Предисловие

1. РАЗРАБОТАН ООО «Triple Point Engineering».

2. ВНЕСЕН НА УТВЕРЖДЕНИЕ Научно-исследовательским институтом стандартизации, метрологии и сертификации (НИИСМС).

3. УТВЕРЖДЕН постановлением Узбекского агентства стандартизации, метрологии и сертификации (Агентство Узстандарт) от 15.12.2017 № 08-906.

4. Настоящий стандарт является идентичным текстом ASTM D6667:2014 "Стандартный метод определения общего содержания летучей серы в газообразных углеводородах и сжиженных нефтяных газах с помощью ультрафиолетовой флуоресценции"

5. ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории Республики Узбекистан публикуется в указателе, издаваемом Агентством "Узстандарт". В случае пересмотра или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована в информационном указателе, издаваемом агентством "Узстандарт".

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

Исключительное право официального опубликования настоящего стандарта на территории Республики Узбекистан принадлежит Агентству «Узстандарт».

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	IV
1	Область применения	1
2	Нормативные ссылки	2
3	Сущность метода	2
4	Значение и применение	2
5	Приборы	2
6	Реагенты	3
7	Источники опасности	5
8	Отбор проб	5
9	Подготовка аппаратуры	5
10	Калибровка и стандартизация	6
11	Проведение испытаний	7
12	Расчет	8
13	Оформление результатов	9
14	Контроль качества (КК)	9
15	Прецизионность и систематическая погрешность	9
	Приложение (Необязательная информация) X1. Мониторинг контроля качества	11
	X2. Рекомендации по эксплуатации и вопросам безопасности	11
	X3. Вопросы техники безопасности	12
	Сводные данные по изменениям	13

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

Введение

Настоящий стандарт выпущен под установленным обозначением D6667; номер, идущий непосредственно за обозначением метода, указывает на год первого принятия стандарта или, если он пересматривался, год последнего пересмотра. Номер, взятый в круглые скобки, означает год последнего переутверждения. Надстрочный знак эпсилон (ε) указывает на дополнительные изменения с момента последней редакции или повторного утверждения.

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ГАЗСИМОН УГЛЕВОДОРОДЛАР ВА СУЮЛТИРИЛГАН НЕФТЬ ГАЗЛАРИДА УЛЬТРАБИНАФША ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ЁРДАМИДА БУҒЛАНАДИГАН ОЛТИНГУГУРТНИНГ УМУМИЙ МИҚДОРИНИ АНИҚЛАШНИНГ СТАНДАРТ УСУЛИ

СТАНДАРТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ЛЕТУЧЕЙ СЕРЫ В ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДАХ И СЖИЖЕННЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗАХ С ПОМОЩЬЮ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

STANDARD TEST METHOD FOR DETERMINATION OF TOTAL VOLATILE SULFUR IN GASEOUS HYDROCARBONS AND LIQUEFIED PETROLEUM GASES BY ULTRAVIOLET FLUORESCENCE

Дата введения 15.12.2017

1. Область применения

1.1 Данный метод позволяет определить общее содержание летучей серы в газообразных углеводородах и сжиженных нефтяных газах (СНГ). Он применим для анализа натуральных, переработанных и конечных продуктов. Прецизионность определена для концентраций серы в диапазоне от 1 mg/kg до 100 mg/kg в газообразных углеводородах и в диапазоне от 1 mg/kg до 196 mg/kg в СУГ (Примечание 1).

Примечание 1. Оценка суммарного предела количественного определения, информация о стабильности проб и другая информация, полученная по результатам межлабораторных исследований прецизионности метода, приведена в отчетах ASTM.[2,3]

1.2 Метод не позволяет определить соединения серы, которые не испаряются в условиях проведения испытания.

1.3 Настоящий метод применим для определения общего содержания летучей серы в сжиженных нефтяных газах при содержании галогенов менее 0,35% масс.

1.4 Величины, указанные в единицах системы СИ, считаются стандартными.

1.5 Данный стандарт не претендует на полноту описания всех мер безопасности, если таковые имеются, связанных с его использованием. Ответственность за установление соответствующих правил техники безопасности и мер по охране здоровья, а также определение применимости законодательных ограничений перед использованием данного стандарта несет пользователь стандарта.

Конкретные меры безопасности см. в п. 3.1 и разделах 6 и 7.

---

[1] Настоящий метод находится в компетенции Комитета ASTM D02 по нефтепродуктам, жидким видами топлива и смазочным материалам, и непосредственно в ведении Подкомитета D02.03 по элементному анализу.

Текущее издание принято 1 октября 2014 г. Опубликовано в октябре 2014 г. Первоначально утверждено в 2001 г. Предыдущее последнее издание утверждено в 2010 г. за номером D6667 - 10. DOI: 10.1520/D6667-14.

[2] Данные находятся в файле штаб-квартиры ASTM International и могут быть получены при запросе исследовательского отчета RR:D02-1506. Необходимо обратиться в службу поддержки клиентов ASTM по электронной почте service@astm.org.

[3] Данные находятся в файле штаб-квартиры ASTM International и могут быть получены при запросе исследовательского отчета RR:D02-1784. Необходимо обратиться в службу поддержки клиентов ASTM по электронной почте service@astm.org.

6389
15 12 17

2. Нормативные ссылки

2.1 Стандарты ASTM [4]:

D1070 Стандартный метод определения относительной плотности газообразных топлив

D1265 Методика отбора проб сжиженных нефтяных газов, ручной метод

D3700 Методика отбора проб сжиженных нефтяных газов с использованием цилиндра с плавающим поршнем

D5287 Методика автоматического отбора проб газообразных топлив

D6299 Методика применения статистических методов обеспечения качества и методов контрольных карт для оценки рабочих характеристик систем аналитических измерений

F307 Методика отбора проб сжатого газа для анализов

2.2 Стандарты Ассоциации переработчиков газа (GPA):[5]

GPA 2166 Получение проб природного газа для анализов газовой хроматографией

GPA 2174 Получение проб жидких углеводородов для анализов газовой хроматографией

3. Сущность метода

3.1 Для ввода газообразных проб используется нагреваемый кран-дозатор. Пробу сжиженного нефтяного газа (СНГ) вводят краном-дозатором, соединенным с нагреваемой расширительной камерой. Затем проба в газообразном состоянии подается в трубку с высокой температурой для сжигания, в которой сера окисляется до диоксида серы (SO_2) в насыщенной кислородом атмосфере. Воду, образующуюся при сжигании пробы, удаляют, а полученные газы подвергают воздействию ультрафиолетового излучения. SO_2 поглощает энергию ультрафиолетового излучения и переходит в возбужденное состояние. Флуоресценцию, испускаемую возбужденным SO_2 при его возвращении в стабильное состояние регистрируют фотоэлектронным умножителем, результирующий сигнал которого отражает содержание серы в пробе.

(**Предупреждение.** Избыточное ультрафиолетовое облучение наносит вред здоровью. Оператор должен избегать воздействия не только прямого, но и рассеянного ультрафиолетового излучения; особенно тщательно необходимо защищать глаза).

4. Значение и применение

4.1 Наличие серы в СУГ, используемых в качестве топлива, приводит к выбросам оксидов серы и может вызывать коррозию деталей двигателя и выхлопной системы. Катализаторы некоторых процессов в нефтепереработке и химической очистке могут быть отравлены сернистыми соединениями, присутствующими в исходном сырье. Настоящий метод можно использовать для определения серы в исходном сырье, в товарной продукции, а также для определения соответствия требованиям регламентирующих органов.

5. Приборы

5.1 Печь—Электрическая печь, обеспечивающая поддержание температуры (1075 ± 25°C), достаточной для пиролиза пробы и окисления серы до SO_2.

---

[4] Для указанных стандартов ASTM посетить сайт ASTM, www.astm.org или обратиться в службу поддержки клиентов ASTM по адресу service@astm.org. В части информации тома "*Ежегодная книга стандартов ASTM*" см. страницу сводки документов на сайте ASTM.

[5] Доступно в Ассоциации переработчиков газа (GPA), 6526 E. 60th St., Tulsa, OK 74145.

STANDARTLASHTIRISH AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

5.2 Трубка для сжигания — Кварцевая трубка для сжигания, обеспечивающая прямое введение пробы в нагретую окислительную зону печи. Трубка для сжигания должна иметь боковые отводы для введения кислорода и газа-носителя. Зона окисления должна быть достаточно большой (см. рис. 1) для обеспечения полного сгорания пробы (см. 11.3). На рис. 1 изображена типовая трубка для сжигания. Можно использовать трубки другой формы, не снижающие прецизионность.

5.3 Регулирование потока — Аппарат должен быть оборудован регуляторами потока, способными поддерживать постоянный расход подачи кислорода и газа-носителя.

5.4 Осушительная трубка — Аппарат должен быть оснащен устройством для удаления водяного пара, образующегося при сжигании пробы. Для этого применяют мембранную осушительную трубку или осушитель, использующий эффект избирательного капиллярного удаления воды.

5.5 УФ флуоресцентный детектор — Детектор для количественного определения содержания серы, обеспечивающий измерение излучения диоксида серы при флуоресценции под воздействием ультрафиолетового излучения.

5.6 Система ввода пробы — Система ввода пробы состоит из крана-дозатора нагретого газа и/или крана-дозатора СНГ и нагреваемой расширительной камеры, соединенной с входом в зону окисления, рис. 2. Система продувается инертным газом-носителем и должна обеспечивать введение заданного количества анализируемого материала в зону окисления с регулируемым и воспроизводимым расходом, составляющим около 30 mL/min. Пример системы приведен на рис. 3.

5.7 Ленточный самописец, аналогичный ему электронный регистратор данных, интегратор или самопишущий прибор (на выбор).

6. Реагенты

6.1 Чистота реагентов — Для испытаний должны использоваться чистые для анализа химические вещества. Если не указано иное, то все реактивы должны соответствовать ТУ Комитета по аналитическим реактивам Американского общества химиков,[6] если такие ТУ можно получить. Могут применяться реагенты других степеней чистоты, если установлено, что степень чистоты реагента достаточно высока, чтобы реагент был разрешен для использования без снижения точности определения.

6.2 Инертный газ — Используют только аргон или гелий высокой степени чистоты не менее 99,998 % (для хроматографии или нулевого класса) с содержанием влаги не более 5 mg/kg. (**Предупреждение** — Аргон или гелий может быть сжатым газом под высоким давлением (7.1)).

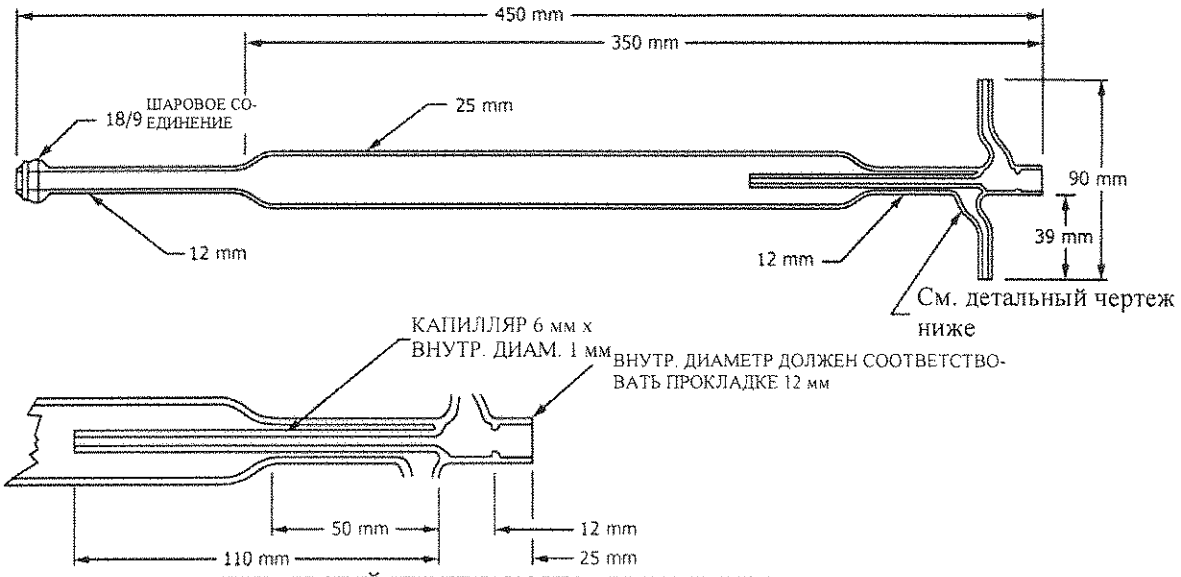
6.3 Кислород — Высокой степени чистоты не менее 99,75 % (для хроматографии или нулевого класса) с содержанием влаги не более 5 mg/kg, осушенный молекулярными ситами. (**Предупреждение**—Кислород значительно ускоряет горение и может быть сжатым газом под высоким давлением (7.1)).

6.4 Калибровочные стандарты — Используют имеющиеся в продаже сертифицированные калибровочные стандарты или калибровочные газы, приготовленные с использованием сертифицированных устройств с полупроницаемыми трубками. В таблице 1 приведены источник серы и растворители, использованные при межлабораторных исследованиях (примечания 2 и 3).

---

[6] Химические реагенты, Технические условия Американского общества химиков, Американское общество химиков, Вашингтон, округ Колумбия. Предложения по проверке реактивов, не входящих в списки Американского общества химиков, см. Analar Standards for Laboratory Chemicals (Стандарты чистоты лабораторных реактивов), BDH, Ltd., Poole, Dorset, Великобритания, и United States Pharmacopeia and National Formulary (Фармакопея США и национальный фармакологический справочник), U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI



ДЕТАЛЬНЫЙ ЧЕРТЕЖ КОНЦА ТРУБКИ ДЛЯ СЖИГАНИЯ

РИС. 1 Пример типовой кварцевой пиролизной трубки прямым вводом пробы

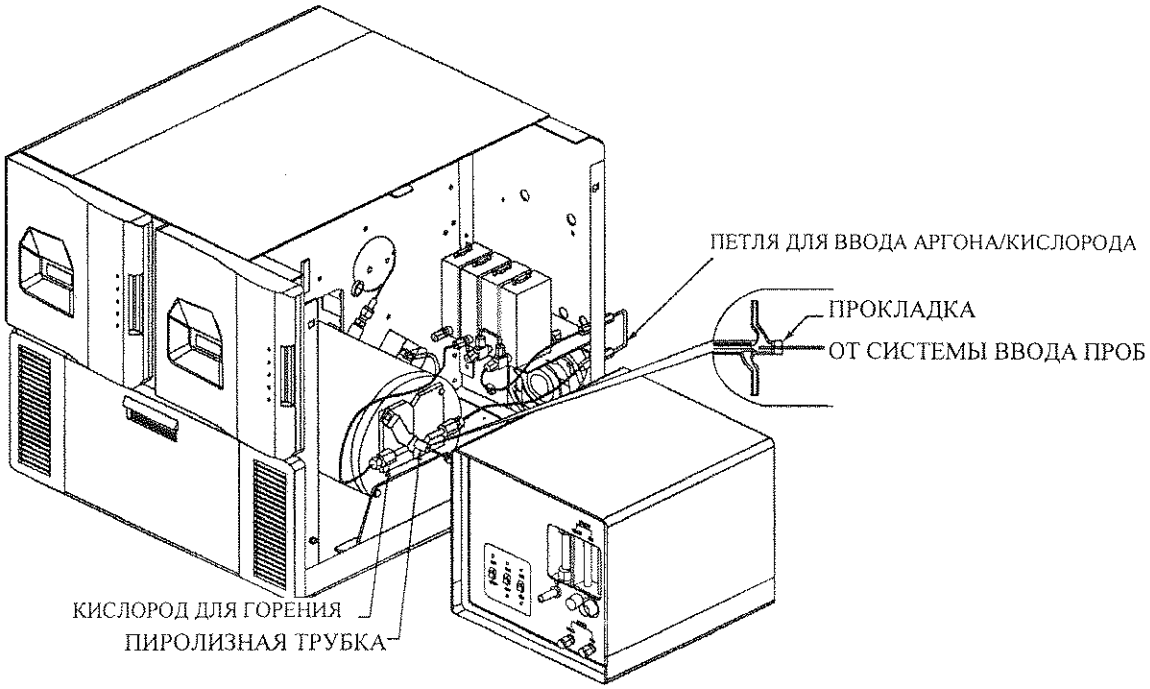


РИС. 2 Пример установки анализатора общего содержания серы и крана-дозатора газообразных или жидких проб

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

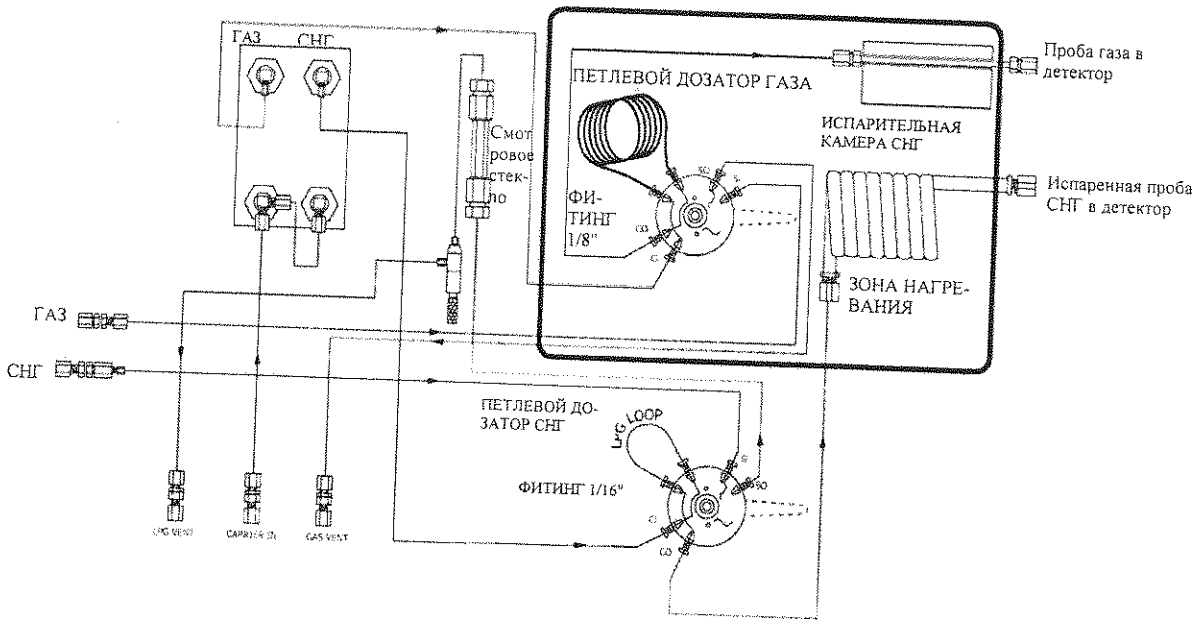


РИС. 3 Направление потоков в системе ввода проб

Примечание 2. Можно использовать другие источники серы и растворители, если прецизионность и точность метода не снижаются.

Примечание 3. Калибровочные стандарты следует регулярно заменять и повторно сертифицировать в зависимости от частоты использования и срока хранения. Калибровочные стандарты можно хранить примерно от 6 до 12 мес.

6.5 Образцы контроля качества, предпочтительно использовать стабильные и представительные для исследуемых проб образцы одного или нескольких газов или сжиженных углеводородных газов.

7. Источники опасности

7.1 В настоящем методе используются высокие температуры, горючие углеводороды и газы под высоким давлением. Следует использовать контейнеры из материалов, пригодных для хранения и транспортирования проб углеводородов под высоким давлением. Следует соблюдать повышенную осторожность при обращении с горючими материалами рядом с окислительной печью.

8. Отбор проб

8.1 Отбор проб выполняют в соответствии с методиками F307, D1265, D3700, D5287, GPA 2174 или GPA 2166. Между отбором проб и их анализом должно пройти как можно меньше времени, чтобы избежать потерь серы или загрязнения в результате взаимодействия или контакта пробы с контейнером.

8.2 Если проба используется не сразу, перед отбором образца ее необходимо тщательно перемешать. Использование раздельных или специально обработанных контейнеров для проб может уменьшить перекрестное загрязнение и повысить стабильность пробы.

9. Подготовка аппаратуры

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

9.1 Собрать аппарат и проверить его герметичность в соответствии с инструкцией изготовителя.

9.2 Стандартные условия и правила настройки аппарата приведены в таблице 2.

9.3 Отрегулировать чувствительность прибора и стабильность базовой линии и выполнить процедуры обнуления в соответствии с инструкцией изготовителя.

10. Калибровка и стандартизация

10.1 Выбрать калибровочный диапазон из таблицы 3 с учетом предполагаемой концентрации серы в анализируемых пробах предпочтительно с использованием соединений серы и типа растворителя, (примечание 4). В таблице 3 приведены типовые калибровочные диапазоны, при необходимости можно использовать более узкий калибровочный диапазон, но прецизионность испытаний для более узких калибровочных диапазонов не установлена. Убедиться, что используемые для калибровки стандарты применимы к концентрациям анализируемых проб.

Примечание 4. Количество стандартов, используемых для одной кривой, может меняться.

10.2 Присоединить контейнер с пробой под давлением с краном-дозатором в положении введения пробы.

ТАБЛИЦА 1 Типовые стандартные материалы

Источник серы	Растворитель
Диметилдисульфид	н-Бутан
	Изобутан
	Пропилен
	Пропан

ТАБЛИЦА 2 Стандартные рабочие условия

Температура системы ввода пробы	85 ± 20°C
Расход газа-носителя системы ввода проб	25-30 mL/min
Температура печи	1075 ± 25°C
Уставка расходомера на входе кислорода в печь	375-450 mL/min
Уставка расходомера на входе кислорода	10-30 mL/min
Уставка расходомера на входе газа-носителя	130-160 mL/min
Объем газообразной пробы	10-20 mL
Объем пробы СНГ	15 µL

ТАБЛИЦА 3 Типовые калибровочные диапазоны серы и стандартные концентрации

Кривая I Сера (mg/kg)	Кривая II Сера (mg/kg)	Кривая III Сера (mg/kg)
Холостая проба	Холостая проба	Холостая проба
5	10	50
10	50	100
	100	200

10.3 Количественное измерение вводимого материала получают путем заполнения пробоотборной петли крана-дозатора матрицей анализируемой пробы (см. таблицу 2) (примечания 5 и 6).

Примечание 5. Введение пробы постоянного или аналогичного объема для всех материалов, анализируемых в выбранном рабочем диапазоне, обеспечивает одинаковые условия сжигания и может упростить вычисление результатов.

Примечание 6. Можно использовать автоматическое введение пробы и устройство для ввода образца.

10.3.1 Промыть пробоотборную петлю достаточным количеством калибрующего вещества, чтобы обеспечить репрезентативность вводимого материала.

10.3.2 Если в видимой части колонки с СНГ присутствуют пузырьки воздуха, необходимо промыть пробоотборную петлю, чтобы ввести новую порцию жидкой пробы без воздуха.

10.4 Запустить анализатор и ввести калибровочный материал в соответствии с инструкцией производителя.

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
AMALGA OSHIRISH
BOSHQARMASI

ТАБЛИЦА 4 Повторяемость (*r*) и воспроизводимость (R)

Концентрация	Повторяемость		Воспроизводимость	
S (mg/kg)	Газообразные углеводороды	СНГ	Газообразные углеводороды	СНГ
1	0,1	0,3	0,3	2,3
5	0,6	0,8	1,6	7,2
25	2,9	2,6	7,8	22
50	5,8	4,2	16	36
100	12	6,8	31	58
150	Не прим.[A]	9	Не прим.	77
196	Не прим.	11	Не прим.	93

[A] Не прим. — Не применимо к газообразным углеводородам.

10.5 Выполнить калибровку, используя один из описанных ниже способов.

10.5.1 Калибровка по нескольким точкам:

10.5.1.1 Если аппарат имеет программу внутренней самокалибровки, необходимо три раза проанализировать калибровочные стандарты и холостые пробы согласно указаниям пунктов 10.2-10.4.

10.5.1.2 Выполнить калибровку анализатора согласно указаниям производителя до получения концентрации серы (см. раздел 14). Полученная кривая, как правило, является линейной; работу системы при проведении испытаний следует проверять не реже одного раза в день (примечание 7).

Примечание 7. Можно использовать другие методы построения калибровочных кривых, если при этом не снижается точность и прецизионность определения. Частоту калибровки можно определить с помощью контрольных карт или других методов обеспечения качества/контроля качества.

10.5.2 Калибровка по одной точке:

10.5.2.1 Используют калибровочный стандарт (6.4) с содержанием серы, близким к содержанию серы в анализируемых пробах (отличающимся не более чем на ± 25 %.).

10.5.2.2 Установить нулевую линию прибора (пустой прибор) в соответствии с инструкциями изготовителя путем проведения процедуры анализа без введения калибровочного стандарта.

10.5.2.3 Провести измерение калибровочного стандарта не менее трех раз.

10.5.2.4 Вычисляют калибровочный коэффициент К в единицах счета на нанограмм серы (ед. счет./ ng S) в соответствии с 12.2.

11. Проведение испытаний

11.1 Образец для испытаний получают согласно процедуре раздела 8. Как правило, содержание серы в образце меньше максимального и больше минимального значения для калибровочных стандартов, использованных при калибровке

11.2 Зарегистрировать отклик для образца с помощью одного из способов, описанных в 10.2 - 10.4.

11.3 Осмотреть трубку для сжигания и другие детали системы прохождения потока для подтверждения полного окисления пробы.

11.3.1 При образовании твердых углеродистых отложений или копоти уменьшить объем пробы и/или скорость введения пробы в печь.

11.4 Очистка и повторная калибровка — Очистить покрытые сажей и копотью детали в соответствии с инструкцией изготовителя. После очистки или регулировки собрать прибор и проверить его на герметичность. Перед проведением повторного анализа образца провести калибровку прибора.

11.5 Для получения общего результата необходимо измерить каждый образец по три раза и рассчитать средний отклик детектора.

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

11.6 Значения плотности, необходимые для вычислений, можно определить по D1070 или аналогичной методике при температуре, при которой проводилось испытание пробы (Примечание 8).

Примечание 8. Плотность проб известного состава можно определять другим методом, не снижающим точность и прецизионность измерений.

12. Расчеты

12.1 При использовании прибора с программой внутренней самокалибровки содержание серы в образце рассчитывают по следующей формуле:

$$\text{Сера, mg/kg} = \frac{G \times d}{s} \qquad (1)$$

где:

d = плотность стандартной смеси, g/mL,

s = плотность пробы, g/mL, и

G = содержание серы в испытательном образце, mg/kg.

12.2 Для анализаторов, откалиброванных по одной точке, коэффициент калибровки рассчитывают следующим образом (10.5.2.4):

$$K = \frac{Ac}{Mc \times Scg} \qquad (2)$$

или

$$K = \frac{Ac}{Vc \times Scv} \qquad (3)$$

где:

Ac = интегрированное показание детектора для калибровочного стандарта, в единицах счета, и

Mc = масса, mg, введенного калибровочного стандарта, измеренная или вычисленная по введенному объему и плотности.

$$Mc = V \times Dc \qquad (4)$$

где:

Dc = плотность калибровочного стандарта при температуре измерения, g/mL,

Vc = объем введенного калибровочного стандарта, µL,

Scg = содержание серы в калибровочном стандарте, mL/kg, и

Scv = содержание серы в калибровочном стандарте, mg/L.

12.2.1 Рассчитать среднее значение калибровочного коэффициента (K) и убедиться, что среднеквадратическое отклонение соответствует допустимым предельным значениям. Калибровочный коэффициент следует вычислять ежедневно.

12.2.2 Вычислить содержание серы S в пробе, mg/kg, по следующей формуле:

$$S = \frac{A}{M \times K \times Fg} \qquad (5)$$

или

$$S = \frac{A}{V \times K \times Fv} \qquad (6)$$

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
KUCHAYTIRISH
BOSHQARMASI

где:

K = калибровочный коэффициент, единицы счета на нанограмм серы,

M = масса введенного образца, измеренная или вычисленная по введенному объему и плотности, mg.

$$M = V \times D \quad (7)$$

где:

D = плотность раствора образца при температуре испытания, g/mL,

V = объем введенного раствора образца, µL,

A = интегрированное показание датчика для пробы, единицы счета,

Fg = гравиметрический коэффициент разбавления, масса образца/масса образца плюс масса растворителя, g/g, и

Fv = объемный коэффициент разбавления, масса образца/объем образца плюс объем растворителя, g/mL.

13. Оформление результатов

13.1 Для результатов испытаний, равных или более 10 mg/kg, в протоколе указывают содержание серы с точностью до 1 mg/kg. Для результатов испытаний менее 10 mg/kg в протоколе испытаний указывают содержание серы с точностью до 0,1 mg/kg. Необходимо также указать, что результаты были получены согласно стандартному методу D6667.

14. Контроль качества

14.1 После каждой калибровки и не реже одного раза в день при использовании после калибровки (см. п. 11.5) необходимо проверять рабочие характеристики прибора или метода испытаний путем анализа образцов контроля качества (см. п. 6.5).

14.1.1 Когда испытательная лаборатория уже имеет оформленные протоколы контроля/обеспечения качества, то они могут использоваться для подтверждения надежности результатов испытания.

14.1.2 При отсутствии протокола контроля/обеспечения качества можно использовать приложение X1 в качестве системы контроля/обеспечения качества.

15. Прецизионность и систематическая погрешность

15.1 Прецизионность и систематическая погрешность установлены по результатам двух межлабораторных исследований.[2,3]

15.2 Повторяемость — Расхождение результатов двух испытаний, полученных одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянных рабочих условиях на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода может превышать указанные ниже значения только в 1 случае из 20, где X = среднеарифметическое значение результатов двух испытаний. Для газообразных углеводородов с содержанием серы в диапазоне от 1 mg/kg до 100 mg/kg:

$$r = 0{,}1152(X) \quad (8)$$

Для СНГ с содержанием серы в диапазоне от 1 mg/kg до 196 mg/kg:

$$r = 0{,}2707\text{-}X^{0,7} \quad (9)$$

15.3 Воспроизводимость — Расхождение результатов двух единичных и независимых испытаний, полученных разными операторами, работающими в разных лабораториях, на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода может превышать указанные ниже значения только в 1 случае из 20, где X = среднеарифметическое значение результатов двух испытаний. Для газообразных углеводородов с содержанием серы в диапазоне от 1 mg/kg до 100 mg/kg:

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

$$R = 0{,}3130(X) \qquad (10)$$

Для СНГ с содержанием серы в диапазоне от 1 mg/kg до 196 mg/kg:

$$R = 2{,}3205\text{-}X^{0,7} \qquad (11)$$

15.4 Систематическая погрешность — Систематическая погрешность для данного метода было изучено во время межлабораторного исследования сертифицированных калибровочных стандартов и материалов образцов, приготовленных гравиметрически; результаты данного изучения были опубликованы в 2000 г. в виде исследовательского отчета.[2] В отчете указано, что полученные результаты находятся в пределах повторяемости настоящего метода испытаний.

15.5 Примеры вышеуказанных оценок прецизионности для выбранных абсолютных значений X приведены в таблице 4.

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

ПРИЛОЖЕНИЯ

(Необязательная информация)

X1. МОНИТОРИНГ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА

X1.1 Необходимо подтвердить рабочие характеристики прибора или методики испытания путем анализа пробы контроля качества.

X1.2 Перед проведением мониторинга процесса измерений пользователю данного метода испытаний необходимо определить среднеарифметическое значение и контрольные пределы пробы контроля качества. См. методику D6299 и MNL7.[7]

X1.3 Зарегистрировать результаты испытаний пробы контроля качества и провести их анализ, используя контрольные карты или другие статистически эквивалентные методы для определения статуса статистического контроля всей процедуры испытаний. См. методику D6299 и MNL7.[7] Исследовать причины наличия данных, выходящих за пределы контроля.

Результаты данного исследования могут, но не обязательно, привести к повторной калибровке прибора.

Примечание X1.1 — При отсутствии установленных требований в методе испытаний частоту проведения контроля качества можно определить согласно п. X1.4 .

X1.4 Периодичность контроля качества зависит от критичности определяемых параметров качества, стабильности процесса испытания и требований заказчика. Как правило, анализ пробы контроля качества проводят каждый день при испытании обычных проб. Частоту проведения контроля качества следует увеличить, если ежедневно испытывают большое количество обычных проб. Однако если при испытаниях получают статистически приемлемые результаты, частоту анализа проб контроля качества можно снизить. Прецизионность испытания проб контроля качества необходимо периодически проверять по методу ASTM для обеспечения надлежащего качества полученных данных. См. методику D6299 и MNL7.[7]

X1.5 Рекомендуется, чтобы тип пробы контроля качества, подвергающейся регулярным испытаниям, был представительным для обычного анализируемого материала. Следует иметь достаточный запас однородного и устойчивого при хранении материала для приготовления проб контроля качества в течение предполагаемого периода использования.

X1.6 Указания по контролю качества и использованию контрольных карт даны в методике D6299 и MNL7[7].

X2. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ЭКСПЛУАТАЦИИ И ВОПРОСАМ БЕЗОПАСНОСТИ

X2.1 Перед вводом пробы необходимо полностью стабилизировать аппарат и подготовить его к анализу согласно указаниям производителя.

X2.2 Краны в системе ввода пробы обычно остаются в положении ввода, за исключением периода проведения анализа.

X2.3 После заполнения крана-дозатора и его приведения в равновесное состояние выполнить ввод пробы, быстро и полностью повернув кран-дозатор в положение ввода.

X2.4 Кран-дозатор оставляют в положении ввода до завершения анализа (прибор возвращается к нулевой линии и интегрирование заканчивается).

X2.5 Время, необходимое для получения отклика детектора, зависит от типа используемой трубки для сжигания, газа-носителя, объема пробы и/или содержания серы. Обычно требуется от 20 s до 1 min (см. рис. X2.1).

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
METROLOGIYA MARKAZI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

[7] MNL 7, *Manual on Presentation of Data Control Chart Analysis* (Руководство по выполнению анализа контрольных карт данных), 6-е издание, раздел 3, ASTM International.

X2.6 Потоки газа-носителя в системе ввода пробы можно использовать для управления процессами горения пробы и характеристиками обнаружения. Однако высокая скорость потока газа-носителя (выше 30 mL/min) может привести к неполному сгоранию пробы (сажеобразованию).

X2.7 Необходимо позволить сигналу вернуться к нулевой линии перед вводом следующей пробы.

X2.8 Баллоны со сжиженным нефтяным газом должны находиться под достаточным давлением (как правило, выше 200 psig), чтобы при подаче пробы в систему ввода проб в трубках и смотровом стекле не образовывались пузырьки воздуха.

X2.9 Необходимо использовать стандартные условия потока газа для анализатора. См. раздел 9 метода испытаний.

X2.10 Перед вводом пробы настоятельно рекомендуется использовать фильтрующее устройство. Это позволит продлить срок службы крана-дозатора и предотвратить засорение подводящей линии (трубок).

X2.11 Точность испытаний проб с низким содержанием серы можно повысить, используя сплавы, не содержащие железа или с его низким содержанием, и/или материалы с инертным покрытием.

X2.12 Использование ленточного самописца или программного обеспечения с отображением пиков на дисплее обеспечивает возможность настройки и нормальной эксплуатации системы ввода пробы.

X2.13 Качественные результаты получают, если калибровочные материалы совпадают с матрицей анализируемых проб. Введение растворителей (при комнатной температуре) в качестве калибровочных стандартов или проб недопустимо и может вызвать очень сильное закоксовывание деталей аппарата, что приведет к недостоверным результатам анализа.

X3. ВОПРОСЫ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

X3.1 Следует регулярно проверять линии ввода пробы и фитинги, используемые для соединения контейнера с системой ввода пробы, на наличие утечек признаков потери прочности, вызванных частым изгибом, старением или использованием.

X3.2 Необходимо регулярно проверять герметичность и функционирование быстроразъемных фитингов и прочих устройств для перевода пробы и отвода газов.

X3.3 Газообразные отходы отводят из системы ввода пробы таким образом, чтобы они не контактировали с испытательным оборудованием и потенциальными источниками воспламенения.

X3.4 Давление, используемое в баллонах проб и обеспечивающее перевод пробы, как правило, не превышает 750 psig. Не следует превышать общее номинальное давление (900 psig) в системе ввода проб или пропускную способность используемого устройства перевода пробы.

X3.5 Следует использовать слабую или среднюю скорость продувки при заполнении пробоотборной петли на этапе загрузки пробы.

X3.6 После заполнения пробоотборной петли пробой необходимо, чтобы давление в петле и системе отвода газов стабилизировалось. Использование защищенного устройства для контроля пузырьков газа, выводящего их из зоны источников воспламенения, может служить в качестве визуального подтверждения и средства для ввода проб постоянного объема.

X3.7 По завершении отбора пробы рекомендуется провести контролируемое удаление газов или сброс давления в линии передачи пробы.

X3.8 После завершения анализа, когда краны-дозаторы находятся в положении ввода, можно удалить остатки пробы с помощью подачи инертного газа в систему ввода пробы.

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

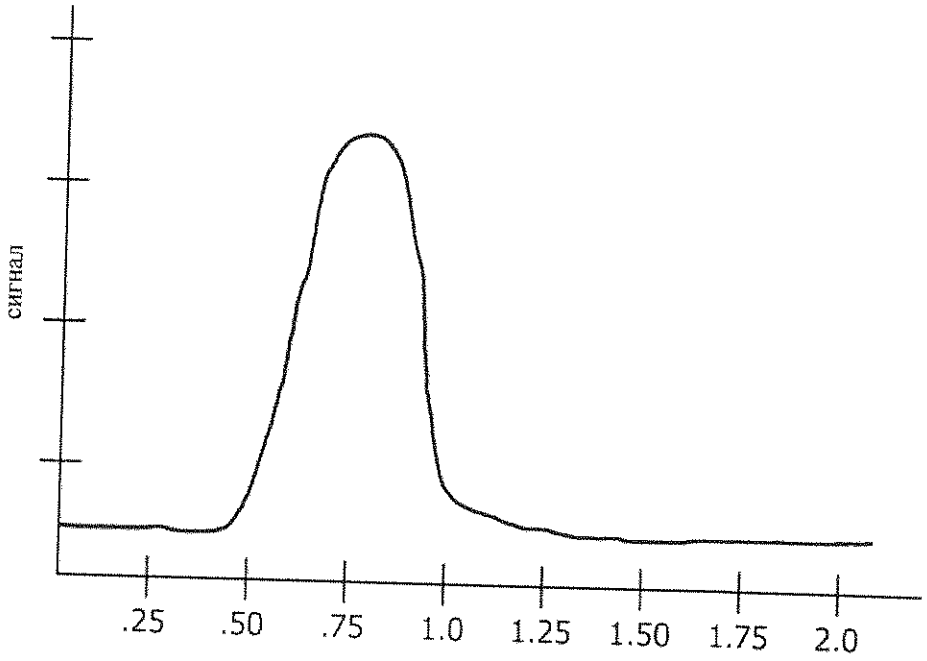


РИС. X2.1 Типовой профиль ввода пробы

СВОДНЫЕ ДАННЫЕ ПО ИЗМЕНЕНИЯМ

Подкомитет D02 определил ряд изменений в данном стандарте со времени последнего выпуска (D6667 - 10), который может повлиять на использование данного стандарта (утверждено 1 октября 2014 г.).

(1) Обновлен подпункт 1.1.

(2) Добавлена сноска 3; нумерация последующих сносок изменена

(3) Обновлен раздел 15 "Прецизионность и систематическая погрешность", чтобы отразить данные из второго межлабораторного исследования.

(4) Удалена сноска, бывшая под № 6.

(5) Обновлены таблица 3 и таблица 4.

(6) Обновлен п. X2.11.

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

ASTM International не имеет отношения к действию патентных прав, заявляемых в связи с какими-либо объектами, упоминаемыми в настоящем стандарте. Пользователям данного стандарта специально сообщается, что они сами несут ответственность за определение юридической силы любых таких патентных прав, и за риск нарушения этих прав.

Настоящий стандарт может быть изменен в любое время ответственным техническим комитетом и подлежит пересмотру один раз в пять лет; при отсутствии изменений стандарт должен быть переутвержден или отозван. Вы можете направить свои замечания относительно изменения стандарта или ввода дополнительных стандартов на адрес штабквартиры ASTM International. Ваши замечания будут внимательно рассмотрены на собрании исполнительного технического комитета, в котором Вы можете принять участие. Если Вы считаете, что Ваши замечания не были рассмотрены должным образом, Вам следует сообщить об этом в Комитет ASTM по стандартам по указанному ниже адресу.

Авторское право на данный стандарт принадлежит международной организации ASTM International, находящейся по адресу: 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, США. Отдельные печатные экземпляры (одну или несколько копий) этого стандарта можно получить, обратившись в ASTM по вышеуказанному адресу или по номеру 610-832-9585 (телефон), 610-832-9555 (факс) или по электронной почте: service@astm.org; а также на веб-сайте ASTM (www.astm.org). Разрешение на получение права на фотокопирование настоящего стандарта также можно получить в Copyright Clearance Center, 222 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, Тел.: (978) 646-2600; http://www.copyright.com/

O'z DSt STANDART AGENTLIGI STANDARTLASHTIRISH VA DAVLAT NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH BOSHQARMASI

Ключевые слова: анализ; бутан; флуоресценция; газы; углеводород; изобутан; сжиженный нефтяной; СНГ; сжиженный; нефть; пропан; сера; ультрафиолет

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

РАЗРАБОТАНО:

ООО «Triple Point Engineering»

Директор

Ш.А.Юлдашова

_____ 2017 г.

СОГЛАСОВАНО:

НИИСМС

Заместитель директора по НИР

Ж.Ю.Каттаходжаев

_____ 2017 г.