Изображение государственного Герба Республики Казахстан

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН**

–––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––

**СТАНДАРТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ЛЕТУЧЕЙ СЕРЫ В ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДАХ И СЖИЖЕННЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗАХ И ПРИРОДНОМ ГАЗЕ МЕТОДОМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ**

**СТ РК ASTM D7551**

*(ASTM D7551-10 (2015) Standard test method for determination of total volatile sulfur in gaseous hydrocarbons and liquefied petroleum gases and natural gas by ultraviolet fluorescence, IDT)*

Этот национальный стандарт Республики Казахстан основан на ASTM D7551-10 (2015), Title, Copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, США, в соответствии с лицензией ASTM International

*Настоящий проект стандарта не подлежит применению до его утверждения*

**Комитет технического регулирования и метрологии**

**Министерства торговли и интеграции Республики Казахстан**

**(Госстандарт)**

**Нур-Султан**

**Предисловие**

**1** **ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН** РГП на ПХВ «Казахстанский институт стандартизации и метрологии» Комитета технического регулирования и метрологии Министерства торговли и интеграции Республики Казахстан

**2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Приказом Председателя Комитета технического регулирования и метрологии Министерства торговли и интеграции Республики Казахстан от ………….. года №

**3** Настоящий стандарт идентичен американскому стандарту ASTM D7551-10 (2015) Standard test method for determination of total volatile sulfur in gaseous hydrocarbons and liquefied petroleum gases and natural gas by ultraviolet fluorescence (Стандартный метод определения общего содержания летучей серы в газообразных углеводородах и сжиженных нефтяных газах и природном газе методом ультрафиолетовой флуоресценции).

Американский стандарт разработан подкомитетом D03.05 «Определение специальных компонентов газообразных топлив».

Официальный экземпляр американского стандарта, на основе которого разработан настоящий стандарт, и официальные экземпляры американских стандартов, на которые даны ссылки, имеются в Едином государственном фонде нормативных технических документов.

Перевод с английского языка (en)

В разделе «Нормативные ссылки» и в тексте стандарта ссылочные американские стандарты актуализированы.

Сведения о соответствии стандартов ссылочным стандартам, приведены в дополнительном приложении BA.

Степень соответствия – идентичная (IDT)

**4** В настоящем стандарте реализованы нормы ТР ТС «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» (ТР ТС 013/2011).

**5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ**

*Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном каталоге «Документы по стандартизации», а текст изменений и поправок* ***-*** *в периодически издаваемых информационных каталогах «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты».*

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Комитета технического регулирования и метрологии Министерства торговли и интеграции Республики Казахстан

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН**

**СТАНДАРТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ЛЕТУЧЕЙ СЕРЫ В ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДАХ И СЖИЖЕННЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗАХ И ПРИРОДНОМ ГАЗЕ МЕТОДОМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ**

**Дата введения\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_**

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод испытаний по определению общего содержания летучей серы в газообразных углеводородах, сжиженных нефтяных газах (LPG) и сжиженном природном газе (LNG). Настоящий стандарт применяется для анализа природного газообразного топлива, промежуточных продуктов, конечных углеводородов и общего газообразного топлива, содержащего серу в диапазоне от 1 до 200 мг/кг. Образцы также можно тестировать при других уровнях общей серы, используя методы предварительного концентрирования или разбавления образца газом-разбавителем. Методология предварительного концентрирования и разбавления не рассматривается в настоящем стандарте. Утверждение о точности не применяется, если эти методы используются в сочетании с настоящим стандартом. Газ-разбавитель, такой как азот UHP, нулевой азот или нулевой воздух, не должен иметь значительной общей концентрации серы.

Настоящий стандарт не устанавливает требований по обнаружению соединения серы, которые не улетучиваются в условиях испытания.

Настоящий стандарт охватывает лабораторное определение и оперативное/поточное определение общего содержания летучей серы в газообразном топливе, LPG, и LNG.

Настоящий стандарт применяется для определения общего содержания летучей серы в газообразных углеводородах, сжиженном нефтяном газе и сжиженном природном газе, содержащих менее 0,35 % мольных галогенов.

Значения, указанные в единицах СИ, должны рассматриваться как стандартные. Никакие другие единицы измерения не включены в настоящий стандарт.

Примечание - Настоящий стандарт не претендует на решение всех проблем безопасности, если таковые имеются, связанных с его использованием. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за установление соответствующих правил техники безопасности и охраны здоровья, а также определение применимости нормативных ограничений перед использованием. См. разделы 4.1, 7.3, 7.4, 11.2 и Раздел 8.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные документы по стандартизации:

### ASTM D1070-03 (2017) Standard Test Methods for Relative Density of Gaseous Fuels (Методы определения относительной плотности газообразных видов топлива)

### ASTM D1072-06 (2017) Standard Test Method for Total Sulfur in Fuel Gases by Combustion and Barium Chloride Titration (Метод определения общего содержания серы в топливных газах путем сжигания и титрования хлоридом бария)

**Проект, редакция 1**

### ASTM D1265-11 (2017)е1 Standard Practice for Sampling Liquefied Petroleum (LP) Gases, Manual Method (Практика отбора проб сжиженных нефтяных газов (LP), Ручной метод)

### ASTM D3588-98 (2017)е1 Standard Practice for Calculating Heat Value, Compressibility Factor, and Relative Density of Gaseous Fuels (Методика расчета теплотворной способности, коэффициента сжимаемости и относительной плотности газообразного топлива)

### ASTM D3609-00 (2014) Standard Practice for Calibration Techniques Using Permeation Tubes (Практика применения методов калибровки с использованием проницаемых трубок)

### ASTM D4150-21b Standard Terminology Relating to Gaseous Fuels (Терминология, относящаяся к газообразному топливу)

### ASTM D4177-20 Standard Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products (Практика автоматического отбора проб нефти и нефтепродуктов)

### ASTM D4784-93 (2015) Standard Specification for LNG Density Calculation Models (Спецификация для моделей расчета плотности сжиженного природного газа)

### ASTM D5287-08 (2015) Standard Practice for Automatic Sampling of Gaseous Fuels (Практика автоматического отбора проб газообразного топлива)

### ASTM D5503-94 (2008) Standard Practice for Natural Gas Sample-Handling and Conditioning Systems for Pipeline Instrumentation (Практика для систем обработки и контроля проб природного газа для контрольно-измерительных приборов трубопроводов)[[1]](#footnote-1)

### ASTM D5504-20 Standard Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Chemiluminescence (Метод определения соединений серы в природном газе и газообразном топливе методом газовой хроматографии и хемилюминесценции)

ASTM D6228-19 Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Flame Photometric Detection (Способ определения соединений серы в природном газе и газообразном топливе методом газовой хроматографии и фотометрического определения пламени)

ASTM D6299-21 Practice for Applying Statistical Quality Assurance and Control Charting Techniques to Evaluate Analytical Measurement System Performance (Практика применения статистических методов обеспечения качества и контрольных диаграмм для оценки производительности аналитических измерительных систем)

ASTM D7166-10 (2015) Practice for Total Sulfur Analyzer Based On-line/Atline for Sulfur Content of Gaseous Fuels (Практика использования анализатора общего содержания серы на основе оперативного/поточного определения содержания серы в газообразном топливе)

ASTM E617-18 Specification for Laboratory Weights and Precision Mass Standards (Спецификация для лабораторных весов и прецизионных стандартов массы)

ASTM E691-21 Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method (Практика проведения межлабораторных исследований для определения точности метода испытаний)

ASTM F307-13 (2020) Practice for Sampling Pressurized Gas for Gas Analysis (Практика отбора проб газа под давлением для анализа газа)

Руководство ASTM MNL 7

GPA 2166-17 Obtaining Natural Gas Samples for Analysis by Gas Chromatography (Получение проб природного газа для анализа с помощью газовой хроматографии)

GPA 2174-20 Obtaining Liquid Hydrocarbon Samples for Analysis by Gas Chromatography (Получение образцов жидких углеводородов для анализа методом газовой хроматографии)

3 Термины, определения и сокращения

**3.1 Термины и определения**

В настоящем стандарте применяются (используются) термины по ASTM D4150.

**3.2 Сокращения**

LNG - сжиженный природный газ

LPG - сжиженный нефтяной газ

NIST - Национальный институт стандартов и технологий

Nmi - Nederlands Meetinstituut

NTRM - Отслеживаемый эталонный материал NIST

QA - обеспечение качества

QС- контроль качества

SO2 - диоксид серы в основном состоянии

SO2\* - диоксид серы в возбужденном состоянии

SOx - оксиды серы

SRM - стандартный справочный материал

UHP - сверхвысокая степень чистоты

UV - ультрафиолет

VSL - Van Swinden Laboratorium

4 Краткое описание метода испытаний

Газообразная проба вводится в анализатор либо с помощью пробоотборного клапана путем прямого впрыска с постоянной скоростью потока, либо с помощью шприца. Образец LPG или LNG испаряется в соответствующей расширительной камере и вводится в анализатор с помощью пробоотборного клапана, шприца или пробоотборного клапана, соединенного с расширительной камерой. Затем газообразный образец поступает в высокотемпературную трубку для сжигания, где серосодержащие соединения в образце окисляются до SO2. Вода, образующаяся при сжигании образца, удаляется по мере необходимости, и затем газы, образующиеся при сжигании образца, подвергаются воздействию источника непрерывного или импульсного ультрафиолетового излучения. SO2 поглощает энергию ультрафиолетового излучения с образованием SO2\*. Флуоресценция, испускаемая SO2\* при возвращении в SO2, регистрируется фотоумножителем. Результирующий сигнал представляет собой показатель содержания серы в образце.

Примечание - Предупреждение. Воздействие чрезмерного количества ультрафиолетового излучения вредно для здоровья. Оператор должен избегать воздействия на любую часть тела, особенно глаз, не только прямого УФ-излучения, но и вторичного или рассеянного излучения.

Детали проектирования и установки для анализатора оперативных/поточных процессов должны соответствовать требованиям, предъявляемым к конкретным областям применения, включая, но не ограничиваясь приемлемыми методами проектирования, как описано в ASTM D7166, классификациями опасных зон, методами обеспечения безопасности и нормативными требованиями. Рисунок 1 иллюстрирует общую блок-схему, применимую для анализатора оперативных/поточных процессов. Изображены сбор и кондиционирование образцов, введение образцов и система обнаружения. Могут потребоваться модификации в соответствии с требованиями конкретного участка и/ или конкретного применения.

5 Значение и использование

Содержание серы в газообразных углеводородах, LPG и LNG, используемых в качестве топлива, способствует увеличению общего объема выбросов SOx и может привести к коррозии двигателя и выхлопной системы. Некоторые технологические катализаторы, используемые в нефтяной и химической промышленности, могут быть отравлены следовыми количествами серосодержащих материалов в исходном сырье. Этот метод испытаний может быть использован для определения общего содержания летучей серы в технологическом сырье, для контроля общего содержания летучей серы в готовых продуктах и, в соответствующих случаях, для соответствия нормативным требованиям. ASTM D1072 ранее использовался для измерения общего содержания серы в газообразном топливе.

6 Оборудование

6.1 Печь. Электропечь с постоянной температурой в соответствии с рекомендациями производителя анализатора (номинально от 1000 до 1125°C), достаточной для окисления всего образца до углекислого газа и воды и окисления серы в образце до SO2.

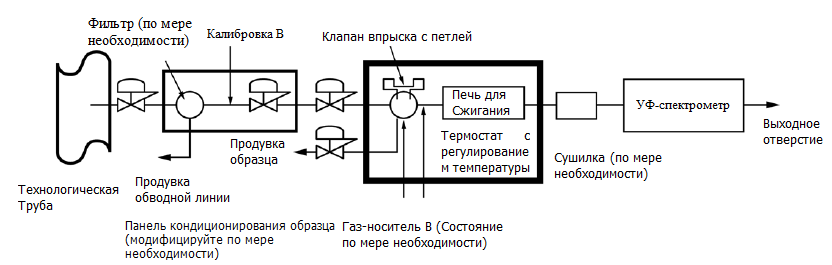


Рисунок 1 - Общая блок-схема. Поточный анализатор

6.2 Трубка для сжигания. Кварцевая трубка, сконструированная таким образом, чтобы обеспечить непосредственный впрыск образца в нагретую зону окисления печи с помощью шприца или пробоотборного клапана с использованием кислорода или воздуха для окисления образца. Можно использовать другие материалы трубки, подходящие для использования в условиях эксплуатации печи, до тех пор, пока производительность не ухудшится. Секция окисления должна быть достаточно большой, чтобы обеспечить полное превращение образца в двуокись углерода и воду, а также окисление серы в образце до SO2.

6.3 Регулирование расхода. Устройство должно быть оборудовано регуляторами расхода, способными поддерживать постоянный объемный расход газов-носителей, необходимый для проведения анализа на общее содержание серы.

6.4 Сушилка. При окислении образца, образуются продукты реакции, включающие водяной пар, который, если он в избытке, должен быть удален перед измерением детектором. Это может быть достигнуто с помощью мембранной сушильной трубки или проникающей сушилки, которая использует избирательное капиллярное действие для отвода воды.

6.5 Детектор УФ—флуоресценции. Количественный детектор, ­способный измерять свет, излучаемый люминесценцией SO2, генерируемой непрерывным или импульсным ультрафиолетовым светом.

Примечание 1 - Для поточного анализатора, обнаружение несгоревших углеводородов в детекторе уф-флуоресценции может быть использовано для обеспечения полного преобразования углеводородов в диоксид углерода и воду, а также для сведения к минимуму возможности образования кокса в аналитической системе.

6.6 Система подачи пробы. Можно использовать любой из следующих двух типов систем подачи пробы.

6.6.1 Система пробоотборных клапанов. В системе имеется пробоотборный клапан или клапан для отбора проб газа и жидкости для LPG или LNG с расширительной камерой, или и то, и другое, с доступом ко входу в зону окисления. Система продувается газом-носителем с рекомендованной производителем низкой скоростью.

6.6.2 Ввод пробы. Система ввода пробы для газообразных образцов должна обеспечивать количественную подачу анализируемого материала во входной поток носителя, который направляет пробу в зону окисления с регулируемой и воспроизводимой скоростью. Для лабораторного анализа требуется приводной механизм шприца, который выпускает образец из шприца со скоростью примерно 1 мл/с. Для оперативного/поточного анализа используется устройство подачи с постоянным объемным расходом.

6.7 Ленточный самописец, эквивалентный электронный регистратор данных, интегратор или регистрирующее устройство (опционально).

7 Реагенты

7.1 Чистота реагентов. В испытаниях должны использоваться химикаты класса реагентов. Если не указано иное, предполагается, что все реагенты должны соответствовать спецификациям Комитета по аналитическим реагентам Американского химического общества, где такие спецификации имеются. Могут использоваться и другие марки при условии, что сначала будет установлено, что реагент имеет достаточно высокую чистоту, позволяющую использовать его без снижения точности определения.

7.2 Инертный газ. Только аргон или гелий, высокая степень чистоты (то есть хроматографический или нулевой класс), минимальная чистота 99,998 %, влажность не более 5 мг/кг, при необходимости.

7.3 Кислород. Высокая чистота, то есть хроматографический или нулевой класс, минимальная чистота 99,75 %, влажность не более 5 мг/ кг, высушенный на молекулярных ситах, при необходимости.

Примечание - Внимание. Кислород сильно ускоряет горение.

7.4 Воздух. Используйте сухой, не содержащий серы воздух, то есть хроматографический или нулевой класс, точка росы -40 ° C или ниже, при необходимости. При необходимости, также можно использовать газовые смеси азота/кислорода или гелия/кислорода в баллонах, содержащие не более 30% кислорода.

Примечание - Предупреждение. Никогда не используйте чистый кислород в качестве замены воздуха в анализаторах, предназначенных для работы с использованием воздуха в качестве газа-носителя.

7.5 Калибровочные стандарты. Требуются сертифицированные стандарты калибровки жидкой или газовой фазы из коммерческих источников или калибровочные газы, приготовленные с использованием сертифицированных устройств с проницаемыми трубками (см. Примечания 2 и 3). Для количественного определения общего содержания летучей серы требуются точные эталоны содержания летучей серы. Проницаемые трубки и эталоны сжатого газа должны быть стабильными, высокой чистоты и максимально возможной точности. Рекомендуется использовать эталоны, состоящие из соединения серы и матрицы, аналогичной образцам, подлежащим анализу.

Примечание 2 - Можно использовать другие источники серы и материалы для разбавления, если точность и корректность не ухудшаются. Не рекомендуется использовать калибровочные эталоны на основе растворителей, которые становятся жидкими при температурах и давлениях окружающей среды.

Примечание 3 - Калибровочные эталоны обычно повторно смешиваются и повторно сертифицируются на регулярной основе в зависимости от частоты использования и срока службы. Калибровочные эталоны lpg имеют типичный срок службы около 6-12 месяцев.

Примечание 4 - Газы сгорания, содержащие повышенный уровень кислорода, такие как гелий, азот и/ или аргон с кислородным балансом 30%, могут использоваться, если точность и корректность не ухудшаются.

Примечание 5 - Предупреждение: Баллоны со сжатым газом, а также соединения серы, содержащиеся в проницаемых трубках, могут быть легковоспламеняющимися и вредными или смертельными при попадании внутрь или вдыхании. Проницаемые трубки и эталоны сжатого газа следует использовать только в хорошо проветриваемых помещениях, вдали от искр и пламени. Неправильное обращение с баллонами со сжатым газом, содержащими воздух, азот, гелий или другие газы, может привести к опасным условиям, которые могут привести к серьезному повреждению оборудования и значительному ущербу, включая смерть, для людей. Быстрое выделение азота или гелия может привести к удушью. Сжатый воздух поддерживает горение.

7.5.1 Проницаемые устройства. Эталоны, содержащие летучие соединения серы, могут быть изготовлены из проницаемых трубок, по одной для каждого выбранного вида серы, гравиметрически откалиброванных и сертифицированных при удобной рабочей температуре. При постоянной температуре, калибровочные газы, охватывающие широкий диапазон концентрации, могут быть получены путем изменения и точного измерения скорости расхода газа-разбавителя при его прохождении по проницаемым трубкам. Эти калибровочные газы могут быть использованы для калибровки системы анализатора.

7.5.1.1 Контроль температуры проницаемой системы. Проницаемые устройства поддерживаются при калибровочной температуре в пределах ±0,1°C.

7.5.1.2 Управление потоком в проницаемой системе. Система проницаемого потока измеряет поток разбавляющего газа через проницаемые трубки с точностью ± 2 %.

7.5.1.3 Проницаемые трубки проверяются и взвешиваются с точностью до 0.01 мг, по крайней мере, ежемесячно, с использованием весов, откалиброванных в соответствии с ASTM E617 (Класс 1) или эквивалентной. Концентрация анализируемого соединения рассчитывается по потере веса и скорости потока разбавляющего газа в соответствии с ASTM D3609. Проницаемые трубки подлежат замене, когда содержание жидкости уменьшается до менее чем 10% от первоначальной массы или когда проницаемая поверхность обычно обесцвечивается или иным образом нарушается. Утилизация проницаемой трубки должна осуществляться в соответствии со всеми применимыми правилами.

7.5.2 Эталоны сжатого газа. В качестве альтернативы проницаемым трубкам, могут использоваться эталоны смешанного газа, содержащие летучие серосодержащие соединения в азоте, метане гелия или другом базовом газе. Необходимо соблюдать осторожность при использовании эталонов сжатого газа, поскольку они могут приводить к ошибкам в измерениях из-за отсутствия единообразия при их изготовлении или нестабильности при их хранении и использовании. Протокол для эталонов сжатого газа, содержащийся в приложении, может быть использован для обеспечения единообразия в производстве эталонов сжатого газа и обеспечения прослеживаемости до эталонного материала NIST или VSL (ранее NMi).

7.5.2.1 Регуляторы эталона сжатого газа должны быть пригодны для подачи серосодержащих газов, а и прикрепленные фитинги должны быть пассивированы или инертны к соединениям, содержащим серу, в эталонах сжатого газа.

7.5.2.2 Следующие соединения серы, по отдельности или вместе, предлагаются для включения в эталон сжатого газа:

Сероводород (H2S)

Карбонилсульфид (COS)

метилмеркаптан (CH3SH)

7.5.2.3 Следующие вещества также могут быть включены, по отдельности или вместе, в эталон сжатого газа:

Этилмеркаптан (CH3 CH2 SH)

1- пропантиол (CH3CH2CH2SH)

2- пропантиол (CH3CHSHCH3)

Диметилсульфид (CH3SCH3)

7.5.2.4 Другие серосодержащие соединения могут использоваться до тех пор, пока не будет нарушена стабильность эталона сжатого газа.

Примечание 6 - Предупреждение: Следующие соединения не рекомендуются для включения в эталоны на смешанные компоненты из-за их способности содействовать деградации:

Диметилдисулид (CH3SSCH3)

Другие дисулиды

7.6 Для процедур калибровки с использованием одного калибровочного эталона, концентрация серы в калибровочном эталоне должна превышать максимальное содержание серы в анализируемых образцах. Для лабораторного анализа концентрация серы в испытуемом образце должна быть меньше концентрации самого высокого эталона и больше концентрации самого низкого эталона, используемого при калибровке. Для оперативного/поточного анализа, концентрация калибровочного эталона ­выбирается в соответствии с рекомендациями производителя для полномасштабного диапазона концентраций анализируемых образцов. Это значение обычно составляет от 80 до 100 % от полной концентрации.

7.7 Образцы для контроля качества (QC) предпочтительно содержат один или несколько газов, LPG или LNG материалов с известным общим содержанием летучей серы, которые являются стабильными и репрезентативными для представляющих интерес образцов. Эти образцы QC должны использоваться для проверки правильности процесса проведения испытаний, как описано в разделе 14.

8 Опасности

8.1 Ознакомьтесь с действующими правилами OSHA, Паспортами безопасности материалов поставщиков и местными правилами для всех материалов, используемых в этом методе испытаний.

8.2 В методе испытаний используются высокотемпературные и пластичные углеводороды под высоким давлением. Соблюдайте особую осторожность при использовании пластичных материалов вблизи печи окислительного пиролиза.

9 Отбор проб

9.1 Лабораторные анализаторы:

9.1.1 Получите образец в соответствии с ASTM D1265, ASTM D4177, ASTM D5287, ASTM D5503, ASTM F307, GPA 2174 или GPA 2166. Образцы должны быть проанализированы как можно скорее после отбора из бестарных материалов, чтобы предотвратить потерю серы или ее загрязнение из-за воздействия или контакта с контейнером для образцов.

9.1.2 Если образец не используется немедленно, тщательно перемешайте его в контейнере перед отбором испытуемого образца. Может потребоваться использование отдельных или специально обработанных контейнеров для образцов, которые сводят к минимуму потери соединений серы (см. Примечание 7).

Примечание 7 - Можно использовать баллон с подвижным поршнем.

9.2 Оперативные и поточные анализаторы:

9.2.1 Рекомендации по отбору проб для оперативных и поточных анализаторов можно найти в ASTM D7166.

10 Подготовка устройства

10.1 Вводите анализатор в эксплуатацию в соответствии с инструкциями производителя.

10.2 Отрегулируйте настройки рабочих параметров устройства в соответствии с требованиями, чтобы соответствовать условиям, предложенным или указанным изготовителем для используемого метода введения образца. Типичные измеряемые параметры для лабораторных приборов приведены в таблице 1. Типичные измеряемые параметры для поточных анализаторов приведены в таблице 2.

10.3 Отрегулируйте чувствительность прибора, стабильность базовой линии и выполните процедуры холостого титрования прибора в соответствии с рекомендациями производителя.

11 Калибровка и стандартизация

11.1 На основе ожидаемой концентрации серы, определите количество и концентрацию серы калибровочных эталонов, необходимых для всех калибровочных кривых, в соответствии с рекомендациями производителя. Количество эталонов, используемых для каждой кривой, может отличаться от рекомендаций производителя, если получены эквивалентные результаты.

Таблица 1 - Типичные условия эксплуатации лабораторных приборов

|  |  |
| --- | --- |
| Скорость привода шприца (Прямой впрыск) | 1 мл/с |
| Система впрыска пробы газа-носителя | 25-30 мл/мин |
| Температура печи | 1000-1125°C ± 25°C |
| Настройка расходомера кислорода в печи | 375-450 мл/мин |
| Настройка входного расходомера кислорода | 10-30 мл/мин |
| Настройка расходомера входного носителя | 130-160 мл/мин |

Таблица 2 - Типичные условия эксплуатации оперативных и поточных приборов

|  |  |
| --- | --- |
| Температура печи | 1000-1125 °C |
| Кислород в печи, при необходимости | 375-425 мл/мин |
| Настройка подачи кислорода на входе, при необходимости | 5-15 мл/мин |
| Настройка входного носителя, при необходимости | 5-15 мл/мин |
| Настройка воздуховода на входе, при необходимости | 250-350 мл/мин |
| Газ для продувки осушителя, класс технического воздуха (опционально) | 9 Л/мин |
| Газ для продувки сушилки, нулевой класс (опционально) | 325-375 мл/мин |

11.2 В лабораторных анализаторах несколько раз перед анализом промывайте пробоотборный клапан или шприц калибрующим веществом. Для оперативных и поточных анализаторов перед началом анализа используйте соответствующие компоненты для подготовки пробы с помощью калибрующего вещества. Если в столбе жидкости LPG образцов присутствуют пузырьки, откройте пробоотборную петлю, чтобы ввести новую пробу, и убедитесь, что в пробоотборной петле имеется достаточное противодавление, чтобы предотвратить образование пузырьков.

Примечание - Предупреждение. Избыточное давление в клапане впрыска может привести к его выходу из строя. Для образцов сжатой жидкости это может привести к попаданию чрезмерного количества углеводородов в печь или атмосферу из-за изменения объема при испарении сжатой жидкости. Массовое попадание углеводородов в печь может привести к образованию сажи и загрязнению детектора. Выброс сжатых жидкостей в атмосферу представляет опасность возгорания и/или взрыва, а также опасность воздействия.

11.3 Используйте размеры пробоотборных петель, соответствующие рекомендациям производителя. Типичные размеры пробоотборных петель для газообразных проб варьируются от 0.5 до 20 мл. Типичные размеры пробоотборных петель для образцов сжатой жидкости варьируются от 1 до 100 пл. В зависимости от желаемых уровней измерения, могут быть использованы другие размеры образцов. Большие размеры образцов могут потребовать корректировки некоторых настроек рабочих параметров анализатора. Рекомендуется проконсультироваться с производителем.

11.3.1 Для непосредственного впрыскивания газообразных материалов шприцом в лабораторный анализатор, тщательно закройте, запечатайте и вставьте шприц во входное отверстие трубки сгорания и привод шприца. Дайте время для сжигания остатков образца с иглы (выгорание иглы). Как только восстановится стабильная основная линия, введите содержимое шприца в трубку для сжигания и немедленно начните анализ. Извлеките шприц, как только устройство вернется к стабильному исходному состоянию.

11.3.2 Пояснение. Выгорание иглы позволяет стабилизировать основную линию лабораторного анализатора до введения образца. Как правило, небольшое количество образца содержится в игле после того, как она заполнена образцом. Во время выгорания иглы, небольшое остаточное количество образца в игле выгорает из иглы. Ввод образца начинается после получения стабильной основной линии.

11.4 Откалибруйте прибор, используя один из следующих методов.

11.4.1 Если устройство имеет внутреннюю процедуру самокалибровки или валидации, измерьте калибровочные эталоны и три раза проведите холостое титрование. Для оперативного или поточного анализатора дайте показаниям анализатора стабилизироваться в течение не менее десяти минут. После стабилизации, получаем три аналитических результата. Для получения одного аналитического результата усредняют значения, полученные во время стационарной работы испытуемого образца за один интервал времени серии импульсов.

11.4.1.1 Пояснение. Откалибруйте анализатор в соответствии с инструкциями производителя (см. Примечание 8). Калибровочная кривая должна быть линейной в соответствии с опубликованными спецификациями изготовителя. Для лабораторных анализаторов, производительность системы должна проверяться не реже одного раза в день во время использования анализатора или в соответствии с рекомендациями производителя либо установленными протоколами контроля качества QC, или, при отсутствии каких-либо установленных протоколов, может быть использовано Приложение X1.Для оперативных и поточных анализаторов, калибровка должна проверяться не реже одного раза в квартал или в соответствии с рекомендациями производителя, установленными протоколами QC, либо при отсутствии каких-либо установленных протоколов может использоваться Приложением X1. Процедуры валидации требуют, чтобы оператор вручную определял, следует ли принимать или отклонять показания определенного калибровочного эталона в качестве постоянной корректировки калибровки анализатора.

11.4.1.2 Пояснение. Среднее значение серии импульсов представляет собой сумму массива из N смежных значений данных, деленных на N. При определении нового значения данных отбрасывается самое старое значение в массиве, добавляется новое значение данных и пересчитывается среднее значение серии импульсов. Временной интервал серии импульсов основан на скорости сбора данных в единицах значений данных, собираемых за единицу времени. Временной интервал серии импульсов рассчитывается путем деления N на скорость сбора данных.

Примечание 8 - Другие методы калибровочной кривой могут быть использованы, когда точность и корректность не ухудшаются. Частота калибровки может быть определена с помощью диаграмм QC или других методов QA/QC, эксплуатационных соображений или нормативных требований или их комбинаций.

11.4.1.3 Если калибровка анализатора выполняется с использованием калибровочной кривой, отличной от первоначальной калибровки анализатора, обратитесь к процедурам повторной калибровки изготовителя.

11.4.2 Одноточечная калибровка:

11.4.2.1 Использовать калибровочный эталон в соответствии с разделом [7](#bookmark2).

11.4.2.2 Следуйте инструкциям изготовителя прибора для установки нуля прибора (холостого титрования прибора) путем проведения анализа без введения калибровочного эталона.

11.4.2.3 Выполнять измерения калибровочного эталона минимум 3 раза для лабораторных анализаторов. Для оперативных или поточных анализаторов, дайте анализатору стабилизироваться на калибровочном эталоне не менее 10 минут. После стабилизации, получаем три аналитических результата. Для получения одного аналитического результата усредняют значения, полученные во время стационарной работы испытуемого образца за один интервал времени серии импульсов.

11.4.2.4 Рассчитайте калибровочный коэффициент K, как описано в разделе 13.1. Введите это значение в анализатор при необходимости. Если программное обеспечение анализатора способно выполнять вычисление калибровочного коэффициента, запишите вычисленное значение, используемые единицы измерения и дату в журнал калибровки.

12 Процедура

12.1 Лабораторные приборы:

12.1.1 Получите испытательный образец, используя процедуру, описанную в разделе 9. Если концентрация серы выходит за пределы стандартных пределов концентрации серы при калибровке, требуется повторная калибровка анализатора.

12.1.2 При необходимости, измерьте реакцию испытуемого образца в соответствии с разделом 11.

1 2.1.3 Осмотрите камеру сгорания и другие компоненты проточного канала, чтобы убедиться в полном окислении испытуемого образца.

12.1.3.1 Уменьшите размер образца или скорость впрыска образца в печь или и то, и другое вместе, если наблюдается образование кокса или нагара.

12.1.3.2 Очистка и повторная калибровка. Очистите все закоксованные или загрязненные детали в соответствии с инструкциями производителя. После любой очистки или регулировки, соберите устройство и проверьте его на герметичность. Повторите калибровку прибора перед повторным анализом испытуемого образца.

12.1.4 Для получения одного результата, измерьте каждый испытуемый образец три раза и рассчитайте средние отклики детектора с необходимой точностью, чтобы обеспечить заявленную аналитическую точность.

12.1.5 Значения плотности, необходимые для расчетов, должны быть измерены с использованием ASTM D1070, ASTM D3588, ASTM D4784 или аналогичных им при температуре, при которой испытывался образец. Когда состав образца известен, для определения его плотности могут быть использованы другие методы.

12.2 Оперативные и поточные приборы:

12.2.1 Выберите подходящий размер впрыска образца в соответствии с рекомендациями производителя. Типичными являются объемы впрыска образцов от 1 до 5 пл. Объем впрыска должен быть таким же, как и в процедуре калибровки. Можно использовать другие размеры впрыска, если точность при этом не ухудшается.

12.2.2 Концентрация калибровочного эталона выбирается в соответствии с разделом 7.6.

12.2.2.1 Подготовьте прибор к калибровке и загрузите калибровочный эталон в клапан впрыска или автоматический механизм впрыска в соответствии с инструкциями изготовителя.

12.2.2.2 Введите калибровочный эталон в анализатор в соответствии с инструкциями изготовителя.

12.2.2.3 После стабилизации в течение не менее 10 минут, проанализируйте калибровочный эталон не менее трех раз. Для получения одного аналитического результата усредняют значения, полученные во время стационарной работы испытуемого образца за один интервал времени серии импульсов.

12.2.2.4 Рассчитайте коэффициент отклика для существующей ­концентрации серы.

12.2.3 Очистка и повторная калибровка. Очистите все закоксованные или загрязненные детали в соответствии с инструкциями производителя. После любой чистки или регулировки, соберите устройство и проверьте его на герметичность. Повторите калибровку прибора перед повторным анализом испытуемых образцов.

12.2.4 Для получения одного аналитического результата, усредняют значения, полученные во время работы испытуемого образца в установившемся режиме, за один интервал времени серии импульсов.

12.2.5 Значения плотности, необходимые для расчетов, должны быть измерены с использованием ASTM D1070, ASTM D3588, ASTM D4784 или аналогичных им при температуре, при которой испытывался образец. Когда состав образца известен, для определения его плотности могут быть использованы другие методы.

13 Расчет

13.1 Анализаторы, способные к автоматической калибровке и определению результатов, приемлемы, если точность при этом не ухудшается. Программное обеспечение, входящее в комплект поставки прибора, может выполнять все необходимые вычисления. Пользователь должен быть удовлетворен тем, что программное обеспечение работает должным образом и точно выполняет вычисления.

13.2 Лабораторные приборы:

13.2.1 Для анализаторов, откалиброванных с использованием процедуры самокалибровки с проведением холостого титрования, рассчитайте содержание серы в испытуемом образце в мг/кг следующим образом:

Сера, S, мг/кг =  (1)

где:

d = плотность эталонной смеси, г/мл,

p = плотность образца, г/мл, и

G = содержание серы в испытуемом образце, мг/кг.

13.2.2 Для анализаторов, откалиброванных с использованием одноточечной калибровки:

13.2.2.1 Рассчитать калибровочный коэффициент, раздел [11.4.2.4](#bookmark4):

 (2)

или

 (3)

где:

K = калибровочный коэффициент, в подсчете на нанограмм серы,

Ac = отклик встроенного детектора для калибровочного эталона, в подсчете,

Mc = масса введенного калибровочного эталона в мг, либо измеренная непосредственно, либо рассчитанная на основе измеренного введенного объема и плотности:

Mc = Vc × Dc = плотность калибровочного эталона при температуре измерения, в г/мл,

Vc = объем введенного калибровочного эталона, в пл,

Scg = содержание серы в калибровочном эталоне, в мг/кг, и

Scv = содержание серы в калибровочном эталоне, в мг/л.

Рассчитайте среднее значение калибровочного коэффициента (K) и убедитесь, что стандартное отклонение находится в пределах принятого допуска. Этот калибровочный коэффициент должен устанавливаться не реже одного раза в день использования анализатора.

13.2.2.2 Рассчитайте содержание серы, S, в образце в мг/кг, используя следующее уравнение:

 (4)

или

 (5)

где:

K = калибровочный коэффициент, в количествах на нанограмм серы,

M = масса введенного раствора испытуемого образца, в мг, либо измеряется непосредственно или рассчитывается по измеренному введенному объему и плотности, M = V × D

D = плотность раствора испытуемого образца при температуре измерения, в г/мл,

V = объем введенного раствора исследуемого образца, в пл,

A = отклик встроенного детектора для образца, в подсчете,

Fg = гравиметрический коэффициент разбавления, масса испытуемого образца/масса испытуемого образца и растворителя, в г/г*,* и

Fv = коэффициент объемного разбавления, масса испытуемого образца/объем испытуемого образца и растворителя, в г/мл.

13.3 Оперативные и поточные приборы:

13.3.1 Рассчитайте содержание серы, S, в образце в мг/кг, используя следующее уравнение:

 (6)

где:

As = отклик детектора, в подсчете,

RFSM = коэффициент отклика для серы, (мг/кг) /количество, и

SM = концентрация серы в образце, мг/кг.

13.3.1.1 При представлении S в мг/кг, но при вводе пробы в анализатор на основе объема требуется коррекция плотности с использованием следующего уравнения, если плотность пробы отличается от плотности калибровочного эталона:

Скорректированная плотностьS = Скорректированная плотностьS\* (Плотность эталона/Плотность образца) (7)

где:

Скорректированная плотностьS = скорректированная по плотности концентрация серы в образце, мг/кг, и

Sбез коррекции = указанная концентрация серы в образце до коррекции плотности, мг/кг.

13.3.2 Рассчитайте содержание серы, S, в образце, в пл/л, используя следующее уравнение:

 (8)

где:

As = отклик детектора, в подсчете,

RFSV = коэффициент отклика для серы, (пл/л)/ в подсчете, и

Sv = концентрация серывобразце, пл/л.

14 Отчет

14.1 Укажите концентрации ≤200 мг/кг и ≥10 мг/кг с точностью до одной или двух значащих цифр, соответствующих наблюдаемой изменчивости данных.

14.2 О концентрациях ниже 10 мг/кг, указывайте до двух-трех значащих цифр, соответствующих наблюдаемой изменчивости данных.

15 Контроль Качества

15.1 Подтвердите работоспособность прибора или процедуры испытания, проанализировав образец QC после каждой калибровки. Для лабораторных анализаторов, образец QC следует анализировать по крайней мере каждый последующий день использования. Для оперативных или поточных анализаторов, образец QC должен анализироваться не реже одного раза в неделю или в соответствии с рекомендациями производителя.

15.1.1 Если протоколы QC/QA уже установлены в испытательном центре, они могут использоваться, когда они подтверждают надежность результатов испытаний.

15.1.2 Если в испытательном центре не установлен протокол QC/QA, Приложение X1 может использоваться в качестве системы QC/QA.

16 Точность

Примечание 9 - Окончательные заявления о точности и погрешности для этого метода будут предоставлены в результате межлабораторных испытаний, которые будут проведены в течение 5 лет с даты публикации этого метода.

16.1 Оценка стандартного отклонения повторяемости для поточного анализа общего содержания серы в ультрафиолетовой флуоресценции приведена в таблице 3.

16.2 Пояснение. Результаты анализа LPG включают образцы как жидкой, так и газовой фазы. Несовпадающим результатом анализатора является либо образец жидкой фазы, либо образец газовой фазы. Стандартное отклонение повторяемости, sr, определяется уравнением (7) в ASTM E691. Количество лабораторий, p в уравнении (7) в ASTM E691, принимается за количество различных анализаторов, используемых для получения данных о повторяемости. Стандартное отклонение ячейки, s, было рассчитано с использованием уравнения (2) в ASTM E691.

Таблица 3 - Расчетное стандартное отклонение повторяемости для поточного анализатора общей серы с ультрафиолетовой флуоресценцией

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Материал | Номинальная концентрация серы, мг/кг | Количество анализаторов | Количество результатов на анализатор | sr |
| LPG (пропан | 5 | 5 | 6 | 0.038 |
| или Бутан) | 10 | 6 | 5 | 0.091 |
|  | 25 | 3 | 10 | 0.068 |
|  | 50 | 4 | 8 | 0.18 |
| Метан | 20 | 7 | 5 | 0.024 |
|  | 40 | 4 | 8 | 0.036 |
|  | 200 | 3 | 10 | 0.15 |

Приложения

(Необязательная Информация)

X1. Мониторинг контроля качества

X1.1 Подтвердите работоспособность прибора или процедуры испытания, проанализировав образцы для контроля качества (QC).

X1.2 Перед мониторингом процесса измерения, пользователь метода должен определить среднее значение и контрольные пределы образца QC. См. ASTM D6299 и ASTM MNL 73.

X1.3 Запишите результаты QC и проанализируйте с помощью контрольных диаграмм или других статистически эквивалентных методов, чтобы определить статус статистического контроля всего процесса проведения испытаний.[[2]](#footnote-2) См. ASTM D6299 и ASTM MNL 73. Исследуйте любые вышедшие из-под контроля данные на предмет первопричины (причин). Результаты этого исследования могут, но не обязательно, привести к повторной калибровке прибора.

X1.4 Частота проверки QC зависит от критичности измеряемого качества, продемонстрированной стабильности процесса проведения испытаний и требований заказчика. Как правило, образец QC следует анализировать каждый день проведения испытаний с помощью обычных образцов. Частота QC должна быть увеличена, если регулярно анализируется большое количество образцов. Однако, когда будет продемонстрировано, что тестирование находится под статистическим контролем, частота проверки QC может быть уменьшена. Точность тестирования образцов QC следует периодически проверять на соответствие точности метода ASTM для обеспечения качества данных. См. ASTM D6299 и ASTM MNL 7.

X1.5 Рекомендуется, чтобы, по возможности, тип образца QC, который регулярно тестируется, был репрезентативным для регулярно анализируемого материала. Достаточный запас материала для образца QC должен быть доступен в течение предполагаемого периода использования, а также должен быть однородным и стабильным при предполагаемых условиях хранения.

X1.6 См. ASTM D6299 и ASTM MNL 7 для получения дополнительного руководства по методам QC и составления контрольных графиков.

X2. Протокол для стандартов калибровки сжатого газа

X2.1 Этот протокол был разработан для помощи пользователям стандарта серы в сжатом газе. Он может обеспечить прослеживаемость калибровочного газа по NIST, VSL (ранее NMi) или аналогичному стандартному эталонному материалу. Этот протокол требует определения заданной и общей серы с использованием NIST или VSL (ранее NMi) сероводорода SRM или NTRM в качестве основного эталона. Эта процедура обеспечит единообразие при измерении содержания серы. Этот протокол был разработан поставщиками сжатого газа и должен быть представлен поставщикам при заказе калибровочного газа.

X2.2 Стандарт анализируется в соответствии с ASTM D5504 или ASTM D6228. Температурная программа GC предназначена для элюирования всех видов серы вплоть до ди-н-пропилсульфида включительно. Собираются как минимум три последовательных точки данных с необходимой точностью, чтобы поддерживать сообщаемую аналитическую корректность. Необходимая точность достигается при процентном относительном стандартном отклонении (% RSD), рассчитанным на основе минимального числа трех последовательных точек данных, меньшего или равного 1%. Средняя площадь для каждого компонента и общая площадь серы рассчитываются с использованием всех последовательных анализов.

X2.3 Стандартный эталонный материал на основе сероводорода анализируют в идентичных условиях, используемых при анализе эталона. Приемлемые эталонные стандарты на сероводород включают NIST или VSL (ранее NMI), отслеживаемые SRMS или NTRMs. ­Собираются как минимум три последовательные точки данных с необходимой точностью для поддержки сообщаемой аналитической корректности. Средняя площадь сероводорода рассчитывается с использованием всех последовательных анализов:

X2.4 Значения для отдельных компонентов серы и общего количества серы рассчитываются по формуле:

(Х2.1)

X2.5 Анализ на общую восстановленную серу и отдельные компоненты в пересчете на сероводород (Х2.2 - Х2.4) проводят не менее двух раз с инкубационным периодом не менее 48 часов между двумя анализами. Разница в процентах между двумя значениями для общей восстановленной серы и отдельных компонентов, рассчитанных как сероводород, должна составлять менее 2%. Это необходимо для обеспечения стабильности продукта. Сообщаемые общие и индивидуальные концентрации серы являются значениями, полученными во втором анализе.

X2.6 Значения общего содержания восстановленной серы и отдельных компонентов указаны в сертификате анализа следующим образом:

X2.6.1 Значения общего содержания восстановленной серы и отдельных компонентов как для первого, так и для второго анализа в X2.5 вместе с датой проведения анализов.

X2.6.2 Номер баллона, концентрация и идентификатор партии SRM/NTRM NIST или VSL (ранее NMi) из эталонного стандарта, используемого в стандартном анализе.

X2.6.3 Сообщаемое общее содержание серы должно включать все ­компоненты, включая любые неизвестные. Общее количество неизвестных также должно быть указано в ppm.

**Приложение В.А**

*(информационное)*

**Сведения о соответствии национальных стандартов**

**ссылочным стандартам**

**Таблица В.А.1 – Сведения о соответствии стандартов ссылочным международным,**

**региональным стандартам, стандартам иностранных государств**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Обозначение и наименование ссылочного международного, регионального  стандартов, стандарта иностранного государства | Обозначение и наименование международного, регионального  стандартов, стандарта иностранного государства | Степень соответствия | Обозначение и наименование  национального стандарта,  межгосударственного стандарта |
| ASTM D5504-20 Standard Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Chemiluminescence | ASTM D 5504-12 Standard test method for determination of sulfur compounds in natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and chemiluminescence | IDT | СТ РК ASTM D 5504-2015 Промышленность нефтяная и газовая стандартный метод исследования для определения соединений серы в природном газе и газовом топливе при помощи газовой хроматографии и хемилюминесценции |
| ASTM D6228-19 Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Flame Photometric Detection | ASTM D6228 - 10 Standard Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Flame Photometric Detection |  | СТ РК АСТМ Д 6228-2011 Газ природный. Метод определения содержания серы с помощью газовой хроматографии и пламенного фотометрического детектора |

|  |  |
| --- | --- |
|  | **МКС 75.060** |
| **Ключевые слова:** анализ; оперативный; бутан; флуоресценция; газы; углеводород; лаборатория; сжиженный; LNG; LPG; поточный; нефть; пропан; сера; ультрафиолет | |

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  | **МКС 75.060** |
| **Ключевые слова:** анализ; оперативный; бутан; флуоресценция; газы; углеводород; лаборатория; сжиженный; LNG; LPG; поточный; нефть; пропан; сера; ультрафиолет | |

**РАЗРАБОТЧИК**

РГП на ПХВ «Казахстанский институт стандартизации и метрологии» Комитета технического регулирования и метрологии Министерства торговли и интеграции Республики Казахстан

**Заместитель**

**Генерального директора А. Шамбетова**

**Руководитель**

**Департамента стандартизации А. Сопбеков**

**Ведущий специалист**

**Департамента стандартизации Б. Убиштаева**

1. *Действует только для применения настоящего стандарта* [↑](#footnote-ref-1)
2. В отсутствие четких требований, приведенных в методе испытаний, в этом разделе содержатся рекомендации по частоте проверки QC. [↑](#footnote-ref-2)