



МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
СТАНДАРТ

ГОСТ

---

–20\_\_

(проект, RU)

---

**ГАЗ ГОРЮЧИЙ ПРИРОДНЫЙ**  
**Определение общей серы методом**  
**ультрафиолетовой флуоресценции**

**(ISO 20729:2017, NEQ)**

**Настоящий проект стандарта не подлежит применению до его утверждения**

## Предисловие

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

### Сведения о стандарте

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

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

3 ПРИНЯТ Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г. №\_\_\_)

За принятие стандарта проголосовали:

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

4 В настоящем стандарте учтены положения международного стандарта ИСО 20729:2017 "Газ природный. Определение серосодержащих соединений. Определение содержания общей серы методом ультрафиолетовой флуоресценции" (ISO 20729:2017 "Natural gas — Determination of sulfur compounds — Determination of total sulfur content by ultraviolet fluorescence method", NEQ)

5 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г. №\_\_\_ межгосударственный стандарт ГОСТ XXXXX-20\_\_ введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

#### 6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

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

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

©Стандартинформ, 20\_\_

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

## Содержание

1	Область применения.....
2	Нормативные ссылки.....
3	Термины, определения и сокращения.....
4	Требования безопасности.....
5	Требования охраны окружающей среды.....
6	Требования к квалификации персонала .....
7	Условия выполнения измерений.....
8	Отбор проб.....
9	Требования к средствам измерений, оборудованию, материалам и реактивам.....
10	Сущность метода измерений.....
11	Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы.....
12	Подготовка к выполнению измерений.....
	12.1 Подготовка анализатора.....
	12.2 Градуировка анализатора.....
13	Выполнение измерений.....
14	Метрологические характеристики (показатели точности) измерений.....
15	Обработка и оформление результатов измерений.....
16	Контроль точности измерений.....
Приложение А	(справочное) Схема УФ-флуоресцентного анализатора массовой концентрации общей серы.....
Приложение Б	(обязательное) Технические требования к УФ-флуоресцентным анализаторам и их типичные рабочие условия при измерении массовой концентрации общей серы в природном газе.....
Приложение В	(обязательное) Требования к метрологическим характеристикам средств градуировки УФ-флуоресцентных анализаторов общей серы в природном газе.....
Приложение Г	(справочное) Типовой пик ОС в пробе природного газа на УФ-флуоресцентном анализаторе.....
	Библиография.....

# МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

---

## ГАЗ ГОРЮЧИЙ ПРИРОДНЫЙ

### Определение общей серы методом ультрафиолетовой флуоресценции

Natural combustible gas

Determination of Total Sulfur by Ultraviolet Fluorescence Method

---

Дата введения – 20\_\_ – 00 – 00

## 1 Область применения

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

1.2 Настоящий стандарт устанавливает процедуру определения массовой концентрации общей серы в природном газе методом ультрафиолетовой флуоресценции (УФ-флуоресценции) в диапазоне значений от 1 до 200 мг/м<sup>3</sup>.

## 2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы 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 \_\_\_\_\_-20\_\_ проект, RU, первая редакция

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

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

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

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

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

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

ГОСТ 10007 Фторопласт-4. Технические условия

ГОСТ 13861 Редукторы для газопламенной обработки. Общие технические условия

ГОСТ 14254 Степени защиты, обеспечиваемые оболочками (Код IP)

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

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

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

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

ГОСТ 31370 Газ природный. Руководство по отбору проб

П р и м е ч а н и е – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов (и классификаторов) на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации ([www.easc.by](http://www.easc.by)) или по указателям национальных стандартов, издаваемым в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации. Если на документ дана не-

---

\* На территории Республики Беларусь действует ГОСТ 17.2.3.02 «Охрана природы. Атмосфера. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленными предприятиями».

\*\* На территории Республики Беларусь действует ГОСТ 31610.0 «Взрывоопасные среды. Часть 0. Оборудование. Общие требования».

датированная 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, определения и сокращения

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

3.1.1 **массовая концентрация общей серы:** Масса общей серы в единице объема природного газа при стандартных условиях измерений.

3.1.2 **общая сера:** Сера, содержащаяся во всех сернистых соединениях, присутствующих в природном газе.

П р и м е ч а н и е – Природный газ, как правило, содержит следующие сернистые соединения: сероводород, карбонилсульфид, а также такие сераорганические соединения, как меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тетрагидротиофен, тиофен и его алкилзамещенные гомологи.

3.1.3 **Метод ультрафиолетовой флуоресценции:** Метод определения содержания общей серы в анализируемой пробе, основанный на измерении интенсивности флуоресценции молекул диоксида серы, образующегося при сжигании сернистых компонентов пробы в кислороде, предварительно переведенных в возбужденное состояние воздействием УФ-излучения.

#### 3.2 Сокращения

В настоящем стандарте применены следующие сокращения:

- ГГС – градуировочная газовая смесь;
- ОС – общая сера;
- ПДК – предельно-допустимая концентрация;
- ПО – программное обеспечение;
- СИ – средство измерений;
- УФ – ультрафиолетовый;
- ФЭУ – фотоэлектронный умножитель.

## 4 Требования безопасности

4.1 Природный газ является газообразным малотоксичным пожаровзрывоопасным продуктом. По токсикологической характеристике природный газ относят к веществам четвертого класса опасности по ГОСТ 12.1.007.

4.2 Предельно допустимые концентрации алифатических предельных углеводородов и сернистых соединений природного газа в воздухе рабочей зоны установлены в ГОСТ 12.1.005.

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

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

4.5 При работе с природным газом соблюдают требования безопасности, не уступающие требованиям ГОСТ 12.1.004 и ГОСТ 12.1.019.

4.6 Лица, проводящие операции с природным газом 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 – по ГОСТ 12.1.005.

4.8 Все операции с природным газом проводят в зданиях и помещениях, обеспеченных вентиляцией, отвечающей требованиям ГОСТ 12.4.021, соответствующих требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и имеющих средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Искусственное освещение и электрооборудование зданий и помещений должны соответствовать требованиям взрывобезопасности ГОСТ 30852.0.

4.9 В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов безопасности, связанных с его применением. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за установление соответствующих правил по технике безопасности и охране здоровья персонала, а также определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием.



## **5 Требования охраны окружающей среды**

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

5.2 В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов охраны окружающей среды, связанных с его применением. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за установление соответствующих правил по охране окружающей среды, а также определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием.

## **6 Требования к квалификации персонала**

Выполнение измерений массовой концентрации общей серы и обработку результатов проводят лица, изучившие руководство по эксплуатации используемого оборудования и требования настоящего стандарта. Указанные лица должны изучить метод, изложенный в настоящем стандарте, а также методы отбора проб природного газа по ГОСТ 31370, пройти обязательный инструктаж по охране труда и промышленной безопасности.

## **7 Условия выполнения измерений**

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

## **8 Отбор проб**

8.1 Оборудуют точку отбора проб исследуемого газа по ГОСТ 31370.

8.2 Косвенный отбор проб исследуемого газа в пробоотборник осуществляют в соответствии с ГОСТ 31370.

8.3 Пробоотборник, пробоотборные линии и иные элементы пробоотборной системы, контактирующие с исследуемым газом, должны быть изготовлены из нержавеющей стали марок 12Х18Н10Т, 08Х18Н12Т по ГОСТ 5632 или других материалов, аналогичных им по свойствам, химически инертных к серосодержащим компо-

нентам природного газа и не сорбирующих их.

8.4 Пробоотборник должен обладать вместимостью (с учетом давления пробы исследуемого газа), необходимой для продувки газовых коммуникаций аппаратуры и проведения всего объема измерений.

8.5 Анализ пробы исследуемого газа проводят не позднее, чем через 24 ч с момента его отбора при использовании пробоотборника из нержавеющей стали без сульфидостойкого покрытия. При использовании пробоотборников со специальным сульфидостойким покрытием допускается проводить анализ пробы не позднее, чем через 72 ч с момента отбора пробы исследуемого газа.

8.6 Пробоотборная линия должна быть по возможности короткой. Концы пробоотборной линии должны иметь уплотнения и плотно прилегать к соединительным деталям или элементам пробоотборной системы, обеспечивая герметичность пробоотборной системы.

8.7 Линия и пробоотборник должны быть рассчитаны на давление, превышающее давление исследуемого газа в точке отбора проб, при этом внутренний объем пробоотборной системы должен быть минимально возможным.

8.8 Уплотнения между 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 исследуемого газа и не сорбирующих их.

8.9 Перед отбором проб штуцер пробоотборного устройства продувают исследуемым газом в течение 10 с при полном открытии запорного вентиля. После продувки к штуцеру последовательно присоединяют линию и пробоотборник. Перед присоединением пробоотборника пробоотборную линию следует продуть исследуемым газом в течение 3-5 мин с расходом от 2 до 3 дм<sup>3</sup>/мин. Расход исследуемого газа необходимо контролировать с помощью индикатора расхода.

8.10 Температура исследуемого газа в пробоотборной линии и пробоотборнике должна быть не ниже его температуры в точке отбора пробы. Если температура пробоотборника и пробоотборной линии (принимаемая за температуру окружающей среды) ниже температуры исследуемого газа в точке отбора, их подогревают электронагревательными элементами, удовлетворяющими требованиям ГОСТ 31370.

## **9 Требования к средствам измерений, оборудованию, материалам и реактивам**

9.1 При выполнении измерений используют средства измерений, оборудование, материалы и реактивы, соответствующие требованиям настоящего стандарта

9.2 Средства измерений, результаты измерений которых используются при определении массовой концентрации общей серы, должны быть поверены в установленном порядке. Применяемые средства измерений должны иметь действующее свидетельство о поверке, методику поверки, утвержденную в установленном порядке, свидетельство утверждения типа средств измерений, а также необходимую эксплуатационную документацию.

9.3 Диапазоны измерений применяемых средств измерений должны перекрывать диапазоны возможных значений измеряемых величин.

9.4 По способу защиты человека от поражения электрическим током применяемые средства измерений и оборудование, содержащие электрические цепи, должны относиться к классу 0I по ГОСТ 12.2.007.0.

9.5 Газоподводящие линии и все прочие элементы применяемых средств измерений и оборудования, непосредственно контактирующие с исследуемым газом, должны быть изготовлены из нержавеющей стали марок 12X18H10T, 08X18H12T по ГОСТ 5632 или других материалов, аналогичных им по свойствам, химически инертных к серосодержащим компонентам природного газа и не сорбирующих их.

## **10 Сущность метода измерений**

10.1 Определение массовой концентрации общей серы в природном газе проводят методом ультрафиолетовой флуоресценции, который основан на применении окислительного пиролиза пробы исследуемого газа и содержащихся в ней сернистых соединений с последующим детектированием на УФ-флуоресцентном детекторе образующегося диоксида серы.

10.2 Пробу исследуемого газа при помощи обогреваемого дозирующего устройства вводят в кварцевую трубку электрической муфельной печи с температурой от 1000 °С до 1100 °С, в которой сера, входящая в состав сернистых компонентов исследуемого газа, в атмосфере, обогащенной кислородом, окисляется до диоксида серы SO<sub>2</sub>. Воду, образовавшуюся при сжигании образца, удаляют при помощи системы осушения, а продукты сгорания пробы исследуемого газа подвергают

воздействию ультрафиолетового излучения. Диоксид серы  $\text{SO}_2$  поглощает энергию ультрафиолетового излучения и переходит в возбужденное состояние  $\text{SO}_2^*$ . Флуоресценция, излучаемая диоксидом серы в возбужденном состоянии  $\text{SO}_2^*$ , при возвращении в стабильное состояние  $\text{SO}_2$  детектируется с помощью ФЭУ, а интенсивность полученного сигнала пропорциональна количеству серы в образце.

10.3 Градуировку анализатора проводят методом абсолютной градуировки с использованием ГГС по 12.2.

## **11 Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы**

11.1 При измерении массовой концентрации ОС используют следующие СИ, оборудование, материалы и реактивы:

11.1.1 Анализатор серы ультрафиолетовый флуоресцентный, схема которого приведена на рисунке А.1 (Приложение А), включающий:

а) блок управления в комплекте с программным обеспечением для управления анализатором (установки и контроля температуры, расхода газов, напряжения на трубке фотоэлектронного умножителя и т.д.), а также сбора, обработки и хранения результатов измерения;

б) блок измерения, содержащий источник ультрафиолетового излучения, детектор ультрафиолетового излучения, испускаемого при флуоресценции диоксида серы;

в) блок электрической муфельной печи, способный поддерживать температуру достаточную для окисления всей пробы исследуемого газа и окисления всей серы, содержащейся в сернистых компонентах исследуемого газа до  $\text{SO}_2$ . Точность установления температуры электрической печи не должна превышать  $\pm 5$  °С;

г) пиролизную кварцевую трубку для сжигания пробы исследуемого газа, конструкция которой обеспечивает возможность ввода пробы исследуемого газа непосредственно в нагретую зону окислительной печи и имеющую боковые патрубки для введения кислорода и газа-носителя;

д) регуляторы (контроллеры) потока, обеспечивающие поддержание заданного расхода питающих газов в кварцевую трубку;

е) систему осушения, удаляющую водяные пары, образовавшиеся при сжигании пробы, состоящую из мембранного осушителя и скруббера;

ж) дозирующее устройство (блок ввода газовых проб), имеющее в своем со-

ставе обогреваемый кран-дозатор.

**Пример – Анализатор элементный «СПЕКТРОСКАН МЕТА» с УФ-детектором (ООО «НПО «СПЕКТРОН»).**

П р и м е ч а н и е – Технические требования к УФ-флуоресцентным анализаторам массовой концентрации общей серы в природном газе приведены в таблице Б.1 (Приложение Б).

11.1.2 СИ температуры с диапазоном измерений от 0 °С до 50 °С и пределом допускаемой погрешности не более 0,5 °С.

11.1.3 СИ давления, обеспечивающее измерение атмосферного давления в диапазоне от 80 до 105 кПа с пределом допускаемой погрешности не более 0,7 кПа.

11.1.4 СИ относительной влажности, обеспечивающее измерение относительной влажности воздуха в диапазоне от 30 % до 90 % с пределом абсолютной погрешности не более 6 % в интервале значений температуры по «сухому» термометру от 10 °С до 30 °С.

11.1.5 ГГС сероводорода в метане – стандартные образцы утвержденного типа или аттестованные газовые смеси, удовлетворяющие следующему требованию: значения расширенной абсолютной неопределенности массовой концентрации ОС в ГГС не должны превышать значений, вычисляемых по формулам, приведенным в приложении В (таблицы В.1 и В.2).

11.1.6 Натекагель или вентиль тонкой регулировки расхода исследуемого газа.

11.1.7 Редуктор баллонный типа БКО-25-2 или БКО-50-2 по ГОСТ 13861.

11.1.8 Фильтр тонкой очистки от механических примесей и капельной жидкости.

11.1.9 Аргон или гелий газообразный высокой чистоты, с объемной долей основного компонента не менее 99,995 %.

11.1.10 Кислород особой чистоты, с объемной долей основного компонента не менее 99,98%.

11.2. Допускается использовать другие СИ, оборудование, материалы и реактивы, метрологические, технические и квалификационные характеристики которых соответствуют требованиям, указанным в 11.1.

## **12 Подготовка к выполнению измерений**

### **12.1 Подготовка анализатора**

12.1.1 Анализатор общей серы монтируют, присоединяют газовые линии и проверяют на герметичность согласно документации изготовителя.

12.1.2 Все линии подачи градуировочной смеси и исследуемого газа должны быть изготовлены из инертных по отношению к серосодержащим компонентам материалов.

12.1.3 С целью предохранения крана–дозатора от повреждений на линии подачи газов рекомендуется устанавливать фильтр для улавливания механических примесей.

12.1.4 Настройку анализатора общей серы проводят согласно его эксплуатационной документации.

12.1.5 Выводят анализатор общей серы на рабочий режим согласно его эксплуатационной документации.

12.1.6 Убеждаются в стабильности базовой линии и, если требуется, выполняют процедуры корректирования настроек анализатора общей серы в соответствии с его эксплуатационной документацией, после чего выполняют его градуировку.

12.1.7 Все операции указанные в 12.1.1-12.1.6, а также первичная градуировка анализатора общей серы должны выполняться представителем предприятия-изготовителя или уполномоченной им организации.

П р и м е ч а н и е – Типичные рабочие условия выполнения градуировки и измерения на УФ-флуоресцентном анализаторе общей серы в природном газе приведены в таблице Б.2 (Приложение Б).

## 12.2 Градуировка анализатора

12.2.1 Градуировку анализатора в каждом рабочем диапазоне проводят методом абсолютной градуировки по двум точкам с использованием ГГС, удовлетворяющих требованиям, приведенным в таблице 1 и таблицах В.1 и В.2 (Приложение В)

Т а б л и ц а 1 – Массовая концентрация общей серы в градуировочных газовых смесях

Диапазон значений массовой концентрации общей серы $W_{OC}$ , мг/м <sup>3</sup>	Массовая концентрация общей серы в ГГС $W_{OC ГГС}$ , мг/м <sup>3</sup>			
	ГГС № 1	ГГС № 2	ГГС № 3	ГГС № 4
От 1,0 до 30,0	От 10 до 18	30		
Св. 30 до 200			От 70 до 130	200

12.2.2 Градуировку анализатора общей серы проводят:

- периодически, но не реже одного раза в десять дней, если измерения проводят чаще одного раза в десять дней;
- перед проведением каждого измерения или серии измерений, если измере-

ния проводят реже одного раза в десять дней.

Градуировку анализатора общей серы также проводят при внедрении методики измерений в испытательной лаборатории, при изменении условий измерений, после ремонта анализатора, после замены элементов анализатора (например, крана-дозатора, кварцевой трубки или детектора).

12.2.3 Ввод ГГС в анализатор общей серы проводят с использованием дозирующего устройства (блока ввода газовой пробы), содержащего в своем составе обогреваемый кран-дозатор.

12.2.4 Баллон с ГГС подсоединяют к входному штуцеру блока ввода пробы (далее – блока) анализатора общей серы, используя по возможности короткие подводящие линии. В качестве соединительных линий используют трубки (диаметром от 2 до 3,5 мм) из нержавеющей стали по ГОСТ 5632 или из материалов, инертных к серосодержащим компонентам (Sulfinert, UltiMetal), или аналогичных им по свойствам. Для удаления механических примесей рекомендуется перед блоком анализатора устанавливать фильтр с размерами пор от 1 до 10 мкм. Материал фильтра не должен изменять содержание общей серы в ГГС или в пробе исследуемого газа.

12.2.5 Продувают градуировочной смесью подводящую линию и кран-дозатор блока одним из следующих способов:

а) с объемным расходом от 50 до 100 см<sup>3</sup>/мин, пропуская не менее 20-кратного суммарного внутреннего объема соединительных линий и дозирующей петли блока. После завершения продувки перекрывают поток градуировочной смеси, выжидают 1–2 с для выравнивания давления градуировочной смеси в дозирующем устройстве с давлением окружающей среды и переключают дозирующее устройство на ввод градуировочной смеси в анализатор общей серы;

б) с объемным расходом от 20 до 50 см<sup>3</sup>/мин, не перекрывая поток градуировочной смеси, переключая дозирующее устройство на ввод градуировочной смеси в анализатор и возвращая его в исходное положение сразу после детектирования пика общей серы.

12.2.6 Каждую ГГС вводят в анализатор не менее 5 раз, регистрируют площади пиков общей серы в единицах счета. Фиксируют барометрическое давление  $P_{град}$ .

12.2.7 При проведении измерений значение сигнала (площади пика) общей серы  $S_{ос ГГС}$  должно быть откорректировано с учетом поправки на отличие барометрического давления в процессе проведения измерений от барометрического давления при градуировке путем умножения каждой получаемой площади пика на коэффициент  $q$ , вычисленный по формуле

$$q = \frac{P_{\bar{o}}}{P_{град}}, \quad (1)$$

где  $P_{\bar{o}}$  – барометрическое давление при измерениях, кПа;

$P_{град}$  – барометрическое давление при градуировке анализатора, кПа.

12.2.8 Проверяют приемлемость полученных значений площадей пиков.

Проверку приемлемости проводят по значению относительного среднеквадратического отклонения значений сигналов детектора  $S_{OC ГГС}$  при  $i$ -ом вводе смеси для каждого пика общей серы ( $\sigma_{0 OC ГГС}$ ), вычисляемому по формуле

$$\sigma_{0 OC ГГС} = \frac{I}{S_{OC ГГС}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{n_i} (S_{OC ГГС i} - \overline{S_{OC ГГС}})^2}{n_i - 1}} \cdot 100, \quad (2)$$

где  $n_i$  – число вводов градуировочной смеси;

$\overline{S_{OC ГГС}}$  – среднее арифметическое значение сигналов детектора, в единицах счета, вычисляемое по формуле

$$\overline{S_{OC ГГС}} = \frac{\sum_{n_i} S_{OC ГГС i}}{n_i}, \quad (3)$$

где  $S_{OC ГГС i}$  – сигнал детектора (площадь пика) общей серы при  $i$ -ом вводе смеси;

Полученные значения  $\sigma_{0 OC ГГС}$  не должны превышать значений  $\sigma_{0 OC ГГС}^k$ , вычисляемых по формулам, приведенным в таблице 2.

Т а б л и ц а 2 – Допускаемые значения относительного среднеквадратического отклонения сигналов детектора ( $\sigma_{0 OC ГГС}^k$ )

Диапазон значений массовой концентрации общей серы в ГГС, $W_{OC ГГС}$ , мг/м <sup>3</sup>	Допускаемое относительное среднеквадратическое отклонение сигналов детектора $\sigma_{0 OC ГГС}^k$ , %
От 1,0 до 30,0 включ.	$15 - 0,475 \cdot W_{OC ГГС}$
Св. 30 до 200	$0,8 - 0,0017 \cdot W_{OC ГГС}$

При несоответствии полученных значений  $\sigma_{0 OC ГГС}$  указанным выше требованиям допускается исключить значения площадей пиков, полученные при первых вводах градуировочной смеси, и провести дополнительные вводы (не более трех) градуировочной смеси в анализатор общей серы.



Если вновь вычисленные значения  $\sigma_{0\text{OC ГГС}}$  не удовлетворяют требованиям норматива, следует провести мероприятия по установлению и устранению причин нестабильной работы анализатора.

При удовлетворительных результатах проверки приемлемости данных (для каждой градуировочной смеси), значения, вычисленные по формуле (3), регистрируют как  $\overline{S_{\text{OC ГГС } m}}$ , где  $m$  – порядковый номер градуировочной смеси.

12.2.9 Используя вычисленные по формулам В.1 или В.2 (Приложение В) из паспортных данных о содержании сероводорода значения массовой концентрации общей серы двух используемых ГГС и вычисленные соответствующие значения  $\overline{S_{\text{OC ГГС } m}}$ , строят градуировочную зависимость площади пика  $S_{\text{OC ГГС}}$  от массовой концентрации ОС ( $W_{\text{OC ГГС}}$ ) вида  $S_{\text{OC ГГС}} = b_{\text{OC ГГС}} \cdot W_{\text{OC ГГС}}$ .

При этом вычисляют значение коэффициента  $b_{\text{OC ГГС}}$  градуировочной зависимости по методу наименьших квадратов по формуле

$$b_{\text{OC ГГС}} = \frac{\sum_m \overline{S_{\text{OC ГГС } m}} \cdot W_{\text{OC ГГС } m}}{\sum_m W_{\text{OC ГГС } m}^2}, \quad (4)$$

12.2.10 Проверку приемлемости значений коэффициента  $b_{\text{OC ГГС}}$  проводят путем сравнения значений массовой концентрации общей серы в каждой из ГГС, определенных по установленной градуировочной характеристике ( $\hat{W}_{\text{OC ГГС } m}$ ), со значениями массовой концентрации общей серы, вычисленными по формулам В.1 или В.2 (Приложение В) из значений содержания сероводорода, указанных в паспорте на ГГС ( $W_{\text{OC ГГС } m_{\text{пасп}}}$ ).

Значение массовой концентрации общей серы  $\hat{W}_{\text{OC ГГС } m}$  вычисляют по формуле

$$\hat{W}_{\text{OC ГГС } m} = \frac{\overline{S_{\text{OC ГГС } m}}}{b_{\text{OC ГГС}}}, \quad (5)$$

Результат проверки приемлемости значений коэффициента  $b_{\text{OC ГГС}}$  признают удовлетворительным при выполнении для каждой из ГГС условия

$$\frac{|W_{\text{OC ГГС } m_{\text{пасп}}} - \hat{W}_{\text{OC ГГС } m}|}{W_{\text{OC ГГС } m_{\text{пасп}}}} \cdot 100 \leq 2 \cdot \sigma_{0\text{OC ГГС}}^k, \quad (6)$$

При положительных результатах проверки фиксируют вычисленное значение  $b_{\text{OC ГГС}}$  для массовой концентрации общей серы.

При отрицательных результатах проверки приемлемости значений коэффициента  $b_{OC\ ГГС}$ , выясняют и устраняют причины несоблюдения требований, после чего проводят повторно процедуры по 12.2.10.

12.2.11 Контроль стабильности градуировочной характеристики выполняют в день проведения анализа с помощью одной из ГГС, которая использовалась при установлении градуировочной характеристики, или с помощью контрольной смеси. Требования к метрологическим характеристикам ГГС приведены в таблицах В.1 и В.2 (приложение В).

Газовую смесь вводят в анализатор общей серы не менее трех раз, фиксируют значения выходных сигналов детектора для каждого пика общей серы и проводят проверку их приемлемости по относительному размаху  $R_{0OC\ ГГС}$ , в %, по формуле

$$R_{0OC\ ГГС} = \frac{S_{OC\ ГГС_{max}} - S_{OC\ ГГС_{min}}}{S_{OC\ ГГС}} \cdot 100 \quad (7)$$

где  $S_{OC\ ГГС_{max}}$ ,  $S_{OC\ ГГС_{min}}$ ,  $S_{OC\ ГГС}$  – максимальное, минимальное и среднее арифметическое значений выходного сигнала детектора для общей серы, единицы счета.

Вычисленное значение  $R_{0OC\ ГГС}$  не должно превышать допустимых значений  $R_{0OC\ ГГС}^k$ , вычисляемых по формуле

$$R_{0OC\ ГГС}^k = 3,3 \cdot \sigma_{0OC\ ГГС}^k \quad (8)$$

При невыполнении норматива приемлемости допускается провести дополнительные вводы градуировочной газовой смеси (не более трех) и вычислить  $R_{0OC\ ГГС}$  по трем последовательно полученным значениям.

В том случае, если после проведения шести последовательных вводов ГГС не получено удовлетворительное значение  $R_{0OC\ ГГС}$ , следует провести мероприятия по выявлению и устранению причин нестабильной работы анализатора.

При положительных результатах проверки приемлемости значений сигнала, используя значение  $S_{OC\ ГГС}$ , вычисляют значение массовой концентрации общей серы, мг/м<sup>3</sup>, в ГГС  $W_{OC\ ГГС}$  по формуле

$$W_{OC\ ГГС} = \frac{S_{OC\ ГГС}}{b_{OC\ ГГС}} \quad (9)$$

Результат контроля признают удовлетворительным при выполнении условия

$$\frac{|W_{OC\ ГГС_{нач}} - W_{OC\ ГГС}|}{W_{OC\ ГГС_{нач}}} \cdot 100 \leq 2,8 \cdot \sigma_{OC\ ГГС}^k \quad (10)$$

где  $W_{OC\ ГГС_{нач}}$  – значение массовой концентрации общей серы, рассчитанное по паспортному значению в ГГС, используемой при контроле градуировки, мг/м<sup>3</sup>.

При невыполнении условия следует провести мероприятия по установлению и устранению причин получения отрицательных результатов, после чего провести повторно процедуру построения градуировочной характеристики.

12.2.12 Установленные зависимости градуировочных характеристик сохраняют в ПО анализатора. Для используемой аналитической системы рекомендуется контролировать стабильность значений коэффициентов  $b_{OC\ ГГС}$  градуировочной характеристики с применением контрольных карт Шухарта по РМГ 76–2014 [2].

**П р и м е ч а н и е** – При подтверждении стабильности рабочих характеристик анализатора общей серы испытательной лабораторией, проводящей определение общей серы в природном газе, может быть принято решение об изменении периодичности градуировки анализатора.

12.2.13 Повторную процедуру построения градуировочной характеристики анализатора общей серы проводят в случаях, перечисленных в 12.2.2.

## 13 Выполнение измерений

13.1 После получения положительных результатов градуировки анализатора общей серы приступают к выполнению измерений массовой концентрации общей серы в пробе исследуемого газа.

13.2 Градуировку анализатора и измерение массовой концентрации общей серы проводят при одинаковых условиях измерения.

13.3 К входу дозирующего устройства анализатора общей серы подключают пробоотборник с пробой исследуемого газа и проводят продувку по 12.2.5.

13.4 Регистрируют площадь пика общей серы в единицах счета (см. рисунок Г.1, Приложение Г), после чего, с учетом формулы (1) выполняют вычисление измеренного значения массовой концентрации общей серы в исследуемом газе.

13.5 Проводят два измерения массовой концентрации общей серы в исследуемом газе. Проверяют приемлемость полученных результатов по 15.1. При несоответствии полученных результатов измерениям требованиям приемлемости проводят дополнительные измерения в условиях повторяемости. Проверку приемлемости полученных результатов измерений проводят по результатам двух последовательно

проведенных измерений.

В случае, если при проведении пяти последовательных измерений в условиях повторяемости не получены удовлетворительные результаты, измерения прекращают. Пробу исследуемого газа признают нестабильной и бракуют.

13.6 Обработку и оформление полученных результатов измерений проводят в соответствии с разделом 15.

## 14 Метрологические характеристики (показатели точности) измерений

Неопределенность результатов измерений массовой концентрации общей серы методом УФ-флуоресценции приведена в таблице 3.

Т а б л и ц а 3 – Нормы неопределенности результатов измерений массовой концентрации общей серы методом УФ-флуоресценции

Диапазон измерений массовой концентрации общей серы, мг/м <sup>3</sup>	Относительная расширенная неопределенность $U_o(W_{OC})$ , P=0,95, %
От 1,0 до 30,0	$25 - 0,33 \cdot W_{OC}$
Св. 30 до 200	$15,91 - 0,027 \cdot W_{OC}$

## 15 Обработка и оформление результатов измерений

15.1 За результат измерения массовой концентрации общей серы принимают среднее арифметическое значение результатов двух последовательных измерений, полученных в условиях повторяемости, если выполняется условие приемлемости, выражаемое соотношением

$$|W_{OC1} - W_{OC2}| \leq 1,4 \cdot U(W_{OC}) \quad (11)$$

где  $W_{OC1}$ ,  $W_{OC2}$  – результаты последовательных измерений массовой концентрации общей серы, мг/м<sup>3</sup>;

$U(W_{OC})$  – абсолютная расширенная неопределенность результата измерений для среднего арифметического значения ОС, мг/м<sup>3</sup>, вычисленная по формуле

$$U(W_{OC}) = \frac{W_{OC} \cdot U_o(W_{OC})}{100}, \quad (12)$$

где  $U_o(W_{OC})$  - относительная расширенная неопределенность результата измерений массовой концентрации общей серы, вычисленная в соответствии с таблицей 3, %;

100 – коэффициент для перевода доли в проценты.

15.2 Результат измерения массовой концентрации общей серы  $W_{OC}$ , мг/м<sup>3</sup>, представляют в виде:

$$W_{OC} = W_{OC\text{ ср.}} \pm U(W_{OC}), \quad (13)$$

где  $W_{OC\text{ ср.}}$  - среднеарифметическое значение результатов измерений массовой концентрации общей серы, признанных приемлемыми по 15.1, мг/м<sup>3</sup>;

15.3 Округление результата измерений массовой концентрации общей серы проводят следующим образом:

- рассчитывают значение абсолютной расширенной неопределенности  $U(W_{OC})$  по формуле (12);

- округляют вычисленное значение расширенной неопределенности до значащей цифры, при этом сохраняют две цифры, если первая значащая цифра равна 1 или 2, либо одну цифру, если первая значащая цифра равна 3 и более;

- округляют результат до того же десятичного знака, которым заканчивается округленное значение абсолютной неопределенности  $U(W_{OC})$ .

15.4 Если фактическое значение массовой концентрации общей серы выходит за предел верхней границы полного диапазона измерений УФ-флуоресцентным методом, равный 200 мг/м<sup>3</sup>, то результат измерения представляют в виде

$$W_{OC} > 200 \text{ мг/м}^3, \quad (14)$$

15.5 Если фактическое значение массовой концентрации общей серы выходит за предел нижней границы полного диапазона измерений УФ-флуоресцентным методом, равный 1,0 мг/м<sup>3</sup>, то результат измерения представляют в виде

$$W_{OC} < 1,0 \text{ мг/м}^3. \quad (15)$$

## 16 Контроль точности измерений

16.1 Контроль точности результатов измерений методом УФ-флуоресценции осуществляют, используя контроль повторяемости и контроль правильности.

16.2 Контроль повторяемости проводят в соответствии с РМГ 76–2014 [2], используя контрольные карты Шухарта. Периодичность контроля повторяемости регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

16.3 Контроль правильности проводят при внедрении в лаборатории метода УФ-флуоресценции или при подтверждении компетентности испытательной лаборатории.

16.4 Контроль правильности проводят с использованием ГГС на основе сероводорода в метане, с метрологическими характеристиками, указанными в таблице В.1 и В.2 (Приложение В).

16.5 Контроль правильности проводят с использованием ГГС с массовой концентрацией общей серы, находящейся в пределах одного из диапазонов, приведенных в таблице 3.

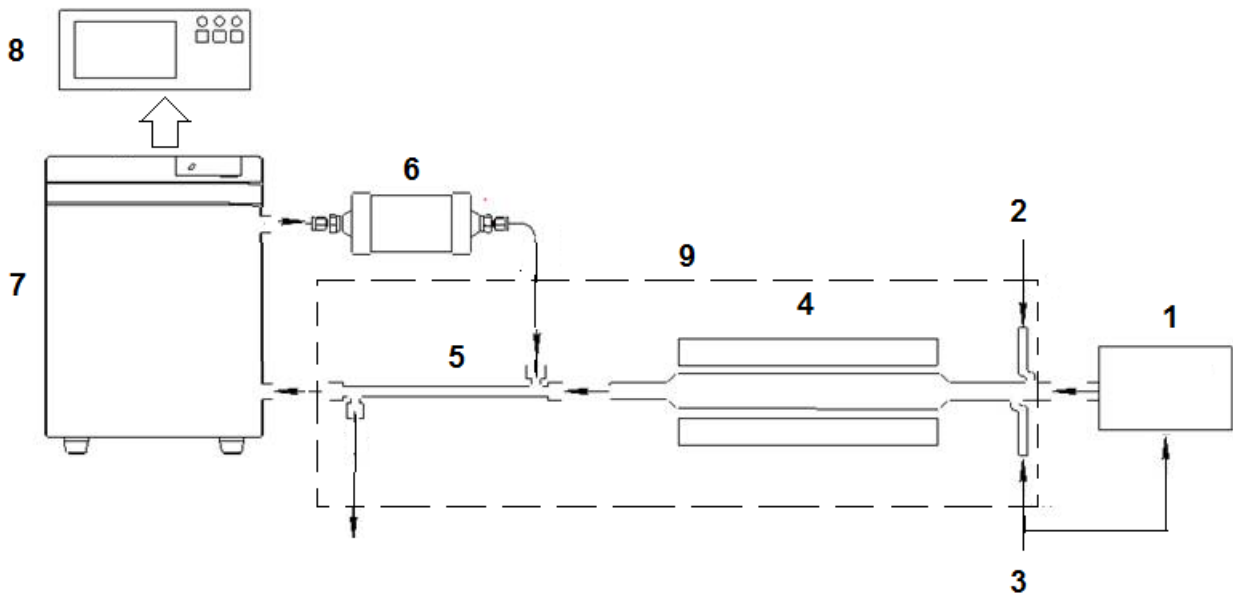
16.6 Измерение массовой концентрации общей серы в ГГС проводят в соответствии с методом, изложенным в настоящем стандарте, и определяют расхождение между результатом измерения массовой концентрации ОС и содержанием ОС в ГГС.

16.7 Полученное расхождение не должно превышать значений абсолютной расширенной неопределенности результата измерений массовой концентрации ОС, вычисленной по формуле (12). В противном случае выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

## Приложение А (справочное)

### Схема УФ-флуоресцентного анализатора массовой концентрации общей серы

А.1 Схема УФ-флуоресцентного анализатора массовой концентрации общей серы приведена на рисунке А.1.



- 1 – дозирующее устройство с обогреваемым краном-дозатором;  
2 – газ-окислитель, 3 – газ-носитель; 4 – электрическая печь с пиролизной кварцевой трубкой; 5 – мембранный осушитель; 6 – скруббер; 7 – блок измерения;  
8 – блок управления; 9 – блок печи.

Рисунок А.1 – Схема УФ-флуоресцентного анализатора массовой концентрации общей серы

## Приложение Б (обязательное)

### Технические требования к УФ-флуоресцентным анализаторам и их типичные рабочие условия при измерении массовой концентрации общей серы в природном газе

Б.1 Технические требования к УФ-флуоресцентным анализаторам общей серы в природном газе и типичные рабочие условия приведены в таблицах Б.1 и Б.2.

Т а б л и ц а Б.1 – Технические требования к УФ-флуоресцентным анализаторам общей серы в природном газе

Наименование характеристики	Значение
Диапазон значений температуры нагрева печи, °С	1000 - 1100
Диапазон значений температуры нагрева петли дозирования, °С	80 - 120
Диапазон значений объема дозирования, см <sup>3</sup>	10 - 20
Диапазон значений расхода кислорода в печь, см <sup>3</sup> /мин	300 - 500
Диапазон значений расхода аргона, см <sup>3</sup> /мин	80 - 120
Диапазон значений расхода дополнительного кислорода, см <sup>3</sup> /мин	30 - 50
Время выхода на рабочий режим, мин, не более	60
Время полного цикла единичного измерения, мин, не более	3

Т а б л и ц а Б.2 – Типичные рабочие условия при измерении массовой концентрации общей серы в природном газе УФ-флуоресцентным анализатором

Параметр	Значение
Напряжение ФЭУ, В	560 - 650
Коэффициент усиления	1 - 4
Температура печи, °С	1050
Расход кислорода в печь, см <sup>3</sup> /мин	450
Расход газа-носителя (аргона), см <sup>3</sup> /мин	100
Расход дополнительного кислорода, см <sup>3</sup> /мин	40
Объем пробы, см <sup>3</sup>	10 - 20



## Приложение В (обязательное)

### Требования к метрологическим характеристикам средств градуировки УФ-флуоресцентных анализаторов общей серы в природном газе

В.1 Требования к метрологическим характеристикам средств градуировки УФ-флуоресцентных анализаторов общей серы приведены в таблицах В.1 и В.2.

Т а б л и ц а В.1 – Требования к градуировочным газовым смесям

Компонент	Диапазон массовой концентрации сероводорода, мг/м <sup>3</sup>	Относительная расширенная неопределенность $U_o(w)$ , %, при коэффициенте охвата $k=2$
Сероводород	От 1,06 до 31,89	10
	Св. 31,89 до 212,57	8
<p>Значение массовой концентрации общей серы <math>W_{oc ГГС}</math> в ГГС вычисляют по формуле</p> $W_{oc ГГС} = \frac{W_{H_2S} \cdot 32,065}{34,08088} \quad (B.1)$ <p>где <math>W_{H_2S}</math> – массовая концентрация сероводорода в градуировочной смеси, мг/м<sup>3</sup>,  34,08088 – молекулярная масса сероводорода, г/моль;  32,065 – атомная масса серы, г/моль.</p>		

Т а б л и ц а В.2 – Требования к градуировочным газовым смесям

Компонент	Диапазон молярной доли сероводорода, (млн <sup>-1</sup> )	Относительная расширенная неопределенность $U_o(c)$ , %, при коэффициенте охвата $k=2$
Сероводород	От 0,75 до 22,51	10
	Св. 22,51 до 150,04	8
<p>Значение массовой концентрации общей серы <math>W_{oc ГГС}</math> в ГГС вычисляют по формуле</p> $W_{oc ГГС} = \frac{C_{H_2S} \cdot 1000 \cdot 32,065}{0,024055} \quad (B.2)$ <p>где <math>C_{H_2S}</math> – молярная доля сероводорода в ГГС, млн<sup>-1</sup>.  1000 – коэффициент пересчета из г в мг;  0,024055 – объем 1 моля газа при 20 °С и 101,325 кПа, м<sup>3</sup>.</p>		

## Приложение Г (справочное)

### Типовой пик ОС в пробе природного газа на УФ-флуоресцентном анализаторе

Г.1 Пример типового пика ОС, полученного на УФ-флуоресцентном анализаторе «Спектроскан МЕТА» при измерении массовой концентрации общей серы в исследуемом газе, приведен на рисунке Г.1.

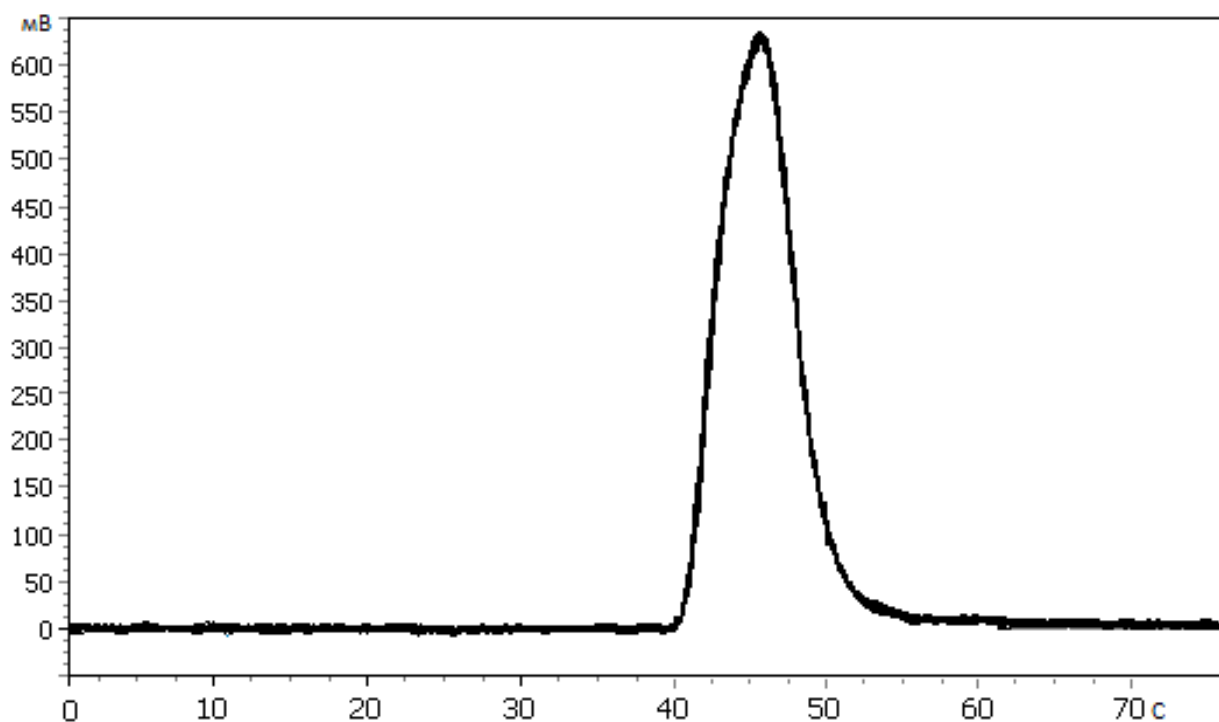


Рисунок Г.1 – Типовой пик ОС в пробе природного газа на УФ-флуоресцентном анализаторе

## Библиография

- |   |  |
|---|--|
| [1] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 29–2013 | Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения                                   |
| [2] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76–2014 | Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа |

МКС 75.060

Ключевые слова: природный газ, определение, общая сера, метод, УФ-флуоресценция

---