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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

**ГОСТ
22387.2—
2021**

# ГАЗ ПРИРОДНЫЙ

## Методы определения сероводорода и меркаптановой серы

**Издание официальное**

**Москва
Российский институт стандартизации
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 Обществом с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий — Газпром ВНИИГАЗ»

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

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 26 августа 2021 г. № 142-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 |
| Таджикистан | TJ | Таджикстандарт |
| Узбекистан | UZ | Узстандарт |

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 9 ноября 2021 г. № 1456-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 22387.2—2021 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2022 г.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 22387.2—2014

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

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

© Оформление. ФГБУ «РСТ», 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 Термины и определения . . . . . 3
4 Требования безопасности . . . . . 3
5 Охрана окружающей среды . . . . . 4
6 Квалификация персонала . . . . . 4
7 Условия выполнения измерений . . . . . 4
8 Отбор проб . . . . . 4
9 Фотоколориметрический метод определения сероводорода . . . . . 6
10 Йодометрический метод определения сероводорода . . . . . 13
11 Фотоколориметрический метод определения меркаптановой серы . . . . . 25
12 Йодометрический метод определения меркаптановой серы . . . . . 31
13 Потенциометрический метод определения сероводорода и меркаптановой серы . . . . . 36
14 Контроль точности результатов измерений . . . . . 43
Приложение А (рекомендуемое) Определение сероводорода при массовой концентрации более 6,00 г/м$^3$ йодометрическим методом без применения вытеснительного газа . . . . . 44
Приложение Б (обязательное) Давление насыщенных водяных паров в природном газе в зависимости от температуры . . . . . 45
Приложение В (обязательное) Значения плотности дистиллированной воды при атмосферном давлении 101,325 кПа в интервале значений температуры от 15 °С до 30 °С . . . . . 46
Приложение Г (справочное) Пример записи результатов потенциометрического титрования . . . . . 47
Библиография . . . . . 49

## Введение

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

**Поправка к ГОСТ 22387.2—2021 Газ природный. Методы определения сероводорода и меркаптановой серы**

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

(ИУС № 8 2022 г.)

**Поправка к ГОСТ 22387.2—2021 Газ природный. Методы определения сероводорода и меркаптановой серы**

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

(ИУС № 5 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

## Методы определения сероводорода и меркаптановой серы

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

**Дата введения — 2022 — 07 — 01**

## 1 Область применения

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

- фотоколориметрический — при значениях массовой концентрации сероводорода в диапазоне от $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ до $5{,}0 \cdot 10^{-2}$ г/м$^3$ и меркаптановой серы в диапазоне от $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ до $2{,}5 \cdot 10^{-1}$ г/м$^3$;
- потенциометрический — при значениях массовой концентрации сероводорода и меркаптановой серы в диапазоне от $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ до $5{,}0 \cdot 10^{-1}$ г/м$^3$;
- йодометрический — при значениях массовой концентрации сероводорода в диапазоне от $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ до 150,0 г/м$^3$ и меркаптановой серы в диапазоне от $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ до 1,0 г/м$^3$.

## 2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

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

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

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

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

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

ГОСТ 12.1.044 (ИСО 4589—84) Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения

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

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

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

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

**Издание официальное**

ГОСТ 17.2.3.02[1)] Правила установления допустимых выбросов загрязняющих веществ промышленными предприятиями

ГОСТ 17.4.2.01[2)] Охрана природы. Почвы. Номенклатура показателей санитарного состояния

ГОСТ 61 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

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

ГОСТ 982 Масла трансформаторные. Технические условия

ГОСТ 1277 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия

ГОСТ 1770 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

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

ГОСТ 2603 Реактивы. Ацетон. Технические условия

ГОСТ 3118 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3164 Масло вазелиновое медицинское. Технические условия

ГОСТ 3760 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

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

ГОСТ 4204 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4220 Реактивы. Калий двухромовокислый. Технические условия

ГОСТ 4234 Реактивы. Калий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4328 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

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

ГОСТ 5556 Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия

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

ГОСТ 5823 Реактивы. Цинк уксуснокислый 2-водный. Технические условия

ГОСТ 5962 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия

ГОСТ 6709[3)] Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 6755 Поглотитель химический известковый ХП-И. Технические условия

ГОСТ 7995 Краны соединительные стеклянные. Технические условия

ГОСТ 9147 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

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

ГОСТ 9433 Смазка ЦИАТИМ-221. Технические условия

ГОСТ 9805 Спирт изопропиловый. Технические условия

ГОСТ 10007 Фторопласт-4. Технические условия

ГОСТ 10163 Реактивы. Крахмал растворимый. Технические условия

ГОСТ 12026 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 17299 Спирт этиловый технический. Технические условия

ГОСТ 17433 Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности

ГОСТ 18300[4)] Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 18481 Ареометры и цилиндры стеклянные. Общие технические условия

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

ГОСТ 22985 Газы углеводородные сжиженные. Метод определения сероводорода, меркаптановой серы и сероокиси углерода

ГОСТ 24363 Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия

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

---

[1)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р 58577—2019 «Правила установления нормативов допустимых выбросов загрязняющих веществ проектируемыми и действующими хозяйствующими субъектами и методы определения этих нормативов».

[2)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р 58486—2019 «Охрана природы. Почвы. Номенклатура показателей санитарного состояния».

[3)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р 58144—2018 «Вода дистиллированная. Технические условия».

[4)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р 55878—2013 «Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный. Технические условия».

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

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

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

ГОСТ 30852.5 (МЭК 60079-4:1975) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 4. Метод определения температуры самовоспламенения

ГОСТ 30852.11 (МЭК 60079-12:1978) Электрооборудование взрывозащищенное. Часть 12. Классификация смесей газов и паров с воздухом по безопасным экспериментальным максимальным зазорам и минимальным воспламеняющим токам

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

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

ГОСТ 31610.0 (IEC 60079-0:2017) Взрывоопасные среды. Часть 0. Оборудование. Общие требования

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

ГОСТ OIML R 111-1 Государственная система обеспечения единства измерений. Гири классов $E_1$, $E_2$, $F_1$, $F_2$, $M_1$, $M_{1-2}$, $M_2$, $M_{2-3}$ и $M_3$. Часть 1. Метрологические и технические требования

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 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по [1].

## 4 Требования безопасности

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

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

4.2.1 Для алифатических предельных углеводородов $C_1$—$C_{10}$ максимальная разовая ПДК в воздухе рабочей зоны (в пересчете на углерод) составляет 300 мг/м$^3$.

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

4.2.3 Для метилмеркаптана и этилмеркаптана максимальные разовые ПДК в воздухе рабочей зоны составляют 0,8 мг/м$^3$ и 1 мг/м$^3$ соответственно.

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

4.4 ПГ образует с воздухом взрывоопасные смеси. Концентрационные пределы воспламенения (по метану) в смеси с воздухом в объемных процентах: нижний — 4,4, верхний — 17,0, температура самовоспламенения (по метану) — 537 °С в соответствии с ГОСТ 30852.19. Категория взрывоопасности и группа взрывоопасных смесей для смеси ПГ с воздухом — IIA и Т1 по ГОСТ 30852.11 и ГОСТ 30852.5 соответственно. Для ПГ конкретного состава показатели пожаровзрывоопасности определяют по ГОСТ 12.1.044.

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

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

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

4.8 Здания, помещения, лаборатории, в которых проводят операции с ПГ, должны быть обеспечены вентиляцией, отвечающей требованиям ГОСТ 12.4.021 и ГОСТ 31610.0, соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и должны быть обеспечены средствами пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

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

## 5 Охрана окружающей среды

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

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

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

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

## 6 Квалификация персонала

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

## 7 Условия выполнения измерений

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

## 8 Отбор проб

8.1 Отбор проб ПГ осуществляют в соответствии с ГОСТ 31370 по пробоотборной линии с вентилем тонкой регулировки непосредственно в поглотительные склянки через штуцер, снабженный запорным вентилем. Процедуру отбора проб сжиженного природного газа устанавливают для конкретного производства (см.[2])[1)]. Регазификацию пробы сжиженного природного газа осуществляют путем полного испарения отобранного сжиженного природного газа при нагреве до температуры не ниже 65 °С. Отбор газообразной пробы проводят по ГОСТ 31370.

8.2 Точку отбора проб исследуемого газа оборудуют по ГОСТ 31370.

8.3 Пробоотборные линии и другие элементы пробоотборной системы, контактирующие с исследуемым газом и находящиеся под избыточным давлением, должны быть изготовлены из нержавеющей

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

стали марок 12Х18Н10Т, 08Х18Н12Т по ГОСТ 5632 или других материалов, аналогичных им по свойствам, химически инертных к серосодержащим компонентам природного газа и не сорбирующих их.

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

8.5 Отбор проб ПГ проводят по ГОСТ 31370.

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

8.6 Продувают штуцер исследуемым газом от 5 до 10 с при полностью открытом запорном вентиле. Присоединяют к штуцеру последовательно трубку и вентиль тонкой регулировки, необходимый для сброса давления газа и установления его расхода через поглотительные склянки. Трубка и вентиль должны быть рассчитаны на давление, равное или превышающее давление исследуемого газа.

8.7 Соединяют поглотительные склянки с вентилем тонкой регулировки при помощи гибкой поливинилхлоридной трубки, инертной к сернистым соединениям исследуемого газа. Пробоотборная линия должна быть как можно более короткой. Соединяют поглотительные склянки муфтами из гибкой поливинилхлоридной, резиновой или силиконовой трубки. Допускается для соединения поливинилхлоридной трубки с поглотительными склянками использовать муфту из силиконовой или резиновой трубки большего диаметра.

Примечания

1 Допускается использовать поливинилхлоридную или силиконовую трубку медицинского назначения.

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

8.8 Перед присоединением поглотительных склянок пробоотборную линию следует продуть исследуемым газом в течение 3—5 мин с расходом от 2 до 3 дм$^3$/мин, контролируемым индикатором расхода.

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

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

8.11 Перед сбросом продувочного газа, содержащего более 0,1 г/м$^3$ сероводорода (0,05 г/м$^3$ меркаптановой серы), в атмосферу его очищают от сернистых соединений пропусканием через поглотительную склянку с 10%-ным раствором гидроокиси натрия объемом 100 см$^3$. При объемной доле сероводорода в продувочном газе более 1 % для поглощения сернистых соединений используют 20%-ный раствор гидроокиси натрия.

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

8.13 При массовой концентрации сероводорода более 6,00 г/м$^3$ проводят косвенный отбор проб исследуемого газа в стеклянные газовые пипетки.

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

Примечание — Способ отбора проб исследуемого газа в пипетки при отсутствии вытеснительного газа приведен в приложении А.

## 9 Фотоколориметрический метод определения сероводорода

### 9.1 Сущность метода

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

### 9.2 Средства измерений, материалы и реактивы

Используют следующие средства измерений (далее — СИ), материалы и реактивы:

- фотоколориметр или спектрофотометр любого типа, обеспечивающий измерения при длине волны от 490 до 680 нм с пределом основной абсолютной погрешности измерения коэффициента пропускания не более 1 %;
- СИ объема газа с пределами допускаемой относительной погрешности не более ±1 % или не ниже первого класса точности, обеспечивающие измерение объема исследуемого газа в диапазоне значений объемного расхода, соответствующем фактическому содержанию определяемого компонента (сероводород или меркаптановая сера) в газе;
- СИ давления, обеспечивающие измерение атмосферного давления с пределом допускаемой основной погрешности не более 0,3 кПа;
- весы лабораторные по ГОСТ OIML R 76-1:
    - с допускаемой погрешностью взвешивания не более 0,003 г;
    - с допускаемой погрешностью взвешивания не более 0,1 г;
- гири по ГОСТ OIML R 111-1;
- СИ температуры, обеспечивающие измерение температуры окружающего воздуха с пределом допускаемой погрешности не более 0,5 °С;
- СИ температуры, обеспечивающие измерение температуры исследуемого газа в СИ объема газа (или после него) с пределом допускаемой погрешности не более 0,3 °С;
- государственный стандартный образец (ГСО) сульфид-иона (сульфид-иона 1 мг/см$^3$), фон — вода;
- секундомер;
- склянки СН-1–100, СН-1–200 по ГОСТ 25336 или аналогичного типа для поглощения газа;
- колбу коническую ТС или ТХС по ГОСТ 25336 вместимостью 250 см$^3$;
- бюретку по ГОСТ 29251 вместимостью 25 см$^3$, с 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; 500; 1000 см$^3$, исполнения 1 или 3;
- колбы мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 25, 50; 100; 250; 500 и 1000 см$^3$, исполнения 1 или 2;
- склянку из темного стекла вместимостью 1000 см$^3$ с притертой пробкой;
- смазку ЦИАТИМ-221 по ГОСТ 9433;
- цинк уксуснокислый 2-водный по ГОСТ 5823;
- N,N-диметил-*п*-фенилендиамин сернокислый (или солянокислый);
- железо (III) хлорид 6-водный по ГОСТ 4147;
- кислоту серную по ГОСТ 4204;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118;
- кислоту уксусную по ГОСТ 61;
- йод, стандарт-титр (фиксанал) $c(1/2\ I_2)$ = 0,1 моль/дм$^3$;
- натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия), стандарт-титр (фиксанал) $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$ = = 0,1 моль/дм$^3$;
- натрий сернистый 9-водный (сульфид натрия) по ГОСТ 2053;
- крахмал растворимый по ГОСТ 10163;
- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- азот газообразный по ГОСТ 9293;
- известь натронную или поглотитель химический известковый ХП-И по ГОСТ 6755.

Примечания

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

2 При измерениях используют реактивы квалификации не ниже ч. д. а.

**9.3 Подготовка к измерениям**

**9.3.1 Приготовление растворов**

9.3.1.1 Цинк уксуснокислый, водный раствор массовой концентрацией 20,0 г/дм$^3$ (поглотительный раствор)

Растворяют в дистиллированной воде (23,9 ± 0,1) г 2-водного уксуснокислого цинка, добавляют несколько капель концентрированной уксусной кислоты до осветления раствора и доводят объем до 1 дм$^3$ дистиллированной водой. Раствор является устойчивым.

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

Вносят в стакан из термостойкого стекла один объем дистиллированной воды и затем осторожно, при постоянном перемешивании, добавляют два объема концентрированной серной (или соляной) кислоты. Раствор является устойчивым.

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

Растворяют в 100 см$^3$ серной (или соляной) кислоты, разбавленной в соотношении 2:1, (0,110 ± ± 0,003) г сернокислого [или (0,300 ± 0,003) г солянокислого] N,N-диметил-*п*-фенилендиамина. Хранят раствор в склянке из темного стекла и используют в течение 10 сут. При хранении в холодильнике раствор устойчив 3 мес.

9.3.1.4 Хлорид железа (III), водный раствор

Растворяют (2,700 ± 0,003) г 6-водного хлорида железа (III) в 50 см$^3$ соляной кислоты и разбавляют дистиллированной водой до 100 см$^3$. Раствор является устойчивым.

9.3.1.5 Йод, титрованный водный раствор $c(1/2\ I_2)$ = 0,01 моль/дм$^3$

Готовят 10-кратным разбавлением стандартного раствора йода $c(1/2\ I_2)$ = 0,1 моль/дм$^3$, приготовленного из стандарт-титра (фиксанала) йода или по навеске йода в соответствии с ГОСТ 25794.2—83 (подраздел 2.3), дистиллированной водой.

Примечание — Хранят раствор $c(1/2\ I_2)$ = 0,1 моль/дм$^3$ в склянках из темного стекла с притертой пробкой. Раствор устойчив в течение 60 сут после приготовления.

Хранят раствор $c(1/2\ I_2)$ = 0,01 моль/дм$^3$ в склянке из темного стекла с притертой пробкой. Раствор устойчив в течение 10 сут после приготовления.

9.3.1.6 Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия), титрованный водный раствор $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$ = 0,01 моль/дм$^3$

Готовят 10-кратным разбавлением раствора тиосульфата натрия $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$ = 0,1 моль/дм$^3$, приготовленного из стандарт-титра (фиксанала) или по навеске тиосульфата натрия в соответствии с ГОСТ 25794.2—83 (подраздел 2.11), дистиллированной водой.

Примечание — Раствор $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$ = 0,1 моль/дм$^3$, приготовленный по ГОСТ 25794.2—83 (подраздел 2.11), перед использованием выдерживают от 10 до 14 сут, раствор, приготовленный из стандарт-титра, выдерживают от 2 до 3 сут. Хранят раствор $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$ = 0,1 моль/дм$^3$ в склянках из темного стекла с притертой пробкой. Раствор устойчив в течение 60 сут после начала использования.

Хранят раствор $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$ = 0,01 моль/дм$^3$ в склянках из темного стекла с притертой пробкой. Для предотвращения поглощения углекислого газа из воздуха при титровании данным раствором снабжают бюретку трубкой с поглотителем ХП-И или натронной известью. Раствор устойчив в течение 10 сут после приготовления.

9.3.1.7 Крахмал растворимый, водный раствор массовой концентрацией 5,0 г/дм$^3$

Размешивают (0,500 ± 0,003) г растворимого крахмала в дистиллированной воде объемом от 20 до 30 см$^3$ до получения равномерной взвеси. Нагревают 60 см$^3$ дистиллированной воды до температуры от 50 °С до 60 °С, прибавляют полученную взвесь крахмала и продолжают нагревать при постоянном перемешивании до кипения. Кипятят раствор 1 мин, затем охлаждают. Доводят объем раствора до 100 см$^3$ дистиллированной водой. Хранят раствор крахмала в холодильнике не более 2 сут. При добавлении капли раствора йода $c(1/2\ I_2)$ = 0,1 моль/дм$^3$ раствор крахмала, разбавленный дистиллированной водой в 20—25 раз, должен окрашиваться в синий цвет. Буроватая окраска раствора указывает на то, что крахмал не подлежит дальнейшему использованию.

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

Для приготовления исходного раствора $c(1/2\ Na_2S)$ = 0,01 моль/дм$^3$ растворяют (1,200 ± 0,003) г 9-водного сульфида натрия в 1000 см$^3$ свежекипяченой охлажденной дистиллированной воды. Хранят раствор 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 используют свежий реактив.

Устанавливают точную массовую концентрацию приготовленного раствора сульфида натрия йодометрическим (или потенциометрическим) титрованием.

Примечание — Йодометрическое титрование следует проводить при температуре раствора не выше 22 °С, учитывая летучесть йода, а также снижение чувствительности крахмала, как индикатора, с повышением температуры.

Вносят в коническую колбу пипеткой 25 см$^3$ титрованного раствора йода $c(1/2\ I_2)$ = 0,01 моль/дм$^3$, разбавляют дистиллированной водой до объема 50 см$^3$, добавляют пипеткой 20 см$^3$ раствора сульфида натрия $c(1/2\ Na_2S)$ = 0,01 моль/дм$^3$, опуская конец пипетки на уровень йодсодержащего раствора.

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

Быстро титруют избыток йода раствором тиосульфата натрия $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$ = 0,01 моль/дм$^3$ до светло-желтого окрашивания, затем в качестве индикатора добавляют несколько капель раствора крахмала и продолжают медленно титровать до исчезновения синей окраски.

Проводят три последовательных титрования и определяют объем титрованного раствора тиосульфата натрия $V$, см$^3$, израсходованный на титрование раствора йода, содержащего сульфид натрия, как среднее арифметическое значение результатов трех титрований. Расхождение между максимальным и минимальным результатами титрования не должно превышать 0,3 см$^3$.

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

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

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

Вычисляют массовую концентрацию исходного раствора сульфида натрия $X_c$ в пересчете на сероводород, мг/см$^3$, по формуле

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

где 17 — масса моль-эквивалента сероводорода, соответствующая 1 дм$^3$ титрованного раствора тиосульфата натрия молярной концентрации точно 1 моль/дм$^3$, г/моль;

$V_x$ — объем титрованного раствора тиосульфата натрия, израсходованный на контрольное титрование раствора йода, см$^3$;

$V$ — объем титрованного раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование раствора йода, содержащего сульфид натрия, см$^3$;

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

$V_c$ — объем водного раствора сульфида натрия, взятый на титрование, см$^3$.

Точная массовая концентрация приготовленного водного раствора сульфида натрия, определенная по результатам титрования, должна находиться в интервале от 0,162 до 0,178 мг/см$^3$. В противном случае готовят новый раствор сульфида натрия с пересчетом исходной навески и определяют его точную массовую концентрацию в соответствии с настоящим стандартом.

Для приготовления водного раствора сульфида натрия из ГСО сульфид-иона вносят 4,0 см$^3$ ГСО в мерную колбу вместимостью 25 см$^3$ и доводят объем до метки свежекипяченой охлажденной дистиллированной водой. Хранят раствор в темной склянке с притертой пробкой. Раствор устойчив не более 3 сут.

Вычисляют массовую концентрацию сульфида натрия в исходном растворе $X_c$ в пересчете на сероводород, мг/см$^3$, по формуле

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

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

$X_{ГСО}$ — массовая концентрация сульфид-ионов в ГСО, мг/см$^3$.

Готовят рабочий водный раствор сульфида натрия 10-кратным разбавлением исходного раствора свежекипяченой охлажденной дистиллированной водой. Готовят рабочий раствор непосредственно перед использованием.

Допускается готовить рабочий раствор сульфида натрия непосредственно из ГСО сульфид-иона. Для этого вносят 1,6 см$^3$ ГСО в мерную колбу вместимостью 100 см$^3$ и доводят объем раствора до метки свежекипяченой охлажденной дистиллированной водой.

Вычисляют массовую концентрацию сульфида натрия в рабочем растворе $X_c$ в пересчете на сероводород по формуле

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

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

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

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

**9.3.2 Установление градуировочной характеристики**

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

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

9.3.2.3 В каждую колбу вводят пипеткой 5 см$^3$ раствора N,N-диметил-*п*-фенилендиамина, перемешивают, добавляют 1 см$^3$ раствора хлорида железа (III), вновь тщательно перемешивают, добавляют дистиллированную воду до метки и еще раз тщательно перемешивают. Одновременно готовят контрольный раствор, содержащий растворы тех же реактивов, но без добавления раствора сульфида натрия.

9.3.2.4 Вычисляют массу сероводорода в каждом из растворов для градуировки $m$, мкг, по формуле

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

где 100 — коэффициент для пересчета миллиграммов в микрограммы, учитывающий разбавление исходного раствора сульфида натрия;

$V_р$ — объем рабочего раствора сульфида натрия, добавленного в мерную колбу, см$^3$.

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

9.3.2.6 Определяют коэффициент (коэффициенты) градуировочной характеристики, используя метод наименьших квадратов.

**9.3.3 Подготовка оборудования**

9.3.3.1 Прибавляют в две поглотительные склянки по 30 см$^3$ раствора уксуснокислого цинка. Предварительно притирают шлифы склянок при помощи смазки ЦИАТИМ-221. Соединяют последовательно склянки встык резиновыми, силиконовыми или поливинилхлоридными муфтами. Вторая склянка служит для контроля неполного поглощения сероводорода в первой склянке. Подсоединяют входную

трубку первой склянки при помощи гибкой трубки к баллону с азотом, снабженному устройством для сброса давления (редуктором или вентилем тонкой регулировки), а выходную трубку второй склянки — к входному штуцеру СИ объема газа.

9.3.3.2 Для удаления остаточного кислорода из раствора уксуснокислого цинка и проверки герметичности в условиях лаборатории пропускают через собранную установку азот от 5 до 10 мин с расходом от 1 до 2 дм$^3$/мин. Для определения расхода исследуемого газа устанавливают его объем, прошедший через СИ объема газа за определенный период времени, измеренный секундомером. Проверяют герметичность шлифов и мест соединений обмыливанием. Заглушают входную трубку первой склянки и выходную трубку второй склянки и в таком виде транспортируют их к точке отбора.

9.3.3.3 После продувки пробоотборной линии исследуемым газом подсоединяют ее к входной трубке первой склянки. Присоединяют выходную трубку второй склянки к СИ объема газа, оснащенному термометром.

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

Таблица 1 — Рекомендуемые значения объемного расхода и объема исследуемого газа в зависимости от массовой концентрации сероводорода

| Массовая концентрация сероводорода в газе, г/м$^3$ | Объемный расход исследуемого газа, дм$^3$/ч | Объем исследуемого газа для измерения, дм$^3$ |
|---|---|---|
| От 0,0010 до 0,0050 включ. | От 10 до 50 включ. | От 10 до 40 включ. |
| Св. 0,005 до 0,025 включ. | Св. 5 до 10 включ. | Св. 2 до 10 включ. |
| Св. 0,025 до 0,050 включ. | Св. 5 до 6 включ. | Св. 1 до 2 включ. |

Примечания

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

2 В каждом диапазоне значений массовой концентрации сероводорода в исследуемом газе допускается при выполнении измерений устанавливать любой объемный расход исследуемого газа из указанных в таблице 1 для соответствующего диапазона.

3 Допускается относительное отклонение значения фактически пропущенного объема исследуемого газа от значения, указанного в таблице 1, не более чем на ±5 %.

### 9.4 Выполнение измерений

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

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

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

9.4.4 Количественно переносят содержимое первой поглотительной склянки в мерную колбу вместимостью 50 см$^3$, ополаскивают склянку небольшим количеством (не более 10 см$^3$) дистиллированной воды, добавляют ее к содержимому мерной колбы.

9.4.5 Добавляют в мерную колбу 5 см$^3$ раствора N,N-диметил-*п*-фенилендиамина, перемешивают содержимое колбы, добавляют 1 см$^3$ раствора хлорида железа (III) и вновь перемешивают. Доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Одновременно готовят контрольный раствор, содержащий растворы тех же реактивов, но без пропуска исследуемого газа.

9.4.6 Измеряют через 30 мин оптическую плотность раствора так же, как при установлении градуировочной характеристики.

9.4.7 Вычисляют массу сероводорода в первой склянке по градуировочной характеристике.

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

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

Примечание — Данное требование следует соблюдать, если полученное по 9.4.9—9.4.10 значение массовой концентрации сероводорода превышает 0,0010 г/м$^3$.

9.4.9 Определяют суммарную массу сероводорода $m_{сум}$, мкг, суммируя массы сероводорода в первой и второй склянках.

9.4.10 Вычисляют массовую концентрацию сероводорода в газе $X$, г/м$^3$, по формуле

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

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

$V_г$ — объем исследуемого газа, измеренный СИ объема, дм$^3$;

$K$ — коэффициент приведения объема исследуемого газа к стандартным условиям измерений (температура 20,0 °С, давление 101,325 кПа), вычисляемый с точностью до четвертого десятичного знака по формуле

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

где $P_б$ — атмосферное барометрическое давление, кПа;

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

$t$ — температура исследуемого газа в СИ объема или после него, °С.

9.4.11 Выполняют повторное измерение по 9.4.1—9.4.10.

### 9.5 Метрологические характеристики (показатели точности) измерений

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

Таблица 2 — Метрологические характеристики измерений массовой концентрации сероводорода фотоколориметрическим методом

| Массовая концентрация сероводорода, г/м$^3$ | Границы суммарной абсолютной погрешности ±Δ, г/м$^3$, при $P$ = 0,95 | Среднеквадратическое отклонение повторяемости $\sigma_r$, г/м$^3$ | Предел повторяемости $r$, г/м$^3$, $P$ = 0,95, $n$ = 2 | Среднеквадратическое отклонение воспроизводимости $\sigma_R$, г/м$^3$ | Предел воспроизводимости $R$, г/м$^3$, $P$ = 0,95, $n$ = 2 |
|---|---|---|---|---|---|
| От 0,0010 до 0,0050 включ. | 0,0006 | 0,00014 | 0,0004 | 0,00032 | 0,0009 |
| Св. 0,005 до 0,050 включ. | $0{,}12 \cdot \bar{X}$ | $0{,}036 \cdot \bar{X}$ | $0{,}1 \cdot \bar{X}$ | $0{,}054 \cdot \bar{X}_{ср}$ | $0{,}15 \cdot \bar{X}_{ср}$ |

Примечания

1 $\bar{X}$ — среднее арифметическое значение результатов двух последовательных измерений массовой концентрации сероводорода в природном газе, полученных в условиях повторяемости, г/м$^3$.

2 $\bar{X}_{ср}$ — среднее арифметическое значение результатов двух измерений массовой концентрации сероводорода в природном газе, полученных в условиях воспроизводимости, г/м$^3$.

3 Значения абсолютной расширенной неопределенности $U(\bar{X})$, г/м$^3$, результатов измерений массовой концентрации сероводорода в природном газе (при коэффициенте охвата $k$ = 2) принимают равными значениям доверительных границ суммарной абсолютной погрешности измерений (при доверительной вероятности $P$ = 0,95), приведенным в таблице 2, для соответствующего диапазона значений массовой концентрации сероводорода в природном газе.

### 9.6 Обработка и оформление результатов измерений

9.6.1 За результат измерений массовой концентрации сероводорода принимают среднее арифметическое значение результатов двух последовательных измерений, полученных в условиях повторяемости $\bar{X}$, г/м$^3$, если выполняется условие приемлемости, выражаемое соотношением

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

где $X_1$, $X_2$ — результаты последовательных измерений массовой концентрации сероводорода, г/м$^3$;

$r$ — значение предела повторяемости (см. таблицу 2), г/м$^3$.

9.6.2 Если условие, выражаемое соотношением (7), не выполняется, проводят еще одно измерение в условиях повторяемости. За результат измерений массовой концентрации сероводорода $\bar{X}$, г/м$^3$, принимают среднее арифметическое значение результатов трех измерений, если выполняется условие, выражаемое соотношением

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

где $X_{max}$, $X_{min}$ — максимальное и минимальное значения из полученных трех результатов измерений массовой концентрации сероводорода фотоколориметрическим методом, г/м$^3$;

$CR_{0,95}$ — значение критического диапазона для уровня вероятности $P$ = 0,95, г/м$^3$, вычисляемое по формуле

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

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

$\sigma_r$ — среднеквадратическое отклонение повторяемости (см. таблицу 2), г/м$^3$.

9.6.3 Результат измерений массовой концентрации сероводорода $\overline{\overline{X}}$, г/м$^3$, представляют в виде

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

где $\bar{X}$ — среднее арифметическое значение результатов измерений массовой концентрации сероводорода, признанных приемлемыми по 9.6.1 или 9.6.2, г/м$^3$;

$\pm\Delta$ — границы абсолютной погрешности измерений, г/м$^3$ (см. таблицу 2).

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

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

где $\bar{X}_{(2)}$ — второй наименьший из трех результатов измерений (медиана результатов измерений) массовой концентрации сероводорода, г/м$^3$.

Примечание — Допускается результат определения массовой концентрации сероводорода в природном газе $\overline{\overline{X}}$, г/м$^3$, представлять в виде:

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

где $U(\bar{X})$ — абсолютная расширенная неопределенность результатов определения массовой концентрации сероводорода в природном газе фотоколориметрическим методом по таблице 2 (при коэффициенте охвата $k$ = 2), г/м$^3$;

$\bar{X}_i$ — среднее арифметическое значение или медиана результатов измерений массовой концентрации сероводорода, г/м$^3$, в зависимости от выполнения условия, выражаемого соотношением (8).

9.6.5 Результат измерений массовой концентрации сероводорода и значение абсолютной погрешности метода измерений записывают в интервале от 0,0010 до 0,0100 г/м$^3$ с точностью до четырех десятичных знаков, в интервале свыше 0,010 до 0,050 г/м$^3$ — до трех десятичных знаков.

9.6.6 Если результат измерений массовой концентрации сероводорода менее нижней (более верхней) границы диапазона измерений, указывают: «массовая концентрация сероводорода — менее 0,0010 г/м$^3$ (более 0,050 г/м$^3$)».

9.6.7 Если результат измерений массовой концентрации сероводорода превышает 0,050 г/м$^3$ и требуется более точная информация, проводят повторное определение массовой концентрации сероводорода йодометрическим или потенциометрическим методом в соответствии с настоящим стандартом.

## 10 Йодометрический метод определения сероводорода

### 10.1 Сущность метода

10.1.1 Сущность метода заключается в поглощении сероводорода из природного газа подкисленными растворами хлористого кадмия и последующем йодометрическом титровании образовавшегося сульфида кадмия.

10.1.2 Диапазон измеряемых значений массы сероводорода в анализируемом растворе:

- от 0,2 до 2,0 мг — при использовании для титрования растворов йода и тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,01 моль/дм$^3$;
- от 2 до 15 мг — при использовании растворов йода и тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм$^3$.

### 10.2 Определение сероводорода при массовой концентрации до 6,00 г/м$^3$

#### 10.2.1 Средства измерений, материалы и реактивы

Используют следующие СИ, материалы и реактивы:

- СИ объема газа с пределами допускаемой относительной погрешности не более ±1 % или не ниже первого класса точности, обеспечивающие измерение объема исследуемого газа в диапазоне значений объемного расхода, соответствующего фактическому содержанию определяемого компонента (сероводорода или меркаптановой серы) в газе;
- СИ давления, обеспечивающие измерение атмосферного давления с пределом допускаемой основной погрешности не более 0,3 кПа;
- весы лабораторные по ГОСТ OIML R 76-1 с допускаемой погрешностью взвешивания не более 0,1 г;
- гири по ГОСТ OIML R 111-1;
- СИ температуры, обеспечивающие измерение температуры окружающего воздуха с пределом допускаемой погрешности не более 0,5 °С;
- СИ температуры, обеспечивающие измерение температуры исследуемого газа в СИ объема газа (или после него) с пределом допускаемой погрешности не более 0,3 °С;
- секундомер;
- склянки СН-1–100, СН-1–200 по ГОСТ 25336 или аналогичного типа для поглощения газа;
- колбу коническую ТС или ТХС по ГОСТ 25336 вместимостью 250 см$^3$;
- бюретку по ГОСТ 29251 вместимостью 25 см$^3$ с ценой деления 0,1 см$^3$;
- пипетки по ГОСТ 29227 и ГОСТ 29169 вместимостью 10; 25; 50 см$^3$;
- цилиндры мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 10; 25; 50; 100; 250; 500; 1000 см$^3$, исполнение 1 или 3;
- колбы мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 500 и 1000 см$^3$, исполнение 1 или 2;
- склянку из темного стекла вместимостью 1000 см$^3$ с притертой пробкой;
- смазку ЦИАТИМ-221 по ГОСТ 9433;
- кадмий хлористый 2,5-водный по ГОСТ 4330;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118;
- кислоту соляную стандарт-титр (фиксанал) $c$(HCl) = 0,1 моль/дм$^3$;
- йод, стандарт-титр (фиксанал) $c$(1/2 $I_2$) = 0,1 моль/дм$^3$;
- натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия), стандарт-титр (фиксанал) $c$($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) = = 0,1 моль/дм$^3$;
- крахмал растворимый по ГОСТ 10163;

- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- азот газообразный по ГОСТ 9293.

Примечание — См. примечания к 9.2.

**10.2.2 Подготовка к измерениям**

10.2.2.1 Приготовление растворов

Кадмий хлористый, водный раствор с массовой концентрацией 100,4 г/дм$^3$

Растворяют (125,0 ± 0,1) г 2,5-водного хлористого кадмия в дистиллированной воде и доводят объем до 1000 см$^3$. Раствор является устойчивым.

Кислота соляная $c$(HCl) = 0,1 моль/дм$^3$

Готовят из стандарт-титра (фиксанала) или отмеряют 8,5 см$^3$ концентрированной соляной кислоты, осторожно при перемешивании помещают в дистиллированную воду и доводят водой объем раствора до 1000 см$^3$. Раствор является устойчивым.

Йод, стандартные титрованные растворы $c(1/2\ I_2)$ = 0,1 моль/дм$^3$ и $c(1/2\ I_2)$ = 0,01 моль/дм$^3$ готовят в соответствии с 9.3.1.5.

Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия), стандартные титрованные растворы $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$ = 0,1 моль/дм$^3$ и $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$ = 0,01 моль/дм$^3$; готовят в соответствии с 9.3.1.6.

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

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

10.2.2.2 Подготовка оборудования

Помещают в две поглотительные склянки по 50 см$^3$ раствора хлористого кадмия массовой концентрацией 100,4 г/дм$^3$ и 15 см$^3$ раствора соляной кислоты $c$(HCl) = 0,1 моль/дм$^3$.

Предварительно притирают шлифы склянок при помощи смазки ЦИАТИМ-221. Соединяют склянки последовательно встык резиновыми, силиконовыми или поливинилхлоридными муфтами. Вторая склянка служит для контроля неполного поглощения сероводорода в первой склянке. Подсоединяют входную трубку первой поглотительной склянки при помощи гибкой трубки к баллону с азотом, снабженному устройством для сброса давления (редуктором или вентилем тонкой регулировки), а выходную трубку второй поглотительной склянки — к СИ объема газа.

Для удаления остаточного кислорода из поглотительного раствора и проверки герметичности в условиях лаборатории пропускают через собранную установку азот от 5 до 10 мин с расходом от 1 до 2 дм$^3$/мин. Проверяют герметичность шлифов и мест соединений обмыливанием. Заглушают входную трубку первой склянки и выходную трубку второй склянки и в таком виде транспортируют их к точке отбора.

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

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

Таблица 3 — Молярные концентрации применяемых для йодометрического титрования водных растворов йода и тиосульфата натрия, рекомендуемые значения объемного расхода и объема исследуемого газа в зависимости от массовой концентрации сероводорода

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

*Окончание таблицы 3*

| Массовая концентрация сероводорода в газе, г/м$^3$ | Объемный расход газа, дм$^3$/ч | Объем газа для измерения, дм$^3$ | Молярная концентрация растворов йода $c(1/2\ I_2)$ и тиосульфата натрия $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$, моль/дм$^3$ |
|---|---|---|---|
| Св. 0,20 до 0,50 включ. | Св. 20 до 40 включ. | Св. 15 до 40 включ. | 0,1 |
| Св. 0,50 до 2,00 включ. | Св. 5 до 20 включ. | Св. 4 до 15 включ. | 0,1 |
| Св. 2,00 до 6,00 включ. | Св. 5 до 6 включ. | Св. 1 до 4 включ. | 0,1 |

Примечания

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

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

3 Допускается относительное отклонение пропущенного объема газа от указанного в таблице 3 не более чем на ±5 %.

**10.2.3 Выполнение измерений**

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

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

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

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

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

10.2.3.6 Помещают в колбу пипеткой 10 см$^3$ водного раствора йода рекомендуемой молярной концентрации и, убедившись в его избытке по окрашиванию раствора в бурый цвет, закрывают колбу покровным (часовым) стеклом или пробкой, оставляют в темном месте на время от 1 до 2 мин и быстро титруют избыток йода водным раствором тиосульфата натрия соответствующей молярной концентрации до светло-желтого окрашивания раствора. Затем прибавляют 1 см$^3$ водного раствора крахмала и продолжают медленно титровать до исчезновения синей окраски.

10.2.3.7 Анализируют содержимое второй поглотительной склянки аналогично первой.

Примечание — Йодометрическое титрование следует проводить при температуре раствора не выше 22 °С, учитывая летучесть йода, а также снижение чувствительности крахмала, как индикатора, с повышением температуры.

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

10.2.3.9 Вычисляют массовую концентрацию сероводорода в исследуемом газе $X_I$, г/м$^3$, по результатам титрования поглотительного раствора, содержащегося в первой склянке, по формуле

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

где 17 — масса моль-эквивалента сероводорода, соответствующая 1 дм$^3$ титрованного раствора тиосульфата натрия с молярной концентрацией точно 1 моль/дм$^3$, г/моль;

$V_К$ — объем титрованного раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование поглотительного раствора без пропускания исследуемого газа (контрольное титрование), см$^3$;

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

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

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

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

где $V_{II}$ — объем титрованного раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование поглотительного раствора, содержащегося во второй склянке, после пропускания исследуемого газа, см$^3$.

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

Примечание — Данное требование следует соблюдать, если полученное по 10.2.3.12 значение массовой концентрации сероводорода превышает 0,010 г/м$^3$.

10.2.3.12 Вычисляют массовую концентрацию сероводорода в газе $X$, г/м$^3$, по формуле

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

Примечание — Вычисляют объемную долю сероводорода при стандартных условиях измерений $W_{H_2S}$, %, по формуле

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

где 0,0707 — коэффициент для перевода значения массовой концентрации сероводорода при стандартных условиях измерений в значение объемной доли в процентах, м$^3$/г. Значение молярной доли сероводорода в процентах получают путем деления значения массовой концентрации сероводорода при стандартных условиях измерений, г/м$^3$, на коэффициент пересчета, равный 14,2 г/м$^3$.

10.2.3.13 Выполняют повторное измерение по 10.2.3.1—10.2.3.12.

**10.2.4 Метрологические характеристики (показатели точности) измерений**

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

Таблица 4 — Метрологические характеристики измерений массовой концентрации сероводорода йодометрическим методом

| Массовая концентрация сероводорода, г/м$^3$ | Границы суммарной абсолютной погрешности ± Δ, г/м$^3$, при $P$ = 0,95 | Среднеквадратическое отклонение повторяемости $\sigma_r$, г/м$^3$ | Предел повторяемости $r$, г/м$^3$, $P$ = 0,95, $n$ = 2 | Среднеквадратическое отклонение воспроизводимости $\sigma_R$, г/м$^3$ | Предел воспроизводимости $R$, г/м$^3$, $P$ = 0,95, $n$ = 2 |
|---|---|---|---|---|---|
| От 0,010 до 0,020 включ. | 0,002 | 0,0007 | 0,002 | 0,0011 | 0,003 |
| Св.0,020 до 0,050 включ. | 0,005 | 0,002 | 0,005 | 0,0025 | 0,007 |

*Окончание таблицы 4*

| Массовая концентрация сероводорода, г/м$^3$ | Границы суммарной абсолютной погрешности ± Δ, г/м$^3$, при $P$ = 0,95 | Среднеквадратическое отклонение повторяемости $\sigma_r$, г/м$^3$ | Предел повторяемости $r$, г/м$^3$, $P$ = 0,95, $n$ = 2 | Среднеквадратическое отклонение воспроизводимости $\sigma_R$, г/м$^3$ | Предел воспроизводимости $R$, г/м$^3$, $P$ = 0,95, $n$ = 2 |
|---|---|---|---|---|---|
| Св. 0,050 до 0,100 включ. | 0,011 | 0,004 | 0,010 | 0,0054 | 0,015 |
| Св. 0,100 до 0,200 включ. | 0,014 | 0,005 | 0,015 | 0,007 | 0,020 |
| Св. 0,20 до 0,50 включ. | 0,03 | 0,01 | 0,03 | 0,014 | 0,04 |
| Св. 0,50 до 2,00 включ. | 0,09 | 0,03 | 0,10 | 0,043 | 0,12 |
| Св. 2,00 до 6,00 включ. | 0,25 | 0,10 | 0,30 | 0,125 | 0,35 |
| Св. 6,00 до 15,00 включ. | 0,43 | 0,14 | 0,4 | 0,214 | 0,60 |
| Св. 15,0 до 20,0 включ. | 1,0 | 0,3 | 1,0 | 0,5 | 1,4 |
| Св. 20,0 до 40,0 включ. | 1,8 | 0,7 | 2,0 | 0,89 | 2,5 |
| Св. 40,0 до 80,0 включ. | 2,9 | 1,0 | 3,0 | 1,43 | 4,0 |
| Св. 80,0 до 150,0 включ. | 3,6 | 1,4 | 4,0 | 1,79 | 5,0 |

Примечание — Значения абсолютной расширенной неопределенности $U(\overline{X})$, г/м$^3$, результатов измерений массовой концентрации сероводорода в природном газе (при коэффициенте охвата $k$ = 2) принимают равными значениям доверительных границ суммарной абсолютной погрешности измерений (при доверительной вероятности $P$ = 0,95), приведенным в таблице 4, для соответствующего диапазона значений массовой концентрации сероводорода в природном газе.

**10.2.5 Обработка и оформление результатов измерений**

10.2.5.1 За результат измерений массовой концентрации сероводорода принимают среднее арифметическое значение результатов двух последовательных измерений, полученных в условиях повторяемости $\overline{X}$, г/м$^3$, если выполняется условие приемлемости, выражаемое соотношением

$$|X_1 - X_2| \le r, \tag{17}$$

где $X_1$, $X_2$ — результаты последовательных измерений массовой концентрации сероводорода, г/м$^3$;

$r$ — значение предела повторяемости (см. таблицу 4), г/м$^3$.

10.2.5.2 Если условие, выражаемое соотношением (17), не выполняется, проводят еще одно измерение в условиях повторяемости. За результат измерений массовой концентрации сероводорода $\overline{X}$ принимают среднее арифметическое значение результатов трех измерений, г/м$^3$, если выполняется условие, выражаемое соотношением

$$X_{max} - X_{min} \le CR_{0,95}, \tag{18}$$

где $X_{max}$, $X_{min}$ — максимальное и минимальное значения из полученных трех результатов измерений массовой концентрации сероводорода, г/м$^3$;

$CR_{0,95}$ — значение критического диапазона для уровня вероятности $P$ = 0,95, г/м$^3$, вычисляемое по формуле

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

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

$\sigma_r$ — среднеквадратическое отклонение повторяемости (см. таблицу 4), г/м$^3$.

10.2.5.3 Результат измерений массовой концентрации сероводорода $\overline{\overline{X}}$, г/м$^3$, представляют в виде

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

где $\bar{X}$ — среднее арифметическое значение результатов измерений массовой концентрации сероводорода, признанных приемлемыми по 10.2.5.1 или 10.2.5.2, г/м$^3$;

$\pm\Delta$ — границы абсолютной погрешности измерений, г/м$^3$ (см. таблицу 4).

10.2.5.4 Если не выполняется условие, выражаемое соотношением (18), результат измерений массовой концентрации сероводорода представляют в виде

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

где $\bar{X}_{(2)}$ — второй наименьший из трех результатов измерений (медиана результатов измерений) массовой концентрации сероводорода, г/м$^3$.

Примечание — Допускается результат определения массовой концентрации сероводорода в природном газе $\overline{\overline{X}}$, г/м$^3$, представлять в виде:

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

где $\bar{X}_i$ — среднее арифметическое значение или медиана результатов измерений массовой концентрации сероводорода, г/м$^3$, в зависимости от выполнения условия, выражаемого соотношением (18);

$U(\bar{X})$ — абсолютная расширенная неопределенность результатов определения массовой концентрации сероводорода в природном газе йодометрическим методом по таблице 4 (при коэффициенте охвата $k = 2$), г/м$^3$.

10.2.5.5 В диапазоне значений массовой концентрации сероводорода от 0,010 до 0,200 г/м$^3$ результат измерений и значение абсолютной погрешности метода измерений записывают с точностью до трех десятичных знаков, в диапазоне свыше 0,20 до 6,00 г/м$^3$ — до двух десятичных знаков.

10.2.5.6 Если результат измерений массовой концентрации сероводорода менее нижней границы диапазона измерений, указывают: «массовая концентрация сероводорода — менее 0,010 г/м$^3$». Если требуется более точная информация, то проводят повторное определение массовой концентрации сероводорода потенциометрическим или фотоколориметрическим методом в соответствии с настоящим стандартом.

10.2.5.7 Если результат измерений массовой концентрации сероводорода более верхней границы диапазона измерений, указывают: «массовая концентрация сероводорода — более 6,00 г/м$^3$».

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

### 10.3 Определение сероводорода при массовой концентрации более 6,00 г/м$^3$

#### 10.3.1 Сущность метода

Определение сероводорода при его массовой концентрации в исследуемом газе более 6,00 г/м$^3$ проводят по 10.1.1 с промежуточным отбором малых объемов пробы исследуемого газа в стеклянные неградуированные газовые пипетки способом сухой продувки и последующим вытеснением пробы в поглотительные склянки инертным вытеснительным газом.

Примечание — Допускается при отсутствии вытеснительного газа проводить прямой отбор проб исследуемого газа непосредственно из источника газа пропусканием через поглотительные склянки и измерением остаточного объема газа (после поглощения сероводорода) на выходе из поглотительных склянок градуированной газовой пипеткой исполнения 2 по ГОСТ 18954 с уравнительной склянкой. Способ определения приведен в приложении А.

**10.3.2 Средства измерений, материалы и реактивы**

Используют средства измерений, материалы и реактивы по 10.2.1, а также следующие СИ, материалы и реактивы:

- пипетки для отбора проб исследуемого газа по ГОСТ 18954 номинальной вместимостью 50; 100; 200; 500; 1000 $см^3$, исполнения 1;
- чашки фарфоровые термостойкие по ГОСТ 9147, № 5 или 6;
- цилиндр для маностата по ГОСТ 1770 или ГОСТ 18481 высотой от 250 до 300 мм;
- склянку с тубусом (бутыль Вульфа) по ГОСТ 25336;
- счетчик пузырьков — склянки типа СН-1–25 или СН-1–100 по ГОСТ 25336 со специально оттянутым на конус концом трубки внутренним диаметром на конце от 1 до 2 мм;
- масло трансформаторное по ГОСТ 982 или масло вазелиновое медицинское по ГОСТ 3164;
- компрессор, обеспечивающий подачу воздуха с расходом не менее 100 $см^3$/мин, не загрязненного посторонними примесями масла, газов, пыли.

Примечание — Допускается использовать сетевой сжатый воздух, соответствующий требованиям ГОСТ 17433. Необходимый расход воздуха устанавливают при помощи вентиля тонкой регулировки;

- калий двухромовокислый по ГОСТ 4220;
- кислоту серную по ГОСТ 4204;
- смесь хромовую: добавляют (5,0 ± 0,1) г кристаллического двухромовокислого калия к 100 г концентрированной серной кислоты и, помешивая стеклянной палочкой, нагревают в фарфоровой чашке на водяной бане до растворения;
- кальций хлористый гранулированный безводный;
- азот газообразный по ГОСТ 9293;
- ацетон по ГОСТ 2603;
- спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962, ГОСТ 18300, ГОСТ 17299 или свежеперегнанный этиловый технический синтетический ректификованный спирт с объемной долей спирта не менее 95,0 %;
- зажим винтовой;
- трубку соединительную Т-образную ТС-Т–10 по ГОСТ 25336;
- трубку хлоркальциевую U-образную по ГОСТ 25336, типа ТХ-U, исполнения 2 или 3, высотой 100 или 150 мм;
- бумагу фильтровальную по ГОСТ 12026;
- вату медицинскую гигроскопическую по ГОСТ 5556.

Примечание — См. примечания к 9.2.

**10.3.3 Подготовка к измерениям**

10.3.3.1 Приготовление растворов

Применяют растворы по 10.2.2.1, кроме водных растворов йода и тиосульфата натрия молярной концентрацией 0,01 моль/$дм^3$.

Кадмий хлористый, водный раствор массовой концентрацией 301,2 г/$дм^3$.

Растворяют (375,0 ± 0,1) г 2,5-водного хлористого кадмия в дистиллированной воде, добавляют 5 $см^3$ раствора соляной кислоты (1:1) и доводят объем до 1000 $см^3$ дистиллированной водой. Раствор является устойчивым.

Кислота соляная, водный раствор 1:1.

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

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

10.3.3.2 Подготовка пипетки

Отбирают пробы исследуемого газа в сухие неградуированные газовые пипетки.

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

Таблица 5 — Пипетки для отбора проб

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

Промывают пипетку для отбора проб газа хромовой смесью, затем водой, ополаскивают дистиллированной водой, этиловым спиртом и высушивают продувкой сухим воздухом. Протирают муфты и пробки кранов пипетки ватным тампоном, смоченным в ацетоне, смазывают краны тонким слоем смазки ЦИАТИМ-221 и притирают. Подготовку пипетки проводят в случае потери ею герметичности или при использовании новой пипетки.

10.3.3.3 Проверка герметичности пипетки

Предварительно проверяют вместимость пипетки, создавая в ней небольшое избыточное давление воздуха или азота.

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

После продувки пипетки воздухом (азотом) в течение 5 мин с расходом от 0,1 до 0,2 дм$^3$/мин, измеренным СИ объема газа, создают в пипетке избыточное давление, закрывая сначала кран на выходе, а после появления пузырьков воздуха (азота) в маностате — на входе пипетки.

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

Выдерживают пипетку при комнатной температуре от 20 до 30 мин.

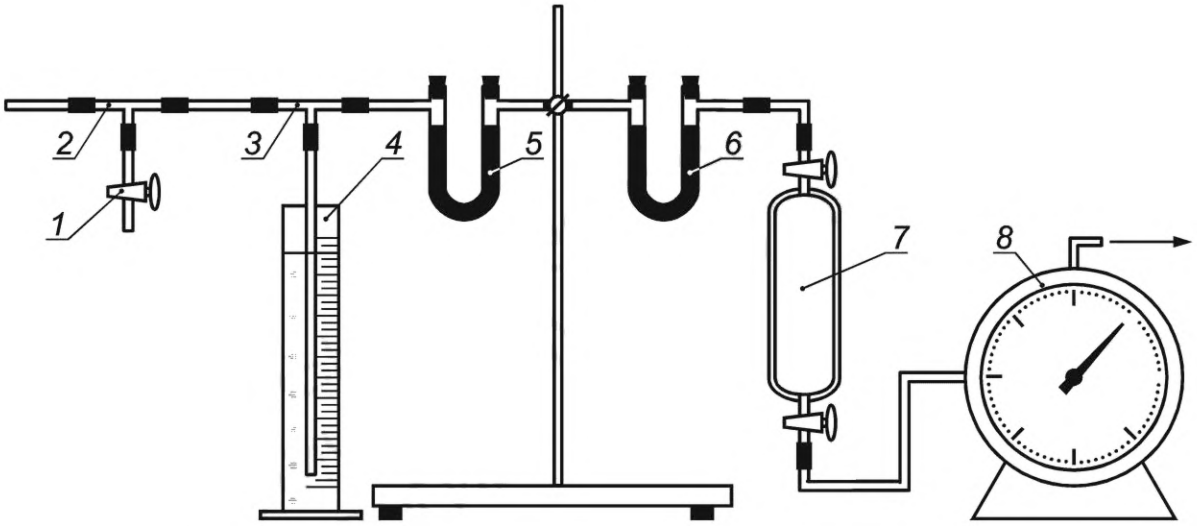
Присоединяют пипетку к счетчику пузырьков. Предварительно заполняют счетчик пузырьков трансформаторным или вазелиновым маслом таким образом, чтобы внутренняя трубка была погружена в масло на 1 мм.

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

Пипетку, не прошедшую повторную проверку на герметичность, отбраковывают.

10.3.3.4 Определение вместимости пипетки

Для заполнения пипетки воздухом используют установку, собранную с использованием резиновых, силиконовых или поливинилхлоридных муфт (см. рисунок 1).




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

Рисунок 1 — Установка для заполнения пипетки воздухом

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

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

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

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

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

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

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

Примечания

1 Рекомендуется при всех операциях брать пипетку за концы отводных трубок.

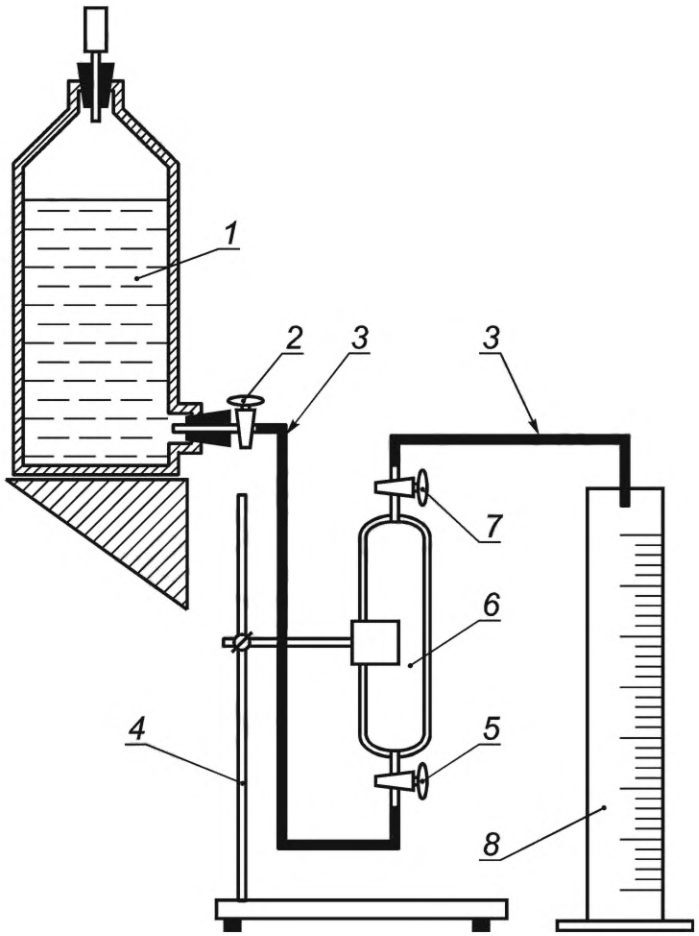
2 После всех операций тщательно вытирают пипетку снаружи безворсовой тканью, предпочтительно льняной.

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

Затем устанавливают пипетку на штатив строго вертикально и через нижний кран заполняют свежекипяченой и охлажденной до комнатной температуры дистиллированной водой с помощью бутыли Вульфа *1* (см. рисунок 2) таким образом, чтобы на внутренних стенках пипетки, в отводных трубках и каналах кранов не оставалось пузырьков воздуха. Излишек воды сливают в мерный цилиндр *8*.

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

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




*1* — склянка с тубусом (бутыль Вульфа); *2* — кран; *3* — соединительные трубки; *4* — штатив; *5*, *7* — краны пипетки; *6* — пипетка; *8* — мерный цилиндр

Рисунок 2 — Схема установки для заполнения пипетки дистиллированной водой

Вычисляют вместимость пипетки $V_п$, дм$^3$, по формуле

$$V_п = \frac{m_в - m_г}{\rho_в - \rho_г \cdot K}, \quad (23)$$

где $m_в$ — масса пипетки с дистиллированной водой, г;

$m_г$ — масса пипетки с воздухом (азотом), г;

$\rho_в$ — плотность дистиллированной воды при температуре взвешивания, г/дм$^3$, определяют по таблице В.1 (приложение В);

$\rho_г$ — плотность воздуха (азота) при стандартных условиях измерений, г/дм$^3$ (плотности воздуха и азота при стандартных условиях измерений равны соответственно, 1,20445 г/дм$^3$ и 1,16483 г/дм$^3$).

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

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

$$\frac{2 \cdot \left| V_{1п} - V_{2п} \right|}{\left( V_{1п} + V_{2п} \right)} \le 0{,}01, \qquad (24)$$

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

$V_{1п}$, $V_{2п}$ — результаты двух определений вместимости пипетки, дм$^3$.

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

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

Определение вместимости пипетки проводят перед первым использованием и далее не реже одного раза в 6 мес.

10.3.3.5 Отбор пробы исследуемого газа в пипетку

Присоединяют пипетку с открытыми кранами к пробоотборной линии, предварительно продутой исследуемым газом.

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

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

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

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

10.3.3.6 Подготовка установки для выполнения измерений

Выдерживают пипетку с пробой исследуемого газа при комнатной температуре от 20 до 30 мин. Приводят давление исследуемого газа в пипетке к атмосферному, сбрасывая избыточное давление через счетчик пузырьков, заполненный в соответствии с 8.11 соответствующим раствором гидроокиси натрия, до прекращения выделения пузырьков газа.

Регистрируют температуру воздуха в помещении и барометрическое атмосферное давление.

Закрепляют пипетку с пробой исследуемого газа в вертикальном положении. Выдувают вытеснительным газом (азотом или другим инертным газом) оставшийся в отводах обоих кранов пипетки исследуемый газ

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

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

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

Присоединяют к выходной трубке последней поглотительной склянки СИ объема газа, оборудованное СИ температуры.

Перед присоединением пипетки для удаления остаточного кислорода из поглотительного раствора и проверки герметичности пропускают через систему, состоящую из поглотительных склянок и СИ объема газа, азот от 5 до 10 мин с объемным расходом от 1 до 2 дм$^3$/мин. Проверяют герметичность шлифов и соединений обмыливанием.

Примечание — При высокой массовой концентрации сероводорода (свыше 100 г/м$^3$) допускается использовать для его поглощения подкисленный раствор хлористого кадмия массовой концентрацией 301,2 г/дм$^3$.

**10.3.4 Выполнение измерений**

10.3.4.1 Вытесняют пробу исследуемого газа из пипетки 10—15-кратным объемом вытеснительного газа через поглотительные склянки. Устанавливают расход исследуемого газа в начале продувки равным одному-двум пузырькам в секунду. После вытеснения в раствор основной части исследуемого газа постепенно увеличивают расход до 20 дм$^3$/ч.

10.3.4.2 После окончания пропускания исследуемого газа анализируют содержимое поглотительных склянок в соответствии с 10.2.3, применяя для йодометрического титрования растворы йода и тиосульфата натрия молярной концентрацией 0,1 моль/дм$^3$.

10.3.4.3 При определении высоких массовых концентраций сероводорода может быть недостаточно 10 см$^3$ йода. В этом случае добавляют еще 5 см$^3$ раствора йода и продолжают титрование. Контрольное титрование также проводят с 15 см$^3$ раствора йода.

10.3.4.4 Аналогично анализируют содержимое второй поглотительной склянки.

10.3.4.5 По результатам титрования поглотительного раствора, содержащегося в первой склянке, определяют массовую концентрацию сероводорода в газе $X_I$, г/м$^3$, по формуле (13). При этом $V_г$ — объем исследуемого газа, равный вместительности газовой пипетки, определенной по 10.3.3.4, дм$^3$.

10.3.4.6 По результатам титрования поглотительного раствора, содержащегося во второй склянке, определяют массовую концентрацию сероводорода в газе $X_{II}$, г/м$^3$, по формуле (14). При этом $V_г$ — объем исследуемого газа, равный вместимости газовой пипетки, определенной по 10.3.3.4, дм$^3$.

10.3.4.7 Если значение $X_{II}$ не превышает 10 % значения $X_I$, определяют массовую концентрацию сероводорода в исследуемом газе $X$, г/м$^3$, по формуле (15).

10.3.4.8 Вычисляют объемную долю сероводорода при стандартных условиях $W_{H_2S}$, %, по формуле (16). При этом $V_г$ — объем исследуемого газа, равный вместимости газовой пипетки, определенной по 10.3.3.4, дм$^3$.

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

10.3.4.10 Допускается при отсутствии газовых пипеток меньшей номинальной вместимости выбирать такое количество поглотительных склянок, чтобы поглотительный раствор в последней из них оставался прозрачным.

10.3.4.11 Массовую концентрацию сероводорода $X$, г/м$^3$, в этом случае вычисляют по формуле

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

где $n$ — количество поглотительных склянок;

$V_i$ — объем титрованного раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование поглотительного раствора, содержащегося в $i$-й склянке, после пропускания исследуемого газа, см$^3$;

$V_г$ — объем исследуемого газа, равный вместимости газовой пипетки, определенной по 10.3.3.4, дм$^3$.

10.3.4.12 Выполняют повторное измерение по 10.3.4.1—10.3.4.11.

**10.3.5 Метрологические характеристики (показатели точности) измерений**

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

**10.3.6 Обработка и оформление результатов измерений**

10.3.6.1 Обработка и оформление результатов измерений по 10.2.5.1—10.2.5.4.

10.3.6.2 В диапазоне значений массовой концентрации сероводорода от 6,00 до 15,00 г/м$^3$ результат измерений и значение абсолютной погрешности метода записывают с точностью до двух десятичных знаков, в диапазоне свыше 15,0 г/м$^3$ — с точностью до одного десятичного знака.

10.3.6.3 Если результат измерений массовой концентрации сероводорода менее нижней границы диапазона измерений, то делают следующую запись: «массовая концентрация сероводорода — менее 6,00 г/м$^3$».

Если требуется более точная информация, проводят повторное определение массовой концентрации сероводорода йодометрическим методом в соответствии с 10.2.

## 11 Фотоколориметрический метод определения меркаптановой серы

### 11.1 Сущность метода

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

### 11.2 Средства измерений, материалы и реактивы

Используют СИ, материалы и реактивы по 9.2, за исключением уксуснокислого цинка, уксусной кислоты, сернистого натрия, а также следующие СИ, материалы и реактивы:

- колбу мерную по ГОСТ 1770 вместимостью 25 см$^3$;
- кадмий хлористый 2,5-водный по ГОСТ 4330;
- натрия гидроокись, стандарт-титр (фиксанал) *с*(NaOH) = 0,1 моль/дм$^3$ или натрия гидроокись по ГОСТ 4328;
- этилмеркаптан с плотностью от 0,8300 до 0,8400 г/см$^3$;
- государственный стандартный образец (ГСО) этилмеркаптан (меркаптановой серы 1 мг/см$^3$), фон — этанол;
- спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962, ГОСТ 18300, ГОСТ 17299 или свежеперегнанный спирт этиловый технический синтетический ректификованный с объемной долей спирта не менее 95,0 %.

Примечание — См. примечания к 9.2.

### 11.3 Подготовка к измерениям

**11.3.1 Приготовление растворов**

11.3.1.1 Применяют растворы по 9.3.1, кроме указанных в 9.3.1.1 и 9.3.1.8.

11.3.1.2 Хлористый кадмий, водный раствор массовой концентрацией 100,4 г/дм$^3$; готовят по 10.2.2.1.

11.3.1.3 Хлористый кадмий, водный раствор массовой концентрацией 301,2 г/дм$^3$; готовят по 10.3.3.1.

11.3.1.4 Гидроокись натрия, водный раствор *с*(NaOH) = 0,1 моль/дм$^3$

Готовят водный раствор гидроокиси натрия из стандарт-титра (фиксанала). При отсутствии стандарт-титра растворяют в мерной колбе вместимостью 1000 см$^3$ (4,000 ± 0,003) г гидроокиси натрия в свежекипяченой дистиллированной воде, не содержащей углекислого газа. Раствор является устойчивым.

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

11.3.1.6 Этилмеркаптан, стандартные спиртовые растворы для установления градуировочной характеристики

Для приготовления исходного спиртового раствора этилмеркаптана вносят в мерную колбу с притертой пробкой вместимостью 25 см$^3$ примерно 15 см$^3$ этилового спирта. Взвешивают колбу на весах с допускаемой погрешностью взвешивания не более 0,003 г. Затем вносят в колбу пипеткой 0,25 г

(0,30 см$^3$) этилмеркаптана, опуская конец пипетки на уровень спирта, и вновь взвешивают. Доводят объем раствора до метки этиловым спиртом.

Устанавливают точную массовую концентрацию приготовленного раствора этилмеркаптана в пересчете на меркаптановую серу йодометрическим (или потенциометрическим) титрованием.

Примечание — См. примечание к 10.2.3.7.

Помещают 50 см$^3$ водного раствора хлористого кадмия массовой концентрацией 100,4 г/дм$^3$, 15 см$^3$ водного раствора гидроокиси натрия с(NaOH) = 0,1 моль/дм$^3$ в коническую колбу вместимостью 250 см$^3$ и добавляют пипеткой 1 см$^3$ спиртового раствора этилмеркаптана, опуская конец пипетки на уровень поглотительного раствора. Затем вносят в колбу пипеткой 25 см$^3$ титрованного раствора йода $c(1/2\ I_2)$ = 0,1 моль/дм$^3$.

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

Добавляют 10 см$^3$ водного раствора соляной кислоты (1:1) и непосредственно после этого быстро титруют водным раствором тиосульфата натрия $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$ = 0,1 моль/дм$^3$ до светло-желтого окрашивания. Затем в качестве индикатора добавляют несколько капель водного раствора крахмала и продолжают медленно титровать до исчезновения синей окраски.

Проводят три последовательных титрования и определяют объем титрованного раствора тиосульфата натрия $V_м$, см$^3$, израсходованный на титрование раствора йода, содержащего этилмеркаптан, как среднее арифметическое значение результатов трех титрований. Расхождение между максимальным и минимальным результатами титрования не должно превышать 0,3 см$^3$.

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

Определяют объем титрованного раствора тиосульфата натрия $V_{хм}$, см$^3$, израсходованный на контрольное титрование раствора йода, как среднее арифметическое значение результатов трех титрований. Расхождение между максимальным и минимальным результатами титрования не должно превышать 0,3 см$^3$.

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

Вычисляют массовую концентрацию меркаптановой серы $X_м$, мг/см$^3$, в исходном растворе этилмеркаптана по формуле

$$X_м = \frac{32 \cdot (V_{хм} - V_м) \cdot c}{V_э}, \quad (26)$$

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

32 — масса моль-эквивалента меркаптановой серы, соответствующая 1 дм$^3$ титрованного раствора тиосульфата натрия молярной концентрации точно 1 моль/дм$^3$, г/моль;

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

Точная массовая концентрация приготовленного спиртового раствора этилмеркаптана в пересчете на меркаптановую серу, определенная по результатам титрования, должна быть в интервале от 4,9 до 5,5 мг/см$^3$. В противном случае готовят новый спиртовой раствор этилмеркаптана с пересчетом исходной навески и определяют его точную массовую концентрацию в соответствии с настоящим стандартом. Раствор устойчив в течение 1 мес.

Готовят рабочий раствор I этилмеркаптана 10-кратным разбавлением исходного раствора этилмеркаптана этиловым спиртом.

Готовят рабочий раствор II этилмеркаптана 10-кратным разбавлением рабочего раствора I этилмеркаптана этиловым спиртом.

Готовят рабочие растворы этилмеркаптана непосредственно перед установлением градуировочной характеристики.

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

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

**11.3.2 Установление градуировочной характеристики**

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

Примечание — Допускается устанавливать градуировочную характеристику при помощи парогазовых смесей этилмеркаптана с использованием диффузионно-динамического дозатора типа «Микрогаз».

11.3.2.2 В мерные колбы вместимостью 100 см$^3$ каждая помещают по 50 см$^3$ водного раствора хлористого кадмия массовой концентрацией 100,4 г/дм$^3$ и 15 см$^3$ раствора гидроокиси натрия $c$(NaOH) = 0,1 моль/дм$^3$. В каждую колбу добавляют 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0 см$^3$ рабочего раствора II этилмеркаптана, располагая конец пипетки на уровне поглотительного раствора.

11.3.2.3 Вычисляют содержание меркаптановой серы в каждом из растворов $m_м$, мкг, для градуировки по формуле

$$m_м = 10 \cdot V_{рэ} \cdot X_м, \quad (27)$$

где 10 — коэффициент для пересчета миллиграммов в микрограммы, учитывающий разбавление исходного спиртового раствора этилмеркаптана;

$V_{рэ}$ — объем рабочего раствора II этилмеркаптана, добавленного в мерную колбу, см$^3$.

11.3.2.4 В каждую колбу вносят пипеткой 10 см$^3$ раствора N,N-диметил-*п*-фенилендиамина, перемешивают, добавляют 5 см$^3$ раствора хлорида железа (III), вновь тщательно перемешивают, доводят объем до метки дистиллированной водой и еще раз тщательно перемешивают. Одновременно готовят контрольный раствор, содержащий те же растворы, но без добавления спиртового раствора этилмеркаптана.

11.3.2.5 Измеряют через 30 мин оптическую плотность градуировочных растворов по отношению к контрольному раствору.

Примечание — Если раствор окрашивается медленно, помещают колбы в горячую воду при температуре от 50 °С до 60 °С на время от 10 до 15 мин. После охлаждения растворов до исходной температуры измеряют их оптическую плотность.

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

Примечание — Допускается измерять оптическую плотность при длине волны 490 нм.

11.3.2.7 Определяют коэффициент (коэффициенты) градуировочной характеристики, используя метод наименьших квадратов.

**11.3.3 Подготовка оборудования**

11.3.3.1 Помещают в две склянки для поглощения меркаптанов по 50 см$^3$ водного раствора хлористого кадмия массовой концентрацией 100,4 г/дм$^3$ и 15 см$^3$ водного раствора гидроокиси натрия $c$(NaOH) = 0,1 моль/дм$^3$.

11.3.3.2 Предварительно притирают шлифы склянок при помощи смазки ЦИАТИМ-221. Устанавливают склянки для поглощения меркаптанов после склянок для поглощения сероводорода.

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

11.3.3.4 Если совместное определение сероводорода и меркаптанов невозможно (или не требуется), предварительно очищают исследуемый газ от сероводорода. Для этого первые две (или более) поглотительные склянки заполняют подкисленным по 10.2.2.2 водным раствором хлористого кадмия массовой концентрацией 100,4 или 301,2 г/дм$^3$ в зависимости от предполагаемой массовой концентрации сероводорода в исследуемом газе.

11.3.3.5 Соединяют поглотительные склянки последовательно встык резиновыми, силиконовыми или поливинилхлоридными муфтами.

11.3.3.6 Подключают входную трубку первой склянки к источнику азота, а выходную трубку последней склянки — к входному штуцеру СИ объема газа.

11.3.3.7 Для удаления остаточного кислорода из поглотительных растворов и проверки герметичности в условиях лаборатории пропускают через собранную установку азот от 5 до 10 мин с объемным расходом от 1 до 2 $дм^3$/мин. Проверяют герметичность шлифов и мест соединений обмыливанием. Заглушают входную трубку первой склянки и выходную трубку последней склянки и в таком виде транспортируют их к точке отбора исследуемого газа.

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

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

Таблица 7 — Рекомендуемые значения объемного расхода и объема исследуемого газа для измерения в зависимости от массовой концентрации меркаптановой серы

| Массовая концентрация меркаптановой серы в газе, $г/м^3$ | Объемный расход газа, $дм^3/ч$ | Объем газа для измерения, $дм^3$ |
|---|---|---|
| От 0,0010 до 0,0050 включ. | От 40 до 80 включ. | От 20 до 100 включ. |
| Св. 0,0050 до 0,0100 включ. | Св. 10 до 40 включ. | Св. 10 до 20 включ. |
| Св. 0,010 до 0,050 включ. | Св. 5 до 10 включ. | Св. 2 до 10 включ. |
| Св. 0,050 до 0,100 включ. | Св. 5 до 10 включ. | Св. 1 до 2 включ. |
| Св. 0,100 до 0,250 включ. | Св. 5 до 6 включ. | Не более 1 |

Примечания

1 В каждом диапазоне значений массовой концентрации меркаптановой серы в исследуемом газе допускается при выполнении измерений пропускать любой объем исследуемого газа в диапазоне таблицы 7. Рекомендуется при меньшем значении массовой концентрации меркаптановой серы пропускать больший объем исследуемого газа.

2 В каждом диапазоне значений массовой концентрации меркаптановой серы допускается при выполнении измерений устанавливать любое значение объемного расхода исследуемого газа из указанных в таблице 7 для соответствующего диапазона.

3 Допускается относительное отклонение значения пропущенного объема исследуемого газа от указанного в таблице 7 не более чем на ±5 %.

### 11.4 Выполнение измерений

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

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

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

11.4.4 Количественно переносят содержимое первой поглотительной склянки для поглощения меркаптанов в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, ополаскивают склянку небольшим количеством (не более 10 $см^3$) дистиллированной воды и добавляют ее к содержимому мерной колбы.

11.4.5 Затем добавляют в колбу пипеткой 10 $см^3$ раствора N,N-диметил-*п*-фенилендиамина, перемешивают, добавляют 5 $см^3$ раствора хлорида железа (III), вновь тщательно перемешивают и доводят объем до метки дистиллированной водой. Еще раз тщательно перемешивают. Одновременно готовят контрольный раствор, содержащий те же растворы, но без пропуска исследуемого газа.

11.4.6 Измеряют через 30 мин оптическую плотность раствора так же, как при установлении градуировочной характеристики.

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

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

Примечание — Данное требование следует соблюдать только в том случае, если значение массовой концентрации меркаптановой серы, полученное по 11.4.9—11.4.10, превышает 0,0010 г/м$^3$.

11.4.9 Суммируют массы меркаптановой серы в первой и второй поглотительной склянках и определяют суммарную массу меркаптановой серы $m_{м\ сум}$, мкг.

11.4.10 Вычисляют массовую концентрацию меркаптановой серы в исследуемом газе $X_м$, г/м$^3$, по формуле

$$X_м = \frac{m_{м\ сум}}{1000 \cdot V_г \cdot K}. \quad (28)$$

11.4.11 Выполняют повторное измерение по 11.4.1—11.4.10.

### 11.5 Метрологические характеристики (показатели точности) измерений

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

Таблица 8 — Метрологические характеристики измерений массовой концентрации меркаптановой серы в природном газе фотоколориметрическим методом

| Массовая концентрация меркаптановой серы, г/м$^3$ | Границы суммарной абсолютной погрешности ±Δ, г/м$^3$, при $P$ = 0,95 | Среднеквадратическое отклонение повторяемости $\sigma_r$, г/м$^3$ | Предел повторяемости $r$, г/м$^3$, $P$ = 0,95, $n$ = 2 | Среднеквадратическое отклонение воспроизводимости $\sigma_R$, г/м$^3$ | Предел воспроизводимости $R$, г/м$^3$, $P$ = 0,95, $n$ = 2 |
|---|---|---|---|---|---|
| От 0,0010 до 0,0050 включ. | 0,0006 | 0,00014 | 0,0004 | 0,00032 | 0,0009 |
| Св. 0,0050 до 0,0250 включ. | $0,12 \cdot \bar{X}_м$ | $0,036 \cdot \bar{X}_м$ | $0,1 \cdot \bar{X}_м$ | $0,061 \cdot \bar{X}_{м\ ср}$ | $0,17 \cdot \bar{X}_{м\ ср}$ |
| Св. 0,025 до 0,250 включ. | $0,11 \cdot \bar{X}_м$ | $0,02 \cdot \bar{X}_м$ | $0,055 \cdot \bar{X}_м$ | $0,054 \cdot \bar{X}_{м\ ср}$ | $0,15 \cdot \bar{X}_{м\ ср}$ |

Примечания

1 $\bar{X}_м$ — среднее арифметическое значение результатов двух последовательных измерений, полученных в условиях повторяемости, г/м$^3$.

2 $\bar{X}_{м\ ср}$ — среднее арифметическое значение результатов двух измерений, полученных в условиях воспроизводимости, г/м$^3$.

3 Значения абсолютной расширенной неопределенности $U(\bar{X}_м)$, г/м$^3$, результатов измерений массовой концентрации меркаптановой серы в природном газе (при коэффициенте охвата $k$ = 2) принимают равными значениям доверительных границ суммарной абсолютной погрешности измерений (при доверительной вероятности $P$ = 0,95), приведенным в таблице 8, для соответствующего диапазона значений массовой концентрации меркаптановой серы в природном газе.

### 11.6 Обработка и оформление результатов измерений

11.6.1 За результат измерений массовой концентрации меркаптановой серы принимают среднее арифметическое значение результатов двух последовательных измерений, полученных в условиях повторяемости $\bar{X}_м$, г/м$^3$, если выполняется условие приемлемости, выражаемое соотношением

$$|X_{м1} - X_{м2}| \le r, \quad (29)$$

где $X_{м1}$, $X_{м2}$ — результаты последовательных измерений массовой концентрации меркаптановой серы, г/м$^3$;

$r$ — значение предела повторяемости (см. таблицу 8), г/м$^3$.

11.6.2 Если условие, выражаемое соотношением (29), не выполняется, выполняют еще одно измерение в условиях повторяемости. За результат измерений массовой концентрации меркаптановой серы $\bar{X}_м$, г/м$^3$, принимают среднее арифметическое значение результатов трех измерений, если выполняется условие, выражаемое соотношением

$$X_{м\,max} - X_{м\,min} \le CR_{0,95}, \quad (30)$$

где $X_{м\,max}$, $X_{м\,min}$ — максимальное и минимальное значения из полученных трех результатов измерений массовой концентрации меркаптановой серы, г/м$^3$;

$CR_{0,95}$ — значение критического диапазона для уровня вероятности $P$ = 0,95, г/м$^3$, вычисляемое по формуле

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

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

$\sigma_r$ — среднеквадратическое отклонение повторяемости (см. таблицу 8), г/м$^3$.

11.6.3 Результат измерений массовой концентрации меркаптановой серы $\overline{\overline{X}}_м$, г/м$^3$, представляют в виде

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

где $\bar{X}_м$ — среднее арифметическое значение результатов измерений массовой концентрации меркаптановой серы, признанных приемлемыми по 11.6.1 или по 11.6.2, г/м$^3$;

$\pm\Delta$ — границы абсолютной погрешности измерений, г/м$^3$ (см. таблицу 8).

11.6.4 Если не выполняется условие, выражаемое соотношением (30), результат измерений массовой концентрации меркаптановой серы представляют в виде

$$\overline{\overline{X}}_м = (\bar{X}_{м(2)} \pm \Delta), \; P = 0,95, \quad (33)$$

где $\bar{X}_{м(2)}$ — второй наименьший из трех результатов измерений (медиана результатов измерений) массовой концентрации меркаптановой серы, г/м$^3$.

Примечание — Допускается результат определения массовой концентрации меркаптановой серы в природном газе $\overline{\overline{X}}_м$, г/м$^3$, представлять в виде

$$\overline{\overline{X}}_м = (\bar{X}_{м\,i} \pm U(\bar{X}_м)), \; k = 2, \quad (34)$$

где $\bar{X}_{м\,i}$ — среднее арифметическое значение или медиана результатов измерений массовой концентрации меркаптановой серы в зависимости от выполнения условия, выражаемого соотношением (30), г/м$^3$;

$U(\bar{X}_м)$ — абсолютная расширенная неопределенность результатов определения массовой концентрации меркаптановой серы в природном газе фотоколориметрическим методом по таблице 8 (при коэффициенте охвата $k$ = 2), г/м$^3$.

11.6.5 В диапазоне от 0,0010 до 0,0250 г/м$^3$ результат измерений массовой концентрации меркаптановой серы и значение абсолютной погрешности метода измерений записывают с точностью до четырех десятичных знаков, в диапазоне свыше 0,025 до 0,250 г/м$^3$ — с точностью до трех десятичных знаков.

11.6.6 Если результат измерений массовой концентрации меркаптановой серы менее нижней (более верхней) границы диапазона измерений, то делают следующую запись: «массовая концентрация меркаптановой серы — менее 0,0010 г/м$^3$ (более 0,250 г/м$^3$)».

11.6.7 Если результат измерений массовой концентрации меркаптановой серы более 0,250 г/м$^3$ и требуется более точная информация, проводят повторное определение массовой концентрации меркаптановой серы йодометрическим или потенциометрическим методом в соответствии с настоящим стандартом.

## 12 Йодометрический метод определения меркаптановой серы

### 12.1 Сущность метода

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

12.1.2 Диапазон измеряемых значений содержания меркаптановой серы в анализируемом растворе:

- от 0,4 до 3,0 мг — при использовании для титрования водных растворов йода и тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,01 моль/дм$^3$;
- от 3 до 25 мг — при использовании для титрования водных растворов йода и тиосульфата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм$^3$.

### 12.2 Средства измерений, материалы и реактивы

Средства измерений, материалы и реактивы — по 10.2.1.

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

Кран трехходовый стеклянный по ГОСТ 7995.

Примечание — См. примечания к 9.2.

### 12.3 Подготовка к измерениям

#### 12.3.1 Приготовление растворов

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

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

#### 12.3.2 Подготовка оборудования

12.3.2.1 Помещают в две склянки по 50 см$^3$ раствора хлористого кадмия с массовой концентрацией 100,4 г/дм$^3$ и 15 см$^3$ раствора гидроокиси натрия $c$(NaOH) = 0,1 моль/дм$^3$.

12.3.2.2 Предварительно притирают шлифы склянок при помощи смазки ЦИАТИМ-221. Устанавливают склянки для поглощения меркаптанов после склянок для поглощения сероводорода.

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

12.3.2.4 Если совместное определение сероводорода и меркаптанов невозможно (или не требуется), очищают исследуемый газ от сероводорода. Для этого первые две (или более) поглотительные склянки заполняют подкисленным раствором хлористого кадмия с массовой концентрацией 100,4 или 301,2 г/дм$^3$ в зависимости от предполагаемой массовой концентрации сероводорода в исследуемом газе.

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

12.3.2.6 Соединяют поглотительные склянки последовательно встык резиновыми, силиконовыми или поливинилхлоридными муфтами.

12.3.2.7 Подключают входную трубку первой склянки к источнику азота, а выходную трубку последней склянки — к входному штуцеру СИ объема газа.

12.3.2.8 Для удаления остаточного кислорода из поглотительных растворов и проверки герметичности в условиях лаборатории пропускают через собранную установку азот от 5 до 10 мин с объемным расходом от 1 до 2 $дм^3$/мин. Проверяют герметичность шлифов и соединений обмыливанием. Заглушают входную трубку первой поглотительной склянки и выходную трубку последней поглотительной склянки и в таком виде транспортируют их к точке отбора.

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

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

Таблица 9 — Рекомендуемые значения объемного расхода и объема исследуемого газа, а также молярные концентрации водных растворов йода и тиосульфата натрия в зависимости от массовой концентрации меркаптановой серы

| Массовая концентрация меркаптановой серы в газе, $г/м^3$ | Объемный расход газа, $дм^3/ч$ | Объем газа для измерения, $дм^3$ | Молярная концентрация растворов йода $c(1/2\ I_2)$ и тиосульфата натрия $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$, $моль/дм^3$ |
|---|---|---|---|
| От 0,010 до 0,025 включ. | От 40 до 90 включ. | От 50 до 120 включ. | 0,01 |
| Св. 0,025 до 0,050 включ. | Св. 40 до 90 включ. | Св. 25 до 50 включ. | 0,01 |
| Св. 0,050 до 0,100 включ. | Св. 20 до 40 включ. | Св.10 до 25 включ. | 0,01 |
| Св. 0,100 до 0,200 включ. | Св. 40 до 60 включ. | Св. 50 до 100 включ. | 0,1 |
| Св. 0,20 до 0,50 включ. | Св. 20 до 40 включ. | Св. 20 до 50 включ. | 0,1 |
| Св. 0,50 до 1,00 включ. | Св. 20 до 40 включ. | Св. 10 до 20 включ. | 0,1 |

Примечания

1 В каждом диапазоне значений массовой концентрации меркаптановой серы в исследуемом газе допускается при выполнении измерений пропускать любой объем исследуемого газа в диапазоне таблицы 9. Рекомендуется при меньшем значении массовой концентрации меркаптановой серы пропускать больший объем исследуемого газа.

2 В каждом диапазоне значений массовой концентрации меркаптановой серы в исследуемом газе допускается при выполнении измерений устанавливать любой объемный расход исследуемого газа из указанных в таблице 9 для соответствующего диапазона.

3 Допускается относительное отклонение пропущенного объема газа от указанного в таблице 9 не более чем на ±5 %.

### 12.4 Выполнение измерений

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

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

12.4.3 После устранения негерметичности продолжают пропускать исследуемый газ с необходимым расходом через поглотительные склянки. Измеряют объем исследуемого газа СИ объема газа.

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

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

12.4.6 Помещают в колбу пипеткой 10 см$^3$ водного раствора йода рекомендуемой молярной концентрации, закрывают колбу покровным стеклом или пробкой, оставляют в темном месте на 1—2 мин, добавляют 10 см$^3$ водного раствора соляной кислоты (1:1) и быстро титруют избыток йода водным раствором тиосульфата натрия соответствующей молярной концентрации до светло-желтого окрашивания. Затем добавляют 1 см$^3$ водного раствора крахмала и продолжают медленно титровать до исчезновения синей окраски.

12.4.7 Анализируют содержимое второй склянки для поглощения меркаптанов аналогично первой.

Примечание — См. примечания к 10.2.3.7.

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

12.4.9 Вычисляют массовую концентрацию меркаптановой серы в исследуемом газе $X_{I\,м}$, г/м$^3$, по результатам титрования поглотительного раствора, содержащегося в первой поглотительной склянке, по формуле

$$X_{Iм} = \frac{32 \cdot \left(V_{км} - V_{Iм}\right) \cdot c}{V_г \cdot K}, \quad (35)$$

где $V_{км}$ — объем титрованного раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование поглотительного раствора без пропускания исследуемого газа (контрольное титрование), см$^3$;

$V_{I\,м}$ — объем титрованного раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование поглотительного раствора, содержащегося в первой склянке для поглощения меркаптанов, после пропускания исследуемого газа, см$^3$.

12.4.10 Вычисляют массовую концентрацию меркаптановой серы в исследуемом газе $X_{II\,м}$, г/м$^3$, по результатам титрования поглотительного раствора, содержащегося во второй склянке, по формуле

$$X_{IIм} = \frac{32 \cdot \left(V_{км} - V_{IIм}\right) \cdot c}{V_г \cdot K}, \quad (36)$$

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

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

Примечание — Данное требование следует соблюдать только в случае, если значение массовой концентрации меркаптановой серы, полученное по 12.4.12, превышает 0,010 г/м$^3$.

12.4.12 Вычисляют массовую концентрацию меркаптановой серы в исследуемом газе $X_м$, г/м$^3$, по формуле

$$X_м = X_{I\,м} + X_{II\,м}. \quad (37)$$

Примечание — Массовую концентрацию меркаптановой серы в исследуемом газе $X_м$, г/м$^3$, при значении объемной доли сероводорода при стандартных условиях измерений в исследуемом газе более 1 % с учетом объема удаленного из пробы сероводорода вычисляют по формуле

$$X_м = \frac{32\left(\left(V_{к_м} - V_{I м}\right) + \left(V_{к_м} - V_{II м}\right)\right) \cdot c}{V_г \cdot \left(1 + \frac{W_{H_2S}}{100 - W_{H_2S}}\right) \cdot K}. \quad (38)$$

12.4.13 Выполняют повторное измерение по 12.4.1—12.4.12.

### 12.5 Метрологические характеристики (показатели точности) измерений

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

Таблица 10 — Метрологические характеристики измерений массовой концентрации меркаптановой серы йодометрическим методом

| Массовая концентрация меркаптановой серы, г/м$^3$ | Границы суммарной абсолютной погрешности ±Δ, г/м$^3$, при $P$ = 0,95 | Среднеквадратическое отклонение повторяемости $\sigma_r$, г/м$^3$ | Предел повторяемости $r$, г/м$^3$, $P$ = 0,95, $n$ = 2 | Среднеквадратическое отклонение воспроизводимости $\sigma_R$, г/м$^3$ | Предел воспроизводимости $R$, г/м$^3$, $P$ = 0,95, $n$ = 2 |
|---|---|---|---|---|---|
| От 0,010 до 0,020 включ. | 0,002 | 0,0007 | 0,002 | 0,0011 | 0,003 |
| Св. 0,020 до 0,050 включ. | 0,005 | 0,002 | 0,005 | 0,0025 | 0,007 |
| Св. 0,050 до 0,100 включ. | 0,011 | 0,004 | 0,010 | 0,0054 | 0,015 |
| Св. 0,100 до 0,200 включ. | 0,014 | 0,005 | 0,015 | 0,007 | 0,020 |
| Св. 0,20 до 0,50 включ. | 0,03 | 0,01 | 0,03 | 0,014 | 0,04 |
| Св. 0,50 до 1,00 включ. | 0,09 | 0,03 | 0,10 | 0,043 | 0,12 |

Примечание — Значения абсолютной расширенной неопределенности $U(\bar{X}_м)$, г/м$^3$, результатов измерений массовой концентрации меркаптановой серы в природном газе (при коэффициенте охвата $k$ = 2) принимают равными значениям доверительных границ суммарной абсолютной погрешности измерений (при доверительной вероятности $P$ = 0,95), приведенным в таблице 10, для соответствующего диапазона значений массовой концентрации меркаптановой серы в природном газе.

### 12.6 Обработка и оформление результатов измерений

12.6.1 За результат измерений массовой концентрации меркаптановой серы в исследуемом газе принимают среднее арифметическое значение результатов двух последовательных измерений, полученных в условиях повторяемости $\bar{X}_м$, г/м$^3$, если выполняется условие приемлемости, выражаемое соотношением

$$|X_{м1} - X_{м2}| \le r, \quad (39)$$

где $X_{м1}$, $X_{м2}$ — результаты последовательных измерений массовой концентрации меркаптановой серы в исследуемом газе, г/м$^3$;

$r$ — значение предела повторяемости (см. таблицу 10), г/м$^3$.

12.6.2 Если условие, выражаемое соотношением (39), не выполняется, выполняют еще одно измерение в условиях повторяемости. За результат измерений массовой концентрации меркаптановой серы в исследуемом газе $\bar{X}_м$, г/м$^3$, принимают среднее арифметическое значение результатов трех измерений, если выполняется условие, выражаемое соотношением

$$X_{м\,max} - X_{м\,min} \le CR_{0,95}, \quad (40)$$

где $X_{м\ max}$, $X_{м\ min}$ — максимальное и минимальное значения из полученных трех результатов измерений массовой концентрации меркаптановой серы, г/м$^3$;

$CR_{0,95}$ — значение критического диапазона для уровня вероятности $P$ = 0,95, г/м$^3$, вычисляемое по формуле

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

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

$\sigma_r$ — среднеквадратическое отклонение повторяемости (см. таблицу 10), г/м$^3$.

12.6.3 Результат измерений массовой концентрации меркаптановой серы в исследуемом газе $X_м$, г/м$^3$, представляют в виде

$$\overline{\overline{X}}_м = \left(\bar{X}_м \pm \Delta\right), \ P = 0,95, \quad (42)$$

где $\bar{X}_м$ — среднее арифметическое значение результатов измерений массовой концентрации меркаптановой серы в исследуемом газе, признанных приемлемыми по 12.6.1 или по 12.6.2, г/м$^3$;

$\pm\Delta$ — границы абсолютной погрешности измерений, г/м$^3$ (см. таблицу 10).

12.6.4 В случае невыполнения условия, выражаемого соотношением (40), результат измерений массовой концентрации меркаптановой серы представляют в виде

$$\overline{\overline{X}}_м = \left(\bar{X}_{м(2)} \pm \Delta\right), \ P = 0,95, \quad (43)$$

где $\bar{X}_{м(2)}$ — второй наименьший из трех результатов измерений (медиана результатов измерений) массовой концентрации меркаптановой серы в исследуемом газе, г/м$^3$.

Примечание — Допускается результат определения массовой концентрации меркаптановой серы в природном газе $X_м$, г/м$^3$, представлять в виде

$$\overline{\overline{X}}_м = \left(\bar{X}_{м_i} \pm U\left(\bar{X}_м\right)\right), \ k = 2, \quad (44)$$

где $\bar{X}_{м_i}$ — среднее арифметическое значение или медиана результатов измерений массовой концентрации меркаптановой серы, г/м$^3$, в зависимости от выполнения условия, выражаемого соотношением (40);

$U(\bar{X}_м)$ — абсолютная расширенная неопределенность результатов определения массовой концентрации меркаптановой серы в природном газе йодометрическим методом по таблице 10 (при коэффициенте охвата $k$ = 2), г/м$^3$.

12.6.5 В диапазоне от 0,010 до 0,200 г/м$^3$ результат измерений массовой концентрации меркаптановой серы и значение абсолютной погрешности метода измерений записывают с точностью до третьего десятичного знака, в диапазоне от 0,20 до 1,00 г/м$^3$ — с точностью до второго десятичного знака.

12.6.6 Если результат измерений массовой концентрации меркаптановой серы в исследуемом газе менее нижней (более верхней) границы диапазона измерений, указывают: «массовая концентрация меркаптановой серы — менее 0,010 г/м$^3$ (более 1,00 г/м$^3$)».

12.6.7 Если результат измерений массовой концентрации меркаптановой серы в исследуемом газе менее 0,010 г/м$^3$ и требуется более точная информация, то проводят повторное определение массовой концентрации меркаптановой серы фотоколориметрическим или потенциометрическим методом в соответствии с настоящим стандартом.

## 13 Потенциометрический метод определения сероводорода и меркаптановой серы

### 13.1 Сущность метода

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

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

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

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

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

### 13.2 Средства измерений, материалы и реактивы

Используют следующие СИ, материалы и реактивы:

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

Примечание — Допускается использовать измерительные электроды, приготовленные по ГОСТ 22985 или по 13.3.2.2;

- электрод (сравнительный) хлорсеребряный;
- мешалку электромагнитную типов ММ-2, ММ-3;
- весы лабораторные по ГОСТ OIML R 76-1:
  - с допускаемой погрешностью взвешивания не более 0,003 г;
  - с допускаемой погрешностью взвешивания не более 0,1 г;
- гири по ГОСТ OIML R 111-1;
- СИ объема газа с пределами допускаемой относительной погрешности не более ±1 % или не ниже первого класса точности, обеспечивающие измерение объема исследуемого газа в диапазоне значений объемного расхода, соответствующем фактическому содержанию определяемого компонента (сероводорода или меркаптановой серы) в газе;
- СИ давления, обеспечивающие измерение атмосферного давления с пределами допускаемой основной погрешности не более ±0,3 кПа;
- СИ температуры, обеспечивающие измерение температуры окружающего воздуха с пределом допускаемой погрешности не более 0,5 °С;
- СИ температуры, обеспечивающие измерение температуры исследуемого газа в СИ объема газа (или после него) с пределом допускаемой погрешности не более 0,3 °С;
- секундомер;
- склянки СН-1–100, СН-1–200, СН-1–500 по ГОСТ 25336 или аналогичного типа;
- колбы конические типа ТС или ТХС по ГОСТ 25336 вместимостью 250; 500 $см^3$;
- колбы мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 100; 250; 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 $см^3$;
- смазку ЦИАТИМ-221 по ГОСТ 9433;
- калия гидроокись по ГОСТ 24363;
- аммиак водный (раствор с массовой долей 25 %) по ГОСТ 3760;
- серебро азотнокислое, стандарт-титр (фиксанал) $c(AgNO_3)$ = 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 абсолютированный по ГОСТ 9805;
- азот газообразный по ГОСТ 9293;
- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;

Примечание — См. примечания к 9.2.

**13.3 Подготовка к измерениям**

**13.3.1 Приготовление растворов**

13.3.1.1 Калия гидроокись, водный раствор массовой концентрацией 350 г/дм$^3$

Растворяют в дистиллированной воде (350,0 ± 0,1) г гидроокиси калия и доводят объем раствора до 1 дм$^3$. Перед использованием для удаления растворенного кислорода пропускают через раствор азот от 5 до 10 мин с объемным расходом от 1 до 2 дм$^3$/ч. Раствор является устойчивым.

13.3.1.2 Серебро азотнокислое, стандартные титрованные растворы

Готовят раствор I $c(AgNO_3)$ = 0,1 моль/дм$^3$ из стандарт-титра (фиксанала). Для приготовления раствора следует использовать кипяченую дистиллированную воду, охлажденную до комнатной температуры при барботировании азотом для удаления следов кислорода.

Если стандарт-титр отсутствует, для приготовления раствора растворяют (17,000 ± 0,003) г азотнокислого серебра в 1 дм$^3$ дистиллированной воды. Приготовленный раствор хранят в склянке из темного стекла длительное время.

Готовят раствор II $c(AgNO_3)$ = 0,01 моль/дм$^3$ 10-кратным разбавлением раствора I дистиллированной водой. Приготовленный раствор хранят в склянке из темного стекла в течение 1 мес после приготовления.

Определяют точную молярную концентрацию растворов (коэффициент поправки) по ГОСТ 25794.3—83 (пункт 2.2.3) титрованием водного раствора хлористого натрия (или хлористого калия) водным раствором азотнокислого серебра визуально с индикатором флуоресцеином (или хромовокислым калием) или потенциометрическим титрованием.

13.3.1.3 Натрий сернистый (сульфид натрия), водный раствор с массовой концентрацией 10,0 г/дм$^3$

Растворяют (3,100 ± 0,003) г 9-водного сульфида натрия в дистиллированной воде, доводят объем раствора до 100 см$^3$. Раствор устойчив в течение 10 сут.

13.3.1.4 Раствор для хранения сульфидсеребряного электрода

Растворяют (1,360 ± 0,003) г уксуснокислого натрия в 2,5 см$^3$ дистиллированной воды и 97,5 см$^3$ изопропилового спирта и добавляют 0,5 см$^3$ титрованного раствора азотнокислого серебра $c(AgNO_3)$ = 0,1 моль/дм$^3$. Раствор устойчив от 4 до 6 недель.

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

**13.3.2 Подготовка электродов**

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

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

При отсутствии промышленного электрода его готовят по ГОСТ 22985.

На рабочую часть серебряного электрода наносят сульфидную пленку следующим способом:

- подготовленную по ГОСТ 22985 поверхность электрода погружают в раствор, содержащий 20 см$^3$ раствора гидроокиси калия с массовой концентрацией 350 г/дм$^3$, 70 см$^3$ дистиллированной воды, 8 см$^3$ раствора сернистого натрия с массовой долей примерно 1 % и 1 см$^3$ концентрированного водного раствора аммиака;
- при непрерывном перемешивании добавляют из бюретки по каплям 10 см$^3$ титрованного раствора азотнокислого серебра $c(AgNO_3)$ = 0,1 моль/дм$^3$ за период времени от 10 до 15 мин;
- удаляют электрод из раствора, ополаскивают дистиллированной водой и сушат фильтровальной бумагой.

Хранят электрод в растворе 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 зачищают шлифовальной бумагой и вновь наносят покрытие из сульфида серебра. Для хранения электрода используют в данном случае свежеприготовленный раствор для хранения.

После каждого определения электроды тщательно промывают дистиллированной водой и сушат.

**13.3.3 Подготовка оборудования**

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

13.3.3.2 В поглотительную склянку, шлиф которой предварительно притерт смазкой ЦИАТИМ-221, добавляют 50 $см^3$ водного раствора гидроокиси калия с массовой концентрацией 350 $г/дм^3$ и продувают от 5 до 10 мин азотом с объемным расходом от 1 до 2 $дм^3$/мин, измеряя объемный расход азота при помощи СИ объема газа и секундомера. Проверяют герметичность шлифа и соединений обмыливанием.

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

Подсоединяют входную трубку поглотительной склянки к пробоотборной линии, предварительно продутой исследуемым газом, а выходную — к входному штуцеру СИ объема газа, оборудованному СИ температуры.

**13.4 Выполнение измерений**

13.4.1 Устанавливают необходимый объемный расход исследуемого газа при помощи вентиля тонкой регулировки (или тройника). Выбирают объем исследуемого газа в зависимости от предполагаемого значения массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) таким образом, чтобы расход титрованного раствора азотнокислого серебра $c(AgNO_3)$ = 0,01 $моль/дм^3$ по окончании потенциометрического титрования составлял от 1,9 до 2,1 $см^3$.

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

Таблица 11 — Рекомендуемые значения объемного расхода и объема исследуемого газа в зависимости от массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы)

| Массовая концентрация сероводорода или меркаптановой серы в газе, $г/м^3$ | Объемный расход газа, $дм^3/ч$ | Объем газа для испытания, $дм^3$ |
|---|---|---|
| От 0,0010 до 0,0020 включ. | От 100 до 140 включ. | От 100 до 200 включ. |
| Св. 0,0020 до 0,0050 включ. | Св. 80 до 100 включ. | Св. 50 до 100 включ. |
| Св. 0,0050 до 0,0100 включ. | Св. 60 до 80 включ. | Св. 20 до 50 включ. |
| Св. 0,010 до 0,050 включ. | Св. 20 до 40 включ. | Св. 4 до 20 включ. |
| Св. 0,050 до 0,100 включ. | Св.10 до 20 включ. | Св. 2 до 4 включ. |
| Св. 0,10 до 0,50 включ. | Не более 5 | Св. 1 до 2 включ. |

Примечания

1 В каждом диапазоне значений массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) меньшему значению массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) соответствует большее значение объемного расхода и объема исследуемого газа.

2 Допускается относительное отклонение значения пропущенного объема исследуемого газа от значений, указанных в таблице 11, не более чем на ±5 %.

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

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

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

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

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

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

13.4.8.1 Не допускается добавлять водный раствор аммиака после начала титрования, т. к. при этом может образовываться взрывоопасная смесь.

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

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

13.4.10 После перемешивания раствора и установления стабильного начального потенциала сразу же начинают титрование азотнокислым серебром. Погружают капилляр бюретки с раствором азотнокислого серебра ниже уровня титруемого раствора приблизительно на 15 мм. Записывают исходный потенциал и титруют, прибавляя сначала по 0,1 $см^3$ раствора азотнокислого серебра и записывая после каждой добавки раствора титранта новый установившийся потенциал.

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

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

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

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

13.4.11 При значениях массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы), превышающих 0,50 $г/м^3$, для титрования используют аликвотную часть поглотительного раствора. Для этого поглотительный раствор после абсорбции количественно переносят в мерную колбу вместимостью, взятой в зависимости от предполагаемого значения массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы). Затем отбирают на титрование аликвотную часть раствора, содержащую от 0,2 до 0,4 мг серы, и помещают в стакан для титрования. Доводят раствор в стакане водным раствором гидроокиси калия до объема, достаточного для погружения электродов на глубину не менее 15 мм, добавляют водный раствор аммиака и титруют, как описано выше.

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

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

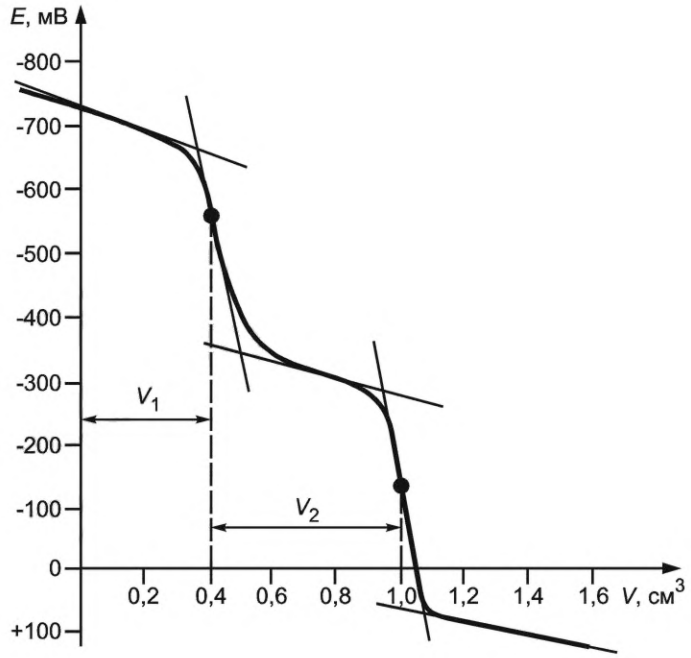



Рисунок 3 — Кривая титрования поглотительного раствора, содержащего сероводород и меркаптаны

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

Примечание — Допускается результаты титрования определять также по записи результатов в форме таблицы, приведенной в приложении Г.

13.4.14 Вычисляют массовую концентрацию сероводорода в исследуемом газе $X_{H_2S}$, г/м$^3$, по формуле

$$X_{H_2S} = \frac{17 \cdot V_1 \cdot c}{V_г \cdot K}, \quad (45)$$

где 17 — масса моль-эквивалента сероводорода, соответствующая 1 дм$^3$ титрованного водного раствора азотнокислого серебра молярной концентрации точно 1 моль/дм$^3$, г/моль;

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

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

13.4.15 Вычисляют массовую концентрацию меркаптановой серы в исследуемом газе, г/м$^3$, по формуле

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

где 32 — масса моль-эквивалента меркаптановой серы, соответствующая 1 дм$^3$ титрованного водного раствора азотнокислого серебра молярной концентрации точно 1 моль/дм$^3$, г/моль;

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

13.4.16 При использовании для титрования аликвотной части поглотительного раствора вычисляют массовую концентрацию сероводорода $X_{H_2S}$, г/м$^3$, и меркаптановой серы $X_{RSH}$, г/м$^3$, по формулам:

$$X_{H_2S} = \frac{17 \cdot V_1 \cdot c \cdot V_p}{V_г \cdot K \cdot V_a}; \quad (47)$$

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

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

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

13.4.17 Выполняют повторное измерение по 13.4.1—13.4.16.

### 13.5 Метрологические характеристики (показатели точности) измерений

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

Таблица 12 — Метрологические характеристики измерений массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) потенциометрическим методом

| Массовая концентрация сероводорода и меркаптановой серы, г/м$^3$ | Границы суммарной абсолютной погрешности ±Δ, г/м$^3$, при $P$ = 0,95 | Среднеквадратическое отклонение повторяемости $\sigma_r$, г/м$^3$ | Предел повторяемости $r$, г/м$^3$, $P$ = 0,95, $n$ = 2 | Среднеквадратическое отклонение воспроизводимости $\sigma_R$, г/м$^3$ | Предел воспроизводимости $R$, г/м$^3$, $P$ = 0,95, $n$ = 2 |
|---|---|---|---|---|---|
| От $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ до $5{,}0 \cdot 10^{-1}$ включ. | $0{,}14 \cdot \overline{X}_п$ | $0{,}054 \cdot \overline{X}_п$ | $0{,}15 \cdot \overline{X}_п$ | $0{,}071 \cdot \overline{X}_{п\,ср}$ | $0{,}20 \cdot \overline{X}_{п\,ср}$ |

Примечания

1 $\overline{X}_п$ — среднее арифметическое значение результатов двух последовательных измерений, полученных в условиях повторяемости, г/м$^3$.

2 $\overline{X}_{п\,ср}$ — среднее арифметическое значение результатов двух измерений, полученных в условиях воспроизводимости, г/м$^3$.

3 Значения абсолютной расширенной неопределенности $U(\overline{X}_п)$, г/м$^3$, результатов измерений массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) в природном газе (при коэффициенте охвата $k$ = 2) принимают равными значениям доверительных границ суммарной абсолютной погрешности измерений (при доверительной вероятности $P$ = 0,95), приведенным в таблице 12, в зависимости от значений массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) в природном газе.

### 13.6 Обработка и оформление результатов измерений

13.6.1 За результат измерений массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) в исследуемом газе принимают среднее арифметическое значение результатов двух последовательных измерений, полученных в условиях повторяемости $\overline{X}_п$, г/м$^3$, если выполняется условие приемлемости, выражаемое соотношением

$$|X_{п1} - X_{п2}| \le r, \quad (49)$$

где $X_{п1}$, $X_{п2}$ — результаты последовательных измерений массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) в исследуемом газе, г/м$^3$;

$r$ — значение предела повторяемости (см. таблицу 12), г/м$^3$.

13.6.2 Если условие, выражаемое соотношением (49), не выполняется, выполняют еще одно измерение в условиях повторяемости. За результат измерений массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) $\overline{X}_п$, г/м$^3$, принимают среднее арифметическое значение результатов трех измерений, если выполняется условие, выражаемое соотношением

$$X_{\text{п max}} - X_{\text{п min}} \le CR_{0,95}, \quad (50)$$

где $X_{\text{п max}}$, $X_{\text{п min}}$ — максимальное и минимальное значения из полученных трех результатов измерений массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) в исследуемом газе, г/м$^3$;

$CR_{0,95}$ — значение критического диапазона для уровня вероятности $P$ = 0,95, г/м$^3$,

которое вычисляют по формуле

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

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

$\sigma_r$ — среднеквадратическое отклонение повторяемости (см. таблицу 12), г/м$^3$.

13.6.3 Результат измерений массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) в исследуемом газе $\overline{\overline{X}}_{\text{п}}$, г/м$^3$, представляют в виде

$$\overline{\overline{X}}_{\text{п}} = (\overline{X}_{\text{п}} \pm \Delta),\ P = 0,95, \quad (52)$$

где $\overline{X}_{\text{п}}$ — среднее арифметическое значение результатов измерений массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы), признанных приемлемыми по 13.6.1 или 13.6.2, г/м$^3$;

$\pm\Delta$ — границы абсолютной погрешности измерений, г/м$^3$ (см. таблицу 12).

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

$$\overline{\overline{X}}_{\text{п}} = (\overline{X}_{\text{п}_{(2)}} \pm \Delta),\ P = 0,95, \quad (53)$$

где $\overline{X}_{\text{п}_{(2)}}$ — второй наименьший из трех результатов измерений (медиана результатов измерений) массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы), г/м$^3$.

Примечание — Допускается результат определения массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) в природном газе $\overline{\overline{X}}_{\text{п}}$, г/м$^3$, представлять в виде:

$$\overline{\overline{X}}_{\text{п}} = (\overline{X}_{\text{п}_i} \pm U(\overline{X}_{\text{п}})),\ k = 2, \quad (54)$$

где $\overline{X}_{\text{п}_i}$ — среднее арифметическое значение или медиана результатов измерений массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы), г/м$^3$, в зависимости от выполнения условия, выражаемого соотношением (50);

$U(\overline{X}_{\text{п}})$ — абсолютная расширенная неопределенность результатов определения массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) в природном газе потенциометрическим методом по таблице 12 (при коэффициенте охвата $k$ = 2), г/м$^3$.

13.6.5 В диапазоне от 0,0010 до 0,0100 г/м$^3$ результат измерений массовой концентрации сероводорода (меркаптановой серы) и значение абсолютной погрешности метода измерений записывают с точностью до четырех десятичных знаков, в диапазоне свыше 0,010 до 0,100 г/м$^3$ — до трех десятичных знаков, в диапазоне свыше 0,10 до 0,50 г/м$^3$ — до двух десятичных знаков.

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

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

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

## 14 Контроль точности результатов измерений

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

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

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

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

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

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

Примечание — Рекомендуется проводить контроль правильности с использованием ГСО состава газовых смесей на основе сероводорода и этилмеркаптана в метане (допускается использовать смеси в азоте или гелии при отсутствии возможности использования или хранения взрывоопасных смесей).

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

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

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

## Приложение А
## (рекомендуемое)

## Определение сероводорода при массовой концентрации более 6,00 г/м$^3$ йодометрическим методом без применения вытеснительного газа

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

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

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

Заполняют две склянки поглотительным раствором и соединяют между собой встык резиновыми, силиконовыми или поливинилхлоридными муфтами. Первую склянку присоединяют к пробоотборной линии, а выходную трубку второй склянки присоединяют к верхнему трехходовому крану газовой пипетки.

Продувают пробоотборную линию исследуемым газом.

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

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

А.3 Анализируют содержимое поглотительных склянок по 10.3.4.2—10.3.4.4 настоящего стандарта после окончания пропуска необходимого объема исследуемого газа.

А.4 По результатам титрования поглотительного раствора, содержащегося в первой поглотительной склянке, вычисляют массовую концентрацию сероводорода в исследуемом газе $X_I$, г/м$^3$, по формуле

$$X_I = \frac{17 \cdot (V_K - V_I) \cdot c \cdot 1000}{V_г \cdot K + 11{,}88 \cdot (V_K - V_I) \cdot c}, \quad (А.1)$$

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

$V_г$ — остаточный объем исследуемого газа, измеренный газовой пипеткой, см$^3$.

А.5 По результатам титрования поглотительного раствора, содержащегося во второй поглотительной склянке, вычисляют массовую концентрацию сероводорода в исследуемом газе $X_{II}$, г/м$^3$, по формуле

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

А.6 Если значение $X_{II}$ не превышает 10 % значения $X_I$, определяют массовую концентрацию сероводорода в исследуемом газе $X$, г/м$^3$, по формуле (15) настоящего стандарта.

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

А.8 Вычисляют объемную долю сероводорода при стандартных условиях измерений в исследуемом газе $W_{H_2S}$, %, по формуле (16) настоящего стандарта.

## Приложение Б
## (обязательное)

## Давление насыщенных водяных паров в природном газе в зависимости от температуры

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

Таблица Б.1 — Давление насыщенных водяных паров в природном газе в зависимости от температуры

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

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

## Приложение В
## (обязательное)

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

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

Таблица В.1 — Плотность дистиллированной воды в зависимости от температуры

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

## Приложение Г
## (справочное)

## Пример записи результатов потенциометрического титрования

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

Таблица Г.1 — Результаты потенциометрического титрования

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

Г.2 Вычисляют объем азотнокислого серебра $V$, $см^3$, соответствующий точке эквивалентности, по записи потенциометрического титрования по формуле

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

,

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

$\Delta E_{max}$ — максимальная разность потенциалов двух измерений (скачок потенциала), мВ;

$\Delta E_1$ — разность потенциалов измерений непосредственно перед скачком потенциала, мВ;

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

$\Delta E_2$ — разность потенциалов измерений непосредственно после скачка потенциала, мВ.

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

- для меркаптановой серы:

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

- при совместном присутствии сероводорода и меркаптановой серы:

$$V_{H_2S} = 0,4 + \frac{(250 - 35) \cdot 0,1}{2 \cdot 250 - 35 - 10} = 0,45; \quad (Г.3)$$

$$V_{H_2S+RSH} = 1,0 + \frac{(310 - 120) \cdot 0,1}{2 \cdot 310 - 120 - 30} = 1,04; \quad (Г.4)$$

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

## Библиография


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

УДК 543.27.001.4:006.354 МКС 75.060

Ключевые слова: газ природный, методы определения сероводорода и меркаптановой серы

Редактор *В.Н. Шмельков*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *Л.С. Лысенко*
Компьютерная верстка *Г.Д. Мухиной*

Сдано в набор 11.11.2021. Подписано в печать 20.12.2021. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 6,05. Уч.-изд. л. 5,45.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

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

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

**Поправка к ГОСТ 22387.2—2021 Газ природный. Методы определения сероводорода и меркаптановой серы**

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

(ИУС № 8 2022 г.)

**Поправка к ГОСТ 22387.2—2021 Газ природный. Методы определения сероводорода и меркаптановой серы**

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

(ИУС № 5 2023 г.)

gost.e-ecolog.ru