

**ИЗМЕНЕНИЕ № 1 ГОСТ 35228–2024 Газы углеводородные сжиженные. Определение серосодержащих соединений методом газовой хроматографии**

Принято Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_ 202\_\_ )

Зарегистрировано Бюро по стандартам МГС № \_\_\_\_\_

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

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

Раздел 1. Первый и второй абзацы после слова «молярной» дополнить словом: «(массовой)».

Раздел 2 дополнить ссылкой:

«ГОСТ 31369 (ISO 6976:2016) Газ природный, вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава»

Раздел 4. Таблица 1. Третья графа. Компонент «Тиапропан (диметилсульфид)». Заменить числовой коэффициент: «0,357» на «0,3578».

Пункт 6.1. После слова «молярной» дополнить словом: «(массовой)».

Пункт 6.2. После слова «приведенными» дополнить словами: «в приложениях А и Д».

Пункт 6.3. После слова «молярной» дополнить словом: «(массовой)».

Пункт 10.6.3. Четвертый абзац. Формула (13). Заменить сноску: « $U_0(x_i^T)$ » на « $U(x_i^T)$ ».

Пункт 10.6.4 дополнить примечанием 3: «3 Для проведения измерений во всём диапазоне измерения молярной доли серосодержащих компонентов, целесообразно устанавливать два рабочих поддиапазона, например от 0,0001 % до 0,0030 % и от 0,0030 % до 0,0100 %, с построением градуировочной зависимости каждого рабочего поддиапазона для ПФД по двум точкам, соответствующим 50 % и 80 % верхнего предела каждого поддиапазона, для ХЛД-S – по одной точке, соответствующей 0,5 – 1,2 от верхней границы рабочего поддиапазона».

Пункт 12.3. Четвертый абзац. Заменить слово: «Объем» на «Объем вводимой».

Раздел 14. Сноска 1). После слова «молярной» дополнить словом: «(массовой)»;

Заменить нумерацию пункта: «14.5» (повторяющегося) на «14.6».

Пункт 14.2. Третий абзац после слов «общей серы СУГ» дополнить словами: «по данной МИ».

Пункт 14.5. Пояснение к формуле (26) и формулу (27) изложить в новой редакции:

«где  $U_0(w_{iRSH})$  – относительная расширенная неопределенность массовой доли  $i$ -го тиола, %; принимают равной значению относительной расширенной неопределенности  $U_0(\bar{x}_{iRSH})$  результата измерения  $\bar{x}_{iRSH}$ , вычисляют по формуле

$$U_0(\bar{x}_{iRSH}) = \frac{U(\bar{x}_{iRSH})}{\bar{x}_{iRSH}} \cdot 100, \quad (27)$$

где  $U(\bar{x}_{iRSH})$  – расширенная неопределенность результата измерения, вычисляют по формулам таблицы 1 для среднего арифметического значения молярной доли  $i$ -го тиола  $\bar{x}_{iRSH}$ ».

Пункт 15.4. Примечание. Заменить числовой коэффициент: «104» на «10<sup>4</sup>».

Текст стандарта дополнить приложением «Д»:

«Приложение Д  
(обязательное)

**Измерение массовой доли серосодержащих соединений**

**Д.1 Показатели точности измерений**

Диапазоны измерений и значения абсолютной расширенной неопределенности измерений массовой доли индивидуальных серосодержащих соединений (компонентов)  $U(\bar{w}_i)$  в анализируемой пробе СУГ при коэффициенте охвата  $k$ , равном 2, приведены в таблице Д.1.

Т а б л и ц а Д.1— Метрологические характеристики МИ

Наименование компонента	Диапазон измерения массовой доли $w_i$ , %	Абсолютная расширенная неопределенность (при $k = 2$ ) $U(\bar{w}_i)$ , %
Сероводород	От 0,0001 до 0,0010 включ.	$0,3500 \cdot \bar{w}_i + 0,00003$
	Св. 0,0010 до 0,0030 включ.	$0,3360 \cdot \bar{w} + 0,00004$
	Св. 0,0030 до 0,0100 включ.	$0,1820 \cdot \bar{w} + 0,00005$
	Св. 0,0100 до 0,0200 включ.	$0,1897 \cdot \bar{w} + 0,00004$
Карбонилсульфид	От 0,0001 до 0,0010 включ.	$0,3358 \cdot \bar{w} + 0,00003$
	Св. 0,0010 до 0,0030 включ.	$0,3052 \cdot \bar{w} + 0,00006$
	Св. 0,0030 до 0,0100 включ.	$0,1657 \cdot \bar{w} + 0,00005$
	Св. 0,0100 до 0,0200 включ.	$0,1701 \cdot \bar{w} + 0,00004$
Дисульфид углерода	От 0,0001 до 0,0010 включ.	$0,3733 \cdot \bar{w} + 0,00002$
	Св. 0,0010 до 0,0030 включ.	$0,2141 \cdot \bar{w} + 0,00018$
	Св. 0,0030 до 0,0100 включ.	$0,1907 \cdot \bar{w} + 0,00003$
	Св. 0,0100 до 0,0200 включ.	$0,1421 \cdot \bar{w} + 0,00007$
Метантиол (метилмеркаптан)	От 0,0001 до 0,0010 включ.	$0,3733 \cdot \bar{w} + 0,00002$
	Св. 0,0010 до 0,0030 включ.	$0,2956 \cdot \bar{w} + 0,00010$
	Св. 0,0030 до 0,0100 включ.	$0,1857 \cdot \bar{w} + 0,00004$
	Св. 0,0100 до 0,0200 включ.	$0,1857 \cdot \bar{w} + 0,00004$
Этантиол (этилмеркаптан)	От 0,0001 до 0,0010 включ.	$0,3578 \cdot \bar{w} + 0,00001$
	Св. 0,0010 до 0,0030 включ.	$0,2149 \cdot \bar{w} + 0,00015$
	Св. 0,0030 до 0,0100 включ.	$0,2338 \cdot \bar{w} + 0,00001$
	Св. 0,0100 до 0,0200 включ.	$0,1493 \cdot \bar{w} + 0,00009$
1-Пропантиол (пропилмеркаптан) 2-Пропантиол ( <i>изо</i> - Пропилмеркаптан)	От 0,0001 до 0,0010 включ.	$0,3080 \cdot \bar{w} + 0,00003$
	Св. 0,0010 до 0,0030 включ.	$0,2304 \cdot \bar{w} + 0,00011$
	Св. 0,0030 до 0,0100 включ.	$0,2240 \cdot \bar{w} + 0,00001$
	Св. 0,0100 до 0,0200 включ.	$0,1332 \cdot \bar{w} + 0,00010$
1-Бутантиол (бутилмеркаптан) 2-Метил-2-Пропантиол ( <i>трет</i> -Бутилмеркаптан) 2-Метил-1-Пропантиол ( <i>изо</i> -Бутилмеркаптан) 2-Бутантиол ( <i>втор</i> -Бутилмеркаптан)	От 0,0001 до 0,0010 включ.	$0,4200 \cdot \bar{w} + 0,00001$
	Св. 0,0010 до 0,0030 включ.	$0,1994 \cdot \bar{w} + 0,00023$
	Св. 0,0030 до 0,0100 включ.	$0,1890 \cdot \bar{w} + 0,00003$
	Св. 0,0100 до 0,0200 включ.	$0,1465 \cdot \bar{w} + 0,00007$

## Окончание таблицы Д.1

Наименование компонента	Диапазон измерения массовой доли $w_i$ , %	Абсолютная расширенная неопределенность (при $k = 2$ ) $U(\bar{w}_i)$ , %
Тиaproпан (диметилсульфид)	От 0,0001 до 0,0010 включ.	$0,3500 \cdot \bar{w} + 0,00003$
Тиабутан-2 (метилэтилсульфид)	Св. 0,0010 до 0,0030 включ.	$0,3360 \cdot \bar{w} + 0,00004$
Тиापентан-3 (диэтилсульфид)	Св. 0,0030 до 0,0100 включ.	$0,1820 \cdot \bar{w} + 0,00005$
Тиофен	От 0,0001 до 0,0010 включ.	$0,3358 \cdot \bar{w} + 0,00003$
Тетрагидротиофен (тиациклопентан)	Св. 0,0010 до 0,0030 включ.	$0,3052 \cdot \bar{w} + 0,00006$
2-Этилтиофен	Св. 0,0030 до 0,0100 включ.	$0,1657 \cdot \bar{w} + 0,00005$
2,5-Диметилтиофен	Св. 0,0100 до 0,0200 включ.	$0,1701 \cdot \bar{w} + 0,00004$
Дитиабутан-2,3 (диметилдисульфид)	От 0,0001 до 0,0010 включ.	$0,3733 \cdot \bar{w} + 0,00002$
Дитиापентан-2,3 (метилэтилдисульфид)	Св. 0,0010 до 0,0030 включ.	$0,2141 \cdot \bar{w} + 0,00018$
Дитиагексан-3,4 (диэтилдисульфид)	Св. 0,0030 до 0,0100 включ.	$0,1907 \cdot \bar{w} + 0,00003$
	Св. 0,0100 до 0,0200 включ.	$0,1421 \cdot \bar{w} + 0,00007$

**Д.2** Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам, квалификации исполнителей, безопасности и охране окружающей среды, условиям выполнения измерений, отбору и хранению проб изложены в соответствующих разделах настоящего стандарта.

**Д.3** Требования к метрологическим характеристикам средств градуировки хроматографа приведены в таблице Д.2.

Т а б л и ц а Д.2 — Требования к метрологическим характеристикам средств градуировки хроматографа – жидкостным и газовым стандартным образцам

Наименование компонента	Диапазон измерения массовой доли $w_i$ , %	Относительная расширенная неопределенность при $k=2$ , %
Сероводород ( $H_2S$ )		
Карбонилсульфид ( $COS$ )		
Метантиол (метилмеркаптан $CH_3SH$ )		
Этантиол (этилмеркаптан $C_2H_5SH$ )		
1-Пропантиол (пропилмеркаптан $C_3H_7SH$ )	От 0,0001 до 0,0010 включ.	30
2-Пропантиол ( <i>изо</i> -Пропилмеркаптан <i>i</i> - $C_3H_7SH$ )	Св. 0,0010 до 0,0030 включ.	20
1-Бутантиол (бутилмеркаптан $C_4H_9SH$ )	Св. 0,0030 до 0,0100 включ.	15
2-Метил-2-Пропантиол ( <i>трет</i> -Бутилмеркаптан <i>tert</i> - $C_4H_9SH$ )	Св. 0,0100 до 0,0200 включ.	10
2-Метил-1-Пропантиол ( <i>изо</i> -Бутилмеркаптан <i>i</i> - $C_4H_9SH$ )		
2-Бутантиол ( <i>втор</i> -Бутилмеркаптан <i>sec</i> - $C_4H_9SH$ )		

## Окончание таблицы Д.2

Наименование компонента	Диапазон измерения массовой доли $w_i$ , %	Относительная расширенная неопределенность при $k=2$ , %
Дисульфид углерода (CS <sub>2</sub> )		
Тиaproпан (диметилсульфид C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S)		
Тиабутан-2 (метилэтилсульфид C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> S)		
Тиапентан-3 (диэтилсульфид C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S)	От 0,0001 до 0,0010 включ.	25
Тиофен (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S)	Св. 0,0010 до 0,0030 включ.	15
Тетрагидротиофен (тиацклопентан C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S)	Св. 0,0030 до 0,0100 включ.	10
2-Этилтиофен (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S)	Св. 0,0100 до 0,0200 включ.	7
2,5-Диметилтиофен(C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S)		
Дитиабутан-2,3 (диметилдисульфид C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub> )		
Дитиапентан-2,3 (метилэтилдисульфид C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> S <sub>2</sub> )		
Дитиагексан-3,4 (диэтилдисульфид C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S <sub>2</sub> )		

## Примечания

1 В качестве матрицы допускается применять имитатор СУГ (сжиженный или регазифицированный), азот.

2 В состав градуировочной смеси включают компоненты, подлежащие определению.

3 Рекомендуется применение стандартных образцов, в паспорте которых содержание всех компонентов (включая газ-разбавитель или матрицу) приведено в единицах измерения молярной и массовой доли, приведены значения плотности градуировочной смеси, массовой доли меркаптановой и общей серы с оценкой неопределенности.

**Д.4 Подготовка к выполнению измерений по 10.1-10.5.****Д.5 Определение градуировочных характеристик хроматографа**

**Д.5.1** Для получения градуировочных характеристик хроматографа применяют стандартные образцы, обеспечивающие градуировку, проверку градуировки хроматографа и контроль точности в диапазоне массовой доли индивидуальных серосодержащих компонентов, приведенном в таблице Д.1

Требования к метрологическим характеристикам средств градуировки приведены в таблице Д.2.

Примечание – Номенклатура серосодержащих компонентов в стандартном образце должна соответствовать номенклатуре серосодержащих компонентов, подлежащих контролю.

Ввод градуировочной смеси осуществляют по 10.5 при условиях, указанных в 9.2.

**Д.5.2 Градуировка хроматографа С ПФД по 10.6.2:**

При использовании детекторов с нелинейной градуировочной характеристикой (ПФД), градуировку хроматографа проводят по двум точкам, соответствующим 20 % ( $w_{i1}^F$ ) и 80 % ( $w_{i2}^F$ ) от верхнего предела рабочего диапазона измерений.

Поочередно на вход хроматографа подают газовые смеси с массовой долей  $w_{i1}^F$  и  $w_{i2}^F$ . Каждую смесь вводят не менее трех раз.

Проверку приемлемости полученных значений выходных сигналов проводят по формулам (1) и (2).

Полученные значения  $R_{A_{i1}}$  и  $R_{A_{i2}}$ , в процентах, не должны превышать пределов допускаемых значений  $R'_{A_{i1}}$  и  $R'_{A_{i2}}$ , в процентах, вычисляемых для каждого  $i$ -го серосодержащего компонента по формулам, приведенным в таблице Д.3.

Т а б л и ц а Д.3 — Пределы допускаемого относительного размаха выходных сигналов

Выходной сигнал	$R'_{A_{i1}}, R'_{A_{i2}}, \%$
$A_{i1}$	$R'_{A_{i1}} = U_0(w_{i1}^r)$
$A_{i2}$	$R'_{A_{i2}} = 0,8 \cdot U_0(w_{i2}^r)$
Примечание — $U_0(w_{i1}^r)$ и $U_0(w_{i2}^r)$ — относительная расширенная неопределенность результата измерений, вычисляют для массовой доли $i$ -го компонента $w_{i1}^r$ и $w_{i2}^r$ , равной его массовой доле в градуировочной смеси, %.	

Значение относительной расширенной неопределенности результата измерений  $U_0(w_{i1}^r)$  и  $U_0(w_{i2}^r)$ , %, вычисляют по формулам:

$$U_0(w_{i1}^r) = \frac{U(w_{i1}^r)}{w_{i1}^r} \cdot 100; \quad (Д.1)$$

$$U_0(w_{i2}^r) = \frac{U(w_{i2}^r)}{w_{i2}^r} \cdot 100, \quad (Д.2)$$

где  $U(w_{i1}^r)$  и  $U(w_{i2}^r)$  — расширенная неопределенность результата измерений, вычисляют по формулам, приведенным в таблице 1, для массовой доли  $i$ -го компонента  $w_{i1}^r$  и  $w_{i2}^r$ , равной его массовой доле в градуировочной смеси, %»;

девятый и десятый абзацы изложить в новой редакции:

«За результат определения выходных сигналов  $\bar{A}_{i1}$  и  $\bar{A}_{i2}$  принимают среднее арифметическое трех последовательно полученных значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости (вычисляют по формулам таблицы Д.3), вычисленное по формулам (5), (6) .

Выходной сигнал ПФД  $A_i$  и масса  $i$ -го серосодержащего компонента  $m_i$ , нг, связаны уравнением

$$A_i = k_i \cdot m_i^{n_i} \quad (Д.3)$$

где  $k_i$  и  $n_i$  — коэффициенты, вычисляемые для каждого  $i$ -го компонента по формулам:

$$k_i = \frac{\bar{A}_{i2}}{m_{i2}^{r n_i}}; \quad (Д.4)$$

$$n_i = \frac{\lg \frac{\bar{A}_{i1}}{A_{i2}}}{\lg \frac{m_{i1}^r}{m_{i2}^r}}, \quad (\text{Д.5})$$

где  $\bar{A}_{i1}$  и  $\bar{A}_{i2}$  – среднее арифметическое значение сигнала детектора от  $i$ -го компонента в градуировочных смесях с массовой долей  $w_{i1}^r$  и  $w_{i2}^r$ , ед. счета;

$m_{i1}^r$  и  $m_{i2}^r$  – значение массы  $i$ -го компонента во введенном объеме жидкостного или газового стандартного образца, нг, вычисляют по формулам:

$$m_{i1}^r = 10 \cdot w_{i1}^r \cdot V \cdot \rho_1^r; \quad (\text{Д.6})$$

$$m_{i2}^r = 10 \cdot w_{i2}^r \cdot V \cdot \rho_2^r, \quad (\text{Д.7})$$

где  $V$  – объем стандартного образца, введенный в хроматограф, мм<sup>3</sup>;

$\rho_1^r$  и  $\rho_2^r$  – плотность стандартного образца с массовой долей  $w_{i1}^r$  и  $w_{i2}^r$ , кг/м<sup>3</sup>. Для жидкостных стандартных образцов вычисляют по ГОСТ 28656–2019 (при стандартных условиях или с учётом условий в день проведения измерений), для газовых стандартных образцов и регазифицированной пробы СУГ вычисляют по формуле

$$\rho_{1,2}^r = \frac{10^2}{\sum_{i=1}^N \left( \frac{W_i}{M_i} \right) \cdot V_m}, \quad (\text{Д.8})$$

где  $10^2$  – коэффициент пересчёта размерностей;

$W_i$  – массовая доля компонента в газовом стандартном образце (в соответствии с паспортом) или регазифицированной пробе СУГ (определяют по методике измерения углеводородного состава), %;

$M_i$  – значение молярной массы  $i$ -го компонента газового стандартного образца, г/моль. Для серосодержащих компонентов приведено в таблицах 4 и 5, для углеводородных компонентов стандартного образца и регазифицированной пробы СУГ – в таблице 1 ГОСТ 31369–2021;

$V_m$  – молярный объем газовой смеси при температуре 20°C и давлении 101325 Па, принимают равным 24 дм<sup>3</sup>/моль;

$N$  – число компонентов, входящих в состав регазифицированной пробы СУГ или газового стандартного образца, включая газ-разбавитель (матрицу).

Допускается в качестве плотности стандартного образца принимать плотность газа-разбавителя или СУГ (матрицы).

При вычислении плотности допускается не учитывать компоненты с массовой долей менее 0,0500 %».

### Д.5.3 Градуировка хроматографа детектором с линейной градуировочной зависимостью (ХЛД-S)

При использовании детекторов, имеющих линейную градуировочную характеристику (ХЛД-S), градуировку хроматографа проводят методом абсолютной градуировки по одной точке с применением стандартного образца с массовой долей серосодержащего компонента, соответствующей 0,5 – 1,2 от верхней границы рабочего диапазона. Градуировочную смесь вводят не менее трех раз.

Примечание — Проверку линейности детектора осуществляет организация – изготовитель хроматографа.

При обработке хроматограмм градуировочной смеси вычисление градуировочных коэффициентов  $K_i$  проводят с помощью программного обеспечения автоматически или вручную для каждого  $i$ -го компонента по формуле

$$K_i = \frac{w_i^\Gamma \cdot V \cdot \rho^\Gamma}{A_i^\Gamma}, \quad (\text{Д.9})$$

где  $w_i^\Gamma$  – массовая доля  $i$ -го серосодержащего компонента в стандартном образце, %;

$V$  – объём стандартного образца, введённый в хроматограф, мм<sup>3</sup>;

$\rho^\Gamma$  – плотность стандартного образца, кг/м<sup>3</sup>. Для жидкостных стандартных образцов вычисляют по ГОСТ 28656—2019 (при стандартных условиях или с учётом условий в день проведения измерений), для газовых стандартных образцов вычисляют по формуле (Д.8);

$A_i^\Gamma$  – значение выходного сигнала  $i$ -го компонента, ед. счета».

Для проверки приемлемости полученных значений  $K_i$  по формуле (11) вычисляют значение относительного размаха градуировочных коэффициентов  $R_{k_i}$ .

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

$$R'_{k_i} = 0,8 \cdot U_0(w_i^\Gamma), \quad (\text{Д.10})$$

где  $U_0(w_i^\Gamma)$  – относительная расширенная неопределенность результата измерений, вычисляют для массовой доли  $i$ -го компонента  $w_i^\Gamma$ , равной его массовой доле в градуировочной смеси, %, по формуле

$$U_0(w_i^\Gamma) = \frac{U(w_i^\Gamma)}{w_i^\Gamma} \cdot 100, \quad (\text{Д.11})$$

где  $U(w_i^\Gamma)$  – расширенная неопределенность результата измерений, вычисляют по формулам таблицы Д.1 для массовой доли  $i$ -го компонента  $w_i^\Gamma$ , равной его массовой доле в градуировочной смеси, %

За результат определения градуировочного коэффициента  $\overline{K}_i$  принимают среднее арифметическое трех последовательно полученных значений, удовлетворяющих требованиям приемлемости, вычисленное по формуле (14).

Д. 5.4 Проверку приемлемости градуировки хроматографа проводят вручную или автоматически в соответствии с программным обеспечением.

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

В случае, если в серии из шести измерений не получены удовлетворяющие нормативам значения выходных сигналов, измерения прекращают, выясняют причину нестабильности показаний хроматографа, предпринимают мероприятия по ее устранению и проводят градуировку прибора.

Д.5.5 Градуировочную зависимость проверяют по окончании построения градуировочного графика и в начале проведения серии измерений в день проведения измерений, но не реже одного раза в сутки при непрерывной работе хроматографа, измеряя массовую долю индивидуального серосодержащего компонента одного или более стандартного образца (см. Д.7.2 - Д.7.5).

Вычисляют абсолютное отклонение измеренного значения массовой доли компонента в стандартном образце от паспортного значения. Полученное отклонение не должно превышать значение абсолютной расширенной неопределенности измерений массовой доли компонента, вычисляемое по формуле таблицы Д.1.

При получении результата за пределами установленной точности, выясняют причины неудовлетворительных результатов, после чего проводят градуировку прибора по Д.5.2 или Д.5.3.

#### Примечания

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

2 При подтверждении стабильности рабочих характеристик хроматографа (когда в течении принятого системой качества предприятия промежутка времени получены удовлетворительные результаты проверки градуировки по Д.5.4) и состава пробы метрологической службой предприятия (или лицом, уполномоченным системой менеджмента качества) может быть принято решение об изменении периодичности проверки градуировки хроматографа, при необходимости согласованное с контрагентом, но не реже одного раза в пять дней.

3 Для проведения измерений во всем диапазоне измерения массовой доли серосодержащих компонентов, целесообразно устанавливать два рабочих поддиапазона, например, от 0,0001 % до 0,0100 % и от 0,0100 % до 0,0200 %, с построением градуировочной зависимости каждого рабочего поддиапазона для ПФД по двум точкам, соответствующим 50 % и 80 % верхнего предела каждого поддиапазона, для ХЛД-S – по одной точке, соответствующей 0,5 – 1,2 от верхней границы рабочего поддиапазона».

**Д.6 Выполнение измерений по 12.1-12.5****Д.7 Обработка результатов**

Д.7.1 Идентификацию индивидуальных серосодержащих компонентов в измеряемом образце СУГ проводят по 13.1.

Д.7.2 Массовую долю серосодержащего компонента  $w_{il}$ , %, в пробе СУГ при использовании детектора с нелинейной градуировочной зависимостью при  $l$ -ном вводе пробы вычисляют автоматически с помощью программного обеспечения после завершения анализа или вручную по формулам:

$$\lg m_{il} = \frac{\lg A_{il} - \lg k_i}{n_i}; \quad (\text{Д.12})$$

$$m_{il} = 10^{\lg m_{il}}; \quad (\text{Д.13})$$

$$w_{il} = \frac{m_{il}}{V \cdot \rho} \cdot 10^{-1}, \quad (\text{Д.14})$$

где  $\lg m_{il}$  – величина, определённая по градуировочной зависимости (формула (Д.3) для логарифма значения выходного сигнала  $i$ -го ССС в СУГ  $A_{il}$ ;

$A_{il}$  – значение выходного сигнала  $i$ -го компонента при  $l$ -ном вводе пробы СУГ, ед. счета;

$k_i$  и  $n_i$  – коэффициенты, определяемые по формулам (Д.4) и (Д.5) для каждого  $i$ -го серосодержащего компонента;

$V$  – объём введённой пробы СУГ, мм<sup>3</sup>;

$\rho$  – плотность пробы СУГ, кг/м<sup>3</sup>. Для жидкостной пробы вычисляют по ГОСТ 28656—2019 (при стандартных условиях или с учётом условий в день проведения измерений), для регазифицированной пробы СУГ вычисляют по формуле (Д.8) на основании измерения углеводородного состава регазифицированной пробы СУГ.

Д.7.3 Массовую долю серосодержащего компонента  $w_{il}$ , %, в пробе СУГ при использовании детектора с линейной градуировочной зависимостью при  $l$ -ном вводе вычисляют автоматически с помощью программного обеспечения после завершения анализа или вручную по формуле

$$w_{il} = \frac{A_{il} \cdot \bar{K}_i}{V \cdot \rho}. \quad (\text{Д.15})$$

В качестве значения плотности пробы СУГ допускается принимать среднее статистическое значение плотности для конкретного вида измеряемого СУГ, установленное за определённый предприятием период.

Допускается плотность регазифицированного СУГ вычислять по формуле (Д.8) с учётом массовой доли углеводородных компонентов жидкостной пробы СУГ (без проведения измерения углеводородного состава регазифицированной пробы СУГ).

Д.7.4 Среднее арифметическое значение массовой доли  $\bar{w}_i$  трех полученных результатов измерений вычисляют по формуле

$$\bar{w}_i = \frac{\sum_{l=1}^3 w_{il}}{3}. \quad (\text{Д.16})$$

Проверку приемлемости трех последовательных измерений проводят по значению относительного размаха  $R_{w_i}$  по формуле

$$R_{w_i} = \frac{(w_{i\max} - w_{i\min})}{\bar{w}_i} \cdot 100, \quad (\text{Д.17})$$

где  $w_{i\max}$ ,  $w_{i\min}$  и  $\bar{w}_i$  – максимальное, минимальное и среднее арифметическое значения массовой доли компонента, полученные при трех измерениях, %.

Результаты считают приемлемыми, если  $R_{w_i}$  не превышает допустимых значений  $R'_{w_i}$ , указанных в таблице Д.4.

Т а б л и ц а Д.4 — Пределы допустимого относительного размаха результатов измерений массовой доли серосодержащего компонента СУГ в диапазонах измерений

Диапазон массовой доли, $w_i$ , %	$R'_{w_i}$ , %, при $l=3$
От 0,0001 до 0,0100 включ.	$R'_{w_i} = U_0(\bar{w}_i)$
Св. 0,0100 до 0,0200 включ.	$R'_{w_i} = 0,8 \cdot U_0(\bar{w}_i)$
Примечание — $U_0(\bar{w}_i)$ относительная расширенная неопределенность результата измерений, вычисляют для среднего арифметического значения массовой доли $i$ -го компонента $\bar{w}_i$ , %.	

Значение относительной расширенной неопределенности результата измерений  $U_0(\bar{w}_i)$ , %, вычисляют по формуле

$$U_0(\bar{w}_i) = \frac{U(\bar{w}_i)}{\bar{w}_i} \cdot 100, \quad (\text{Д.18})$$

где  $U(\bar{w}_i)$  – расширенная неопределенность результата измерений, вычисленная по формулам таблицы Д.1 для среднего арифметического значения массовой доли  $i$ -го компонента  $\bar{w}_i$ , %.

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

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

Д.7.5 За результат измерений массовой доли  $i$ -го ССС,  $\bar{w}_i$ , %, принимают среднее арифметическое значение трех последовательно полученных результатов, вычисленное по формуле (Д.16), удовлетворяющее требованиям Д.7.4.

**Д.8 Вычисление значения массовой доли меркаптановой и общей серы**

Д.8.1 Вычисление значения массовой доли меркаптановой и общей серы в СУГ проводят по результатам измерения массовой доли индивидуальных серосодержащих компонентов с использованием настоящей МИ, вручную или с применением программного обеспечения.

Вычисление значения меркаптановой серы СУГ проводят при получении результата измерения каждого тиола не более верхней границы диапазона измерения массовой доли (0,0200 %).

Вычисление значения общей серы СУГ проводят при получении результата измерения каждого индивидуального серосодержащего компонента, включая тиолы, не более верхней границы диапазона измерения массовой доли (0,0200 %).

При несоблюдении этих условий вычисление значений массовой доли меркаптановой и общей серы СУГ по данной МИ не проводят.

При вычислении меркаптановой и общей серы учитывают информацию о содержании серосодержащих компонентов СУГ, полученную из других источников, если данный метод не позволяет проводить измерение массовой доли всех серосодержащих компонентов.

Информацию о содержании не измеряемых или не идентифицированных серосодержащих компонентов следует проверять с периодичностью, установленной системой качества предприятия, и принимать в течение определенного периода времени как условно-постоянную. При необходимости периодичность такой проверки согласуют с контрагентом.

Д.8.2 Значение массовой доли меркаптановой серы в пробе СУГ  $w_{sRSH}$ , %, вычисляют по формуле (23).

Значение массовой доли серы  $i$ -го тиола  $w_{isRSH}$ , %, вычисляют по формуле

$$w_{isRSH} = \bar{w}_{iRSH} \cdot \frac{32,065}{M_i}, \quad (\text{Д.19})$$

где  $\bar{w}_{iRSH}$  – среднее арифметическое значение массовой доли  $i$ -го тиола СУГ, %, вычисляют по формуле (Д.16);

32,065 – молярная масса серы, г/моль;

$M_i$  – значение молярной массы  $i$ -го тиола СУГ, г/моль.

Химическая формула и значения молярной массы тиолов приведены в таблице 4.

При вычислении значения меркаптановой серы должны быть учтены все тиолы, молярная доля которых составляет не менее 0,0001 %.

Д.8.3 Значение расширенной неопределенности массовой доли меркаптановой серы  $U(w_{sRSH})$ , %, вычисляют по формуле

$$U(w_{sRSH}) = 32,065 \cdot \sqrt{\sum_1^m \left[ \frac{U(\bar{w}_{iRSH})}{M_i} \right]^2}, \quad (\text{Д.20})$$

где  $U(\bar{w}_{iRSH})$  – расширенная неопределенность массовой доли  $i$ -го тиола, %, вычисляют по таблице Д.1 для среднего арифметического значения массовой доли  $i$ -го тиола  $\bar{w}_{iRSH}$ .

П р и м е ч а н и е — В случае, если массовая доля  $i$ -го тиола менее нижней границы диапазона измерений, указанной в таблице Д.1, вычисленное по уравнению градуировочной характеристики значение массовой доли считают недостоверным и для него не проводят оценку неопределенности. Этот компонент не учитывают при вычислении массовой доли меркаптановой и общей серы, результат измерения записывают как «менее 0,0001 %».

Д.8.4 Если в анализируемой пробе СУГ вычисленные по формуле (Д.16) значения массовой доли каждого тиола, указанного в таблице 4, менее 0,0001 %, то за результат вычисления массовой доли меркаптановой серы принимают нижнюю границу диапазона определения массовой доли меркаптановой серы  $(w_{sRSH})_{\min}, \%$ , и записывают как «менее  $(w_{sRSH})_{\min}, \%$ ».

Нижнюю границу диапазона определения массовой доли меркаптановой серы вычисляют по формуле (28).

При этом, если высоты хроматографических пиков каждого из тиолов не превышают трехкратного значения уровня шума, результат вычислений массовой доли меркаптановой серы допускается представлять как «менее 0,0001 %» или как «отсутствие».

Д.8.5 Значение массовой доли общей серы в СУГ  $w_s, \%$ , вычисляют по формуле (29).

Значение массовой доли серы  $i$ -го серосодержащего компонента  $w_{is}, \%$ , вычисляют по формуле

$$w_{is} = \bar{w}_i \cdot \frac{32,065 \cdot \gamma_i}{M_i}, \quad (\text{Д.21})$$

где  $\bar{w}_i$  – среднее арифметическое значение массовой доли  $i$ -го серосодержащего компонента СУГ, %, вычисляют по формуле (Д.16);

$\gamma_i$  – число атомов серы в  $i$ -м серосодержащем компоненте;

$M_i$  – значение молярной массы  $i$ -го серосодержащего компонента СУГ, г/моль.

Химическая формула и значения молярной массы серосодержащих компонентов, за исключением тиолов, приведены в таблице 5.

При вычислении значения общей серы учитывают все серосодержащие компоненты, приведенные в таблицах 4 и 5, молярная доля которых составляет не менее 0,0001 %.

Д.8.6 Значение расширенной неопределенности массовой доли общей серы  $U(w_s), \%$ , вычисляют по формуле

$$U(w_s) = 32,065 \sqrt{\sum_1^z \left[ \frac{U(\bar{w}_i) \cdot \gamma_i}{M_i} \right]^2 + \sum_1^m \left[ \frac{U(\bar{w}_{iRSH})}{M_i} \right]^2}, \quad (\text{Д.22})$$

где  $U(\bar{w}_i)$  – расширенная неопределенность массовой доли  $i$ -го серосодержащего компонента, %, приведенного в таблице 5, вычисляют по формулам таблицы Д.1 для среднего арифметического значения массовой доли  $i$ -го серосодержащего компонента,  $\bar{w}_i, \%$ .

**П р и м е ч а н и е** — В случае, если массовая доля  $i$ -го серосодержащего компонента менее нижней границы диапазона измерений, указанной в таблице Д.1, вычисленное по уравнению градуировочной характеристики значение массовой доли считают недостоверным и для него не проводят оценку неопределенности. Этот компонент не учитывают при вычислении массовой доли общей серы, результат измерения записывают как «менее 0,0001 %».

Если в анализируемой пробе СУГ вычисленные по формуле (Д.16) значения массовой доли каждого  $i$ -го серосодержащего компонента, указанного в таблицах 4 и 5, менее 0,0001 %, то за результат вычисления массовой доли общей серы принимают нижнюю границу диапазона определения массовой доли общей серы  $(w_s)_{\min}$ , %, и записывают как «менее  $(w_s)_{\min}$ , %».

Нижнюю границу диапазона определения массовой доли общей серы вычисляют по формуле (33).

#### **Д.9 Оформление результатов измерений по 15.1-15.6**

Д.9.1 Результат измерения массовой доли серосодержащего компонента  $\bar{w}_i$ , %, вычисленный по формуле (Д.16), записывают в виде

$$[\bar{w}_i \pm U(\bar{w}_i)], \% \quad (\text{Д.23})$$

где  $U(\bar{w}_i)$  – абсолютная расширенная неопределенность среднего арифметического значения массовой доли серосодержащего компонента, выраженная в процентах, при коэффициенте охвата  $k$ , равном 2. Вычисляют по формулам таблицы Д.1.

Д.9.2 Результат измерения массовой доли меркаптановой и общей серы записывают по 15.3 и по 15.4.

Д.9.3 Округление полученных результатов выполняют по 15.5.

#### **Д.10 Контроль точности результатов измерений**

Д.10.1 Идентификацию индивидуальных серосодержащих компонентов в измеряемой пробе СУГ проводят по 13.1.

Д.10.2 Постоянный контроль точности включает в себя проверку приемлемости:

- результатов градуировки по Д.5.2 или Д.5.3;
- градуировочной зависимости в день проведения измерения по Д.5.4;
- результата измерения массовой доли индивидуального серосодержащего компонента по Д.7.3.

**Примечание** — Рекомендуется осуществлять контроль стабильности градуировочной зависимости с использованием контрольных карт по [3].

Д.10.3 При оперативном контроле точности результата измерения массовой доли серосодержащих компонентов проводят анализ контрольного образца (СО) с массовой долей определяемых компонентов в рабочем диапазоне по настоящему документу.

В качестве контрольного образца следует использовать стандартный образец утвержденного типа с метрологическими характеристиками, приведенными в таблице Д.2.

Вычисляют абсолютное отклонение измеренного значения массовой доли компонента в контрольном образце от паспортного значения. Полученное отклонение не должно превышать

значение абсолютной расширенной неопределенности измерений массовой доли компонента, вычисляемое по таблице Д.1.

---

УДК 665.725:006.354

МКС 75.160.30

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ГАЗЫ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ СЖИЖЕННЫЕ, СЕРОВОДОРОД, МЕРКАПТАНОВАЯ И ОБЩАЯ СЕРА, МОЛЯРНАЯ ДОЛЯ, МАССОВАЯ ДОЛЯ, ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ.

---

Руководитель разработки,  
Заведующая лабораторией стандартизации  
АО «ВНИИУС», к.х.н.



М.М. Латыпова

Научный сотрудник лаборатории  
«Газохроматографические методы анализа»



Т.В. Окружнова