	
тип	ПДМС;
толщина пленки	5 мкм;
- температурный режим термостата колонок:	программирование;
начальная температура термостата колонок	40 °С (5 мин);
скорость подъема температуры	15 °С/мин;
конечная температура термостата колонок	215 °С (8,5 мин);
- рабочая температура детектора	160 °С;
- тип газа-носителя	гелий (не менее 99,99 %);
- расход газа-носителя	20 см^3/мин;
- расход водорода	140 см^3/мин;
- расход воздуха	70 см^3/мин;
- тип детектора	ПФД;
- поддув детектора аргоном	80 см^3/мин;
- объем пробы	1 см^3;
- деление потока на входе в колонку	1:2;
- время анализа	25 мин.

Типичная хроматограмма при указанных условиях приведена на рисунке Г.2.



1 — сероводород; *2* — метантиол; *3* — этантиол; *4* — 2-пропантиол; *5* — 2-метил-2-пропантиол; *6* — 1-пропантиол; *7* — 2-бутантиол; *8* — 2-метил-1-пропантиол; *9* — 1-бутантиол

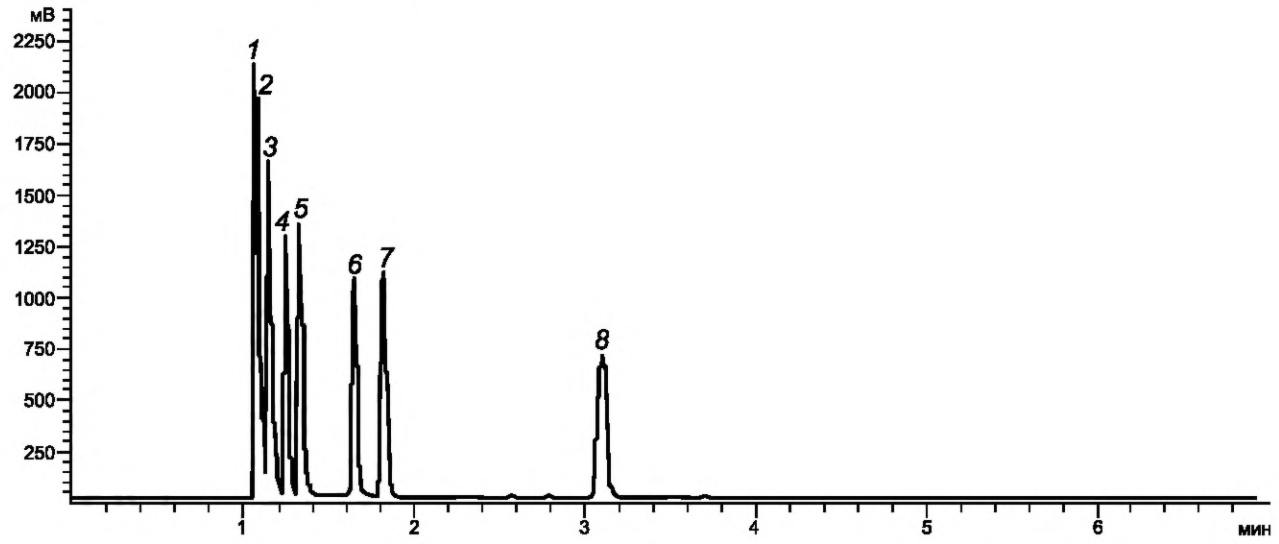
Рисунок Г.2 — Хроматограмма серосодержащих компонентов с массовой концентрацией ~ 2 мг/м^3 в ПГ[1)]

Г.3 Пример задания условий для измерения массовой концентрации серосодержащих компонентов в ПГ с использованием детекторов ПФД и ПИД:

- хроматографическая колонка капиллярная:	
- материал	кварц;
- внутренний диаметр	0,00053 м;
- длина	60 м;
- неподвижная жидкая фаза:	
- жидкая фаза	диметилполисилоксан (100 %);
- толщина слоя фазы	1,5 мкм;
- температурный режим термостата колонок	изотермический;
- рабочая температура термостата колонок	35 °С;
- рабочая температура детектора	160 °С;
- тип газа-носителя	гелий (≥ 99,99 %);
- расход газа-носителя	100 см^3/мин;
- расход водорода	140 см^3/мин;
- расход воздуха	50 см^3/мин;
- тип детектора	ПИД и ПФД;
- объем пробы	1 см^3;
- деление потока на входе в колонку	1:2;
- время анализа	7 мин.

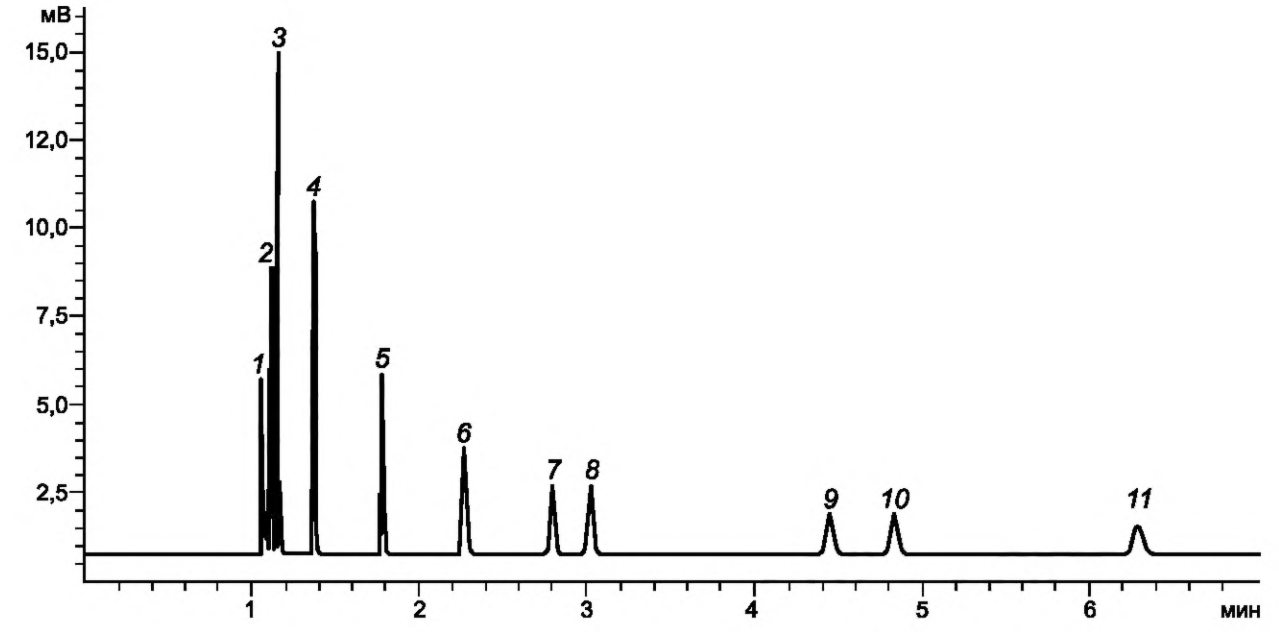
[1)] Молярная доля компонентов ПГ: метан — 98,2 %; этан — 0,99 %; пропан — 0,49 %; *изо*-бутан — 0,098%; *н*-бутан — 0,1 %; *изо*-пентан — 0,049 %; *н*-пентан — 0,049 %; *н*-гексан — 0,024 %.

Типичные хроматограммы, полученные с использованием капиллярной колонки при конкретных условиях проведения анализа, приведены на рисунках Г.3 и Г.4.



1 — метан; *2* — этан; *3* — пропан; *4* — изобутан; *5* — бутан; *6* — изопентан; *7* — пентан; *8*— гексан

Рисунок Г.3 — Хроматограмма компонентов ПГ, детектор ПИД



1 — метан; *2* — сероводород; *3* — карбонилсульфид; *4* — метантиол; *5* — этантиол; *6* — 2-пропантиол; *7* — 2-метил-2-пропантиол; *8* — 1-пропантиол; *9* — 2-бутантиол; *10* — 2-метил-1-пропантиол; *11* — 1-бутантиол

Рисунок Г.4 — Хроматограмма серосодержащих компонентов, детектор ПФД

Приложение Д
(справочное)

Пересчет значения массовой концентрации серосодержащих компонентов в значение молярной доли

Значение молярной доли серосодержащих компонентов (x, млн$^{-1}$) вычисляют делением значения массовой концентрации C, мг/м^3, на коэффициент β, г/дм^3, значения которого для серосодержащих компонентов приведены в таблице Д.1.

Таблица Д.1

Наименование компонента	Формула компонента	β при 20 °С
Сероводород	H_2S	1,42
Метантиол	CH_3SH	2,00
Этантиол	C_2H_5SH	2,58
1-пропантиол	C_3H_7SH	3,17
2-пропантиол	*i*-C_3H_7SH	3,17
1-бутантиол	C_4H_9SH	3,75
2-метил-2-пропантиол	*tert*-C_4H_9SH	3,75
2-метил-1-пропантиол	*i*-C_4H_9SH	3,75
2-бутантиол	*sec*-C_4H_9SH	3,75
Карбонилсульфид	COS	2,50

Библиография

[1] РМГ 76—2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

УДК 662.767:658.562:006.354 МКС 75.060 NEQ

Ключевые слова: природный газ, серосодержащие компоненты, массовая концентрация, газовая хроматография, обработка и оформление результатов измерений, общая и меркаптановая сера

Редактор *Н.В. Таланова*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *Л.С. Лысенко*
Компьютерная верстка *Е.О. Асташина*

Сдано в набор 27.05.2021. Подписано в печать 22.06.2021. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 3,72. Уч.-изд. л. 3,34.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

МКС 75.060

Изменение № 1 ГОСТ 34723—2021 Газ природный. Определение серосодержащих компонентов методом газовой хроматографии

Принято Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 193-П от 30.01.2026)

Зарегистрировано Бюро по стандартам МГС № 18375

За принятие изменения проголосовали национальные органы по стандартизации следующих государств: AM, BY, KG, RU, UZ, TJ [коды альфа-2 по МК (ИСО 3166) 004]

Дату введения в действие настоящего изменения устанавливают указанные национальные органы по стандартизации*

Раздел 2. Исключить ссылку: «ГОСТ 26703 Хроматографы аналитические газовые. Общие технические требования и методы испытаний»;

заменить ссылки: «ГОСТ 30852.19 (МЭК 60079-20:1996) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 20. Данные по горючим газам и парам, относящиеся к эксплуатационному оборудованию» на «ГОСТ 31610.20-1 (ISO/IEC 80079-20-1:2017) Взрывоопасные среды. Часть 20-1. Характеристики веществ для классификации газа и пара. Методы испытаний и данные»;

«ГОСТ 31370—2008 (ИСО 10715:1997)» на «ГОСТ 31370»;

ГОСТ 949. Наименование изложить в новой редакции: «Баллоны стальные бесшовные на рабочее давление не более 30,0 МПа (305,9 кгс/см^2) вместимостью не более 100 л для транспортировки, хранения и использования газов. Технические условия»;

дополнить ссылками:

«ГОСТ 34893—2022 (ISO 10723:2012) Газ природный. Оценка эффективности аналитических систем

ГОСТ 35011 Газ природный сжиженный. Руководство по отбору проб».

Пункт 5.2.1. Первое перечисление. Заменить слова: «, соответствующими ГОСТ 26703 и приложению В;» на «согласно приложению В»;

третье перечисление. Заменить значение: «не более ±0,1 кПа (0,8 мм рт. ст.)» на «не более ±0,2 кПа (1,5 мм рт. ст.)»;

четвертое перечисление изложить в новой редакции: «- индикатор объемного расхода газа или встроенный электронный измеритель расхода газа;»;

шестое перечисление. Заменить ссылку: «ГОСТ 31370—2008, приложение К;» на «ГОСТ 31370;»;

седьмое перечисление. Заменить слова: «проб сжиженного ПГ[1)]» на «сжиженного ПГ по ГОСТ 35011»; сноску [1)] исключить;

девятое перечисление изложить в новой редакции: «- баллон исполнения 1 или 2 для технических газов по ГОСТ 949;».

Пункт 5.2.2. Четвертое перечисление изложить в новой редакции: «- системы стационарные пробоотборные для отбора и регазификации сжиженного ПГ по ГОСТ 35011»; сноску [3)] исключить;

восьмое перечисление изложить в новой редакции: «- баллон исполнения 1 или 2 для технических газов по ГОСТ 949;».

Пункт 5.4 и сноску [4)] исключить.

Пункт 6.3 изложить в новой редакции:

«6.3 В настоящем стандарте рассмотрены процедуры градуировки детекторов с линейной (МСД, ЭХД и ДТП) и нелинейной (ПФД, ППФД) градуировочными характеристиками.

Для других типов детекторов, перечисленных в приложении А, вид градуировочной характеристики следует устанавливать в соответствии с рекомендациями, приведенными в ГОСТ 34893—2022 (подраздел 6.2).

Примечание — Допускается осуществлять установление градуировочной характеристики организацией-изготовителем или организацией, выполнившей поставку хроматографа».

---

* Дата введения в действие на территории Российской Федерации — 2026—04—01 с правом досрочного применения.

Пункт 6.4. Второй абзац. Заменить слова: «(протоколе) анализа аккредитованной лаборатории» на «(протоколе), выданном лабораторией, подтвердившей свою компетентность в проведении данных измерений»; «с учетом подраздела 4.2 ГОСТ 31370—2008» на «с учетом рекомендаций ГОСТ 31370».

Пункт 7.2. Знак сноски «[1)]» и сноску [1)] исключить.

Пункт 7.3. Знак сноски «[2)]» и сноску[2)] исключить.

Пункт 7.4. Заменить ссылку: «по ГОСТ 30852.19» на «по ГОСТ 31610.20-1».

Подпункт 10.5.3.3. Примечание 2. Заменить слова: «диапазона измерений» на «поддиапазона измерений».

Подпункт 10.5.3.4 исключить.

Подраздел 10.5 дополнить пунктом 10.5.4: «10.5.4 Рекомендуется контролировать стабильность значений градуировочных коэффициентов компонентов $\overline{K}_{i\,\text{град}}$, ε и η с применением контрольных карт.

Примечание — При подтверждении стабильности градуировочных коэффициентов компонентов на лабораторном хроматографе метрологической службой предприятия (или лицом, уполномоченным системой менеджмента качества) может быть принято решение об изменении периодичности градуировки хроматографа, при необходимости согласованное с контрагентом, но не реже одного раза в 10 дней».

Пункт 10.6.1. Первый абзац. Заменить ссылку: «с ГОСТ 31370—2008 (разделы 9—11, приложения К и L)» на «с ГОСТ 31370»;

второй абзац изложить в новой редакции: «Отбор проб и регазификацию сжиженного ПГ проводят по ГОСТ 35011»; сноску [1)] исключить.

Пункт 12.1. Первое перечисление. Исключить слова: «или среднее арифметическое значение, вычисленное из всех полученных единичных значений за определенный промежуток времени».

Пункт 12.3. Последний абзац. Заменить значение: «3-кратного» на «5-кратного»;

дополнить абзацем:

«Примеры записи результата измерения массовой концентрации и неопределенности компонента, мг/м^3:

для неокругленного значения (1,25671 ± 0,35332):

правильно: (1,3 ± 0,4);

неправильно: (1,2 ± 0,3); (1,25 ± 0,37); (1,256 ± 0,373);

для неокругленного значения (47,3964 ± 9,726082534):

правильно: (47 ± 10);

неправильно: (47,40 ± 9,73); (47,3 ± 9,7)».

Пункт 13.1.5. Третий абзац. Формулу (22) изложить в новой редакции:

$$\text{«}\left(C_{S_{RSH}}\right)_{min} = 32{,}065 \cdot \sum_{1}^{8} \frac{\left(C_{(RSH)_i}\right)_{min}}{M_i}, \qquad (22)\text{»};$$

экспликация к формуле (22). Заменить значения: «3-кратное» на «5-кратное», «3-кратного» на «5-кратного»;

четвертый абзац. Заменить значение: «3-кратного» на «5-кратного»; исключить слова: «как «менее 1,0 мг/м^3» или»;

последний абзац исключить;

дополнить абзацами:

после первого абзаца: «Округление результата определения массовой концентрации меркаптановой серы в анализируемой пробе газа проводят аналогично 12.3»;

после третьего абзаца: «Вычисленное по формуле (22) значение округляют до первого десятичного знака после запятой».

Пункт 13.2.4. Третий абзац. Экспликация к формуле (27). Заменить значения: «3-кратное» на «5-кратное», «3-кратного» на «5-кратного»;

четвертый абзац. Заменить значение: «3-кратного» на «5-кратного»; исключить слова: «как «менее 1,0 мг/м^3» или»;

последний абзац исключить;

дополнить абзацами:

после первого абзаца: «Округление результата определения массовой концентрации общей серы в анализируемой пробе газа проводят аналогично 12.3»;

после третьего абзаца: «Вычисленное по формуле (27) значение $(C_{\Sigma S})_{min}$ округляют до первого десятичного знака после запятой».

Пункт 14.3. Первый абзац. Заменить слова: «следует использовать» на «допускается использовать»; «обеспечивающими запас по точности не менее двух» на «приведенными в таблице Б.1 приложения Б».

(ИУС № 5 2026 г.)

Поправка к ГОСТ 34723—2021 Газ природный. Определение серосодержащих компонентов методом газовой хроматографии

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан

(ИУС № 4 2022 г.)

Поправка к ГОСТ 34723—2021 Газ природный. Определение серосодержащих компонентов методом газовой хроматографии

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Предисловие. Таблица согласования	—	Азербайджан | AZ | Азстандарт

(ИУС № 9 2023 г.)

gost.e-ecolog.ru