O'z DSt 3276:2017

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИНИНГ ДАВЛАТ СТАНДАРТИ

Табиий газ ва газсимон ёқилғида газ хроматографияси ва хемилюминесценция усули билан таркибида олтингугурт бўлган бирикмаларни аниқлашнинг стандарт усули

Расмий нашр

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАНА

Стандартный метод определения серосодержащих соединений в природном газе и газообразном топливе методом газовой хроматографии и хемилюминесценции

Издание официальное

Узбекское агентство стандартизации, метрологии и сертификации

Ташкент

Введение

Настоящий стандарт выпущен под установленным обозначением D5504; 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 согласования.

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАБИИЙ ГАЗ ВА ГАЗСИМОН ЁҚИЛҒИДА ГАЗ ХРОМАТОГРАФИЯСИ ВА ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ УСУЛИ БИЛАН ТАРКИБИДА ОЛТИНГУГУРТ БЎЛГАН БИРИКМАЛАРНИ АНИҚЛАШНИНГ СТАНДАРТ УСУЛИ

СТАНДАРТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИРОДНОМ ГАЗЕ И ГАЗООБРАЗНОМ ТОПЛИВЕ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

STANDARD TEST METHOD FOR DETERMINATION OF SULFUR COMPOUNDS IN NATURAL GAS AND GASEOUS FUELS BY GAS CHROMATOGRAPHY AND CHEMILUMINESCENCE

Дата введения 18.12.2017

1. Область применения

1.1 Настоящий метод испытаний предназначен для определения удельных летучих серосодержащих соединений в газообразном топливе с высоким содержанием метана, например, в природном газе. Метод успешно применялся для других типов газообразных проб, в том числе воздуха, биогаза, генерируемого метантенком, свалочного газа, и топливного газа с НПЗ. Диапазон обнаружения серосодержащих соединений, обозначенных как пикограмма серы, составляет от десяти (10) до одного миллиона (1 000 000). На основании анализа 1 cm^3 пробы, это равнозначно от 0,01 до 1 000 mg/m^3

1.2 Диапазон данного метода испытаний можно расширить до более высокой концентрации посредством разбавления или выбора пробоотборной петли меньшего размера.

Примечание 1— Разбавление снижает прецизионность метода.

1.3 Настоящий метод испытаний не определяет все соединения серы в пробе. Определяются только соединения, которые элюируются в выбранной колонке при заданных хроматографических условиях. В рамках (1.1) настоящего метода испытаний отклик детектора на серу эквимолярен для всех серосодержащих соединений.. Таким образом, неидентифицированные соединения определяются с такой же прецизионностью, что и идентифицированные вещества. Содержание общей серы определяется по общему количеству отдельно подсчитанных компонентов.

1.4 Величины, указанные в единицах системы СИ, считаются стандартными. Значения, указанные в дюйм-футах, представлены только для сведения.

1.5 Данный стандарт не претендует на полноту описания всех мер безопасности, если таковые имеются, связанных с его использованием.

---

[1]Настоящий метод находится в ведении Комитета ASTM D03 по газообразному топливу и находится в непосредственной ответственности Подкомитета D03.05 по Определению особых компонентов газообразного топлива.

Текущее издание одобрено 1 июня 2012. Опубликовано в ноябре 2012 года. Первоначальная редакция утверждена в 1994 году. Предыдущее издание утверждено в 2008 году за номером D5504-08DOI: 10.1520/D5504-12.

6348
15 12 19

Издание официальное

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.

2. Нормативные ссылки

2.1 Стандарты ASTM:[2]

D1072 Метод определения содержания общей серы в топливных газах посредством сжигания и титрованием хлористого бария

D1945 Метод анализа природного газа методом газовой хроматографии

D3609 Методика калибровки посредством капиллярных трубок

D4468 Метод определения содержания общей серы в газообразном топливе посредством гидрогенолиза и ротаметрической хроматографии

E177 методика использования терминов "прецизионность" и "систематическая погрешность" в методах испытаний ASTM

E594 Методика испытания пламенно-ионизационного детектора, используемого в газовой или сверхкритической флюидной хроматографии

E691 методика проведения межлабораторных исследований по определению прецизионности метода испытаний.

3. Сущность метода

3.1 Анализ серосодержащих соединений является сложным процессом вследствие химической активности данных веществ. Сложность заключается в отборе проб и проведении анализа. В идеальном случае анализ проводится на площадке, чтобы исключить ухудшение характеристик пробы в качестве фактора, влияющего на анализ. Отбор проб проводится с использованием химически неактивных контейнеров, таких как сосуды с футеровкой Silcosteel[3] , пакеты Tedlar[4] с полипропиленовой арматурой или аналогичных. Пакеты для отбора проб Tedlar[4] необходимо держать вдали от источников света и тепла. Для обеспечения достоверных результатов лабораторное оборудование должно быть неактивным или пассивированным.

3.2 Проба 1 cm^3 (ml) вводится в газовый хроматограф, где элюируется через широкую открытую полую разделительную колонку, покрытую толстой пленкой жидкофазного полиметилсилоксана, или другую колонку и разделяется на отдельные составляющие.

---

[2]Уточнить ссылки на стандарты ASTM можно на сайте ASTM, www.astm.org или в службе поддержки клиентов ASTM по адресу service@astm.org. Том Ежегодного сборника стандартов ASTM указан на странице сводного перечня документации на сайте ASTM.

[3] Silcosteel является торговой маркой Restek Corporation, 110 Benner Circle Bellefonte, PA, 16823.

[4] Tedlar является торговой маркой DuPont.

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

3.3 Хемилюминесцентное обнаружение серы— после того, как серосодержащие соединения элюируются из газохроматографической колонки, они обрабатываются в пламенно-ионизационном детекторе (FID) или нагретой зоне горения. Продукты собираются и переносятся на хемилюминесцентный детектор на серу (SCD). Данный метод обеспечивает чувствительный, селективный, линейный отклик на летучие серосодержащие соединения и может использоваться при сборе данных по углеводородам и сорбированному газу с пламенно-ионизационного детектора .

3.3.1 Детекторы, расположенные последовательно с хемилюминесцентным детектором на серу —хемилюминесцентные детекторы на серу часто могут использоваться последовательно с другими детекторами сорбированного газа и углеводорода. Однако контролирующие органы могут запросить информацию о совместимости детекторов и потребовать подтверждения эквивалентности между хемилюминесцентным детектором на серу в системе с несколькими детекторами и хемилюминесцентным детектором на серу, работающим с использованием пламенно-ионизационного детектора или зоны горения. Пользователь может ознакомиться с общей процедурой эквивалентности в USEPA метод 301.

3.3.2 Альтернативные детекторы — данный метод предназначен для хемилюминесцентного детектора на серу, но могут использоваться и другие детекторы на серу, при условии, что они обладают достаточной чувствительностью, реагируют на все элюированные серосодержащие соединения, не подвергаются интерференции и соответствуют критериям обеспечения качества. Контролирующие органы могут потребовать подтверждения эквивалентности альтернативной системы обнаружения хемилюминесцентному детектору на серу.

4. Значение и применение

4.1 Многие источники природных и углеводородных газов содержат серосодержащие соединения, являющиеся пахучими, едкими и ядовитыми для катализатора, используемого в обработке газообразного топлива.

4.2 В целях безопасности к природному газу и газам низкого давления добавляется небольшое количество одоранта серы. Некоторые одоранты нестабильны и участвуют в реакции с образованием соединений с меньшим порогом запаха. Количественный анализ одорированных газов подтверждает, что оборудование для ввода одоранта работает согласно спецификации.

4.3 Несмотря на то, что данный метод не предназначен для применения в газах за исключением природного газа и соответствующего топлива, он успешно применялся к топливному газу, включая газ НПЗ, свалочный газ, газ когенерационных установок и биогаз, генерируемый метантенком. Как правило, газ НПЗ, свалочный газ, биогаз, генерируемый метантенком и другие соответствующие топливные газы содержат летучие серосодержащие соединения, подлежащие федеральному, государственному или местному контролю. В некоторых случаях поставщикам природного газа продается метановая фракция данных топливных газов. Вследствие этого, и для контролирующих органов и для производственных и распределите-

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI STANDARTLASHTIRISH VA DAVLAT NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH BOSHQARMASI

тельных сооружений может потребоваться точное определение содержания серы для соответствия требованиям нормативных документов, технологическим требованиям или требованиям к распределению. Топливные газы также используются для выработки энергии или для преобразования в новую продукцию при помощи катализаторов, забитых избытком серы в сырьевом газе. В целях снижения расходов на катализатор, для промышленности часто требуется проведение измерений содержания серы в топливном газе.

4.4 Аналитические методы — газовая хроматография (GC) обычно используется для определения сорбированного газа и органического состава природного газа (Метод испытаний D1945). Другие стандартные методы ASTM в отношении анализа содержания серы в топливных газа включают в себя Методы испытаний D1072 и D4468 для определения содержания общей серы и Методы D4010 и D4884 для определения содержания сероводорода.

5. Приборы

5.1 Хроматограф — может использоваться любой газовый хроматограф стандартного производства с аппаратным обеспечением, необходимым для взаимодействия с хемилюминесцентным детектором, и содержащий все характеристики, необходимые для использования по назначению. В течение всего анализа хроматографические параметры должны обеспечить повторяемость времени удерживания равную 0,05 min (3 s).

5.1.1 Система ввода проб — используется система ввода проб, работающая непрерывно при максимальной температуре колонки. Для капиллярных колонок или при обнаружении посторонних веществ может использоваться система ввода с делением потока/без деления потока, работающая без разделения потока и управления делением от 10:1 до 50:1. Для многих применений требуется автоматизированный кран-дозатор газа. Система ввода должна быть кондиционирована или изготовлена из инертных материалов и часто проверяться на совместимость с остаточным количеством химически активных серосодержащих соединений.

5.1.2 Газ-носитель и управление газом для детектора — постоянное регулирование потока газа-носителя и газа для детектора является крайне важным для оптимальной аналитической работы. Контроль лучше всего осуществлять посредством регуляторов давления и ограничителей потока. Расход газа измеряется соответствующими средствами и регулируется. Может использоваться контроллер массового расхода, поддерживающий постоянный расход газа с точностью ± 1 % при скорости потока, необходимой для оптимальной работы.

5.1.3 Детектор — серосодержащие соединения обрабатываются посредством пламенно-ионизационного детектора (FID), нагретой камеры горения или аналогичного прибора. Продукты собираются и направляются на хемилюминесцентный детектор на серу (SCD).

5.1.3.1 Пламенно-ионизационный детектор (FID) — при работе по технической документации предприятий-изготовителей детектор должен соответствовать или превышать значения, указанные в таблице 1 методики E594. Детектор должен

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

работать при максимальной температуре колонки. В течение всего анализа температура пути потока от системы ввода через колонку к пламенно-ионизационному детектору (FID) должна оставаться такой же, как и температура колонки или выше. В пламенно-ионизационном детекторе (FID) должна быть предусмотрена возможность вставить пробоотборник хемилюминесцентного детектора на серу (SCD) в пламя, не снижая способность пламенно-ионизационного детектора (FID) обнаруживать углеводороды. Скорость потока воздуха и водорода или кислорода и водорода должны быть оптимизированы для получения пламени, обогащенного водородом или зоны горения, в которой можно сжигать углеводороды. Это необходимо для снижения матричного эффекта. Когда требуется одновременное обнаружение углеводородов, пламенно-ионизационный детектор и нагреваемая зона горения могут использоваться последовательно. При проведении одновременного обнаружения сернистых газов и углеводородов необходим нулевой воздух.

5.1.3.2 SCD-хемилюминесцентный детектор на серу должен соответствовать или превышать указанные характеристики: (1) линейность более 10^5, (2) чувствительность менее 5 pg серы/s, (3) селективность на серосодержащие соединения перед углеводородами более 10^6, (4) отсутствие гашения отклика на серосодержащие соединения, и (5) отсутствие помех от соэлюирующих соединений в объеме пробы, используемой в газовом хроматографе.

5.1.3.3 Нагретая зона горения — серосодержащие соединения, элюированные из хроматографической колонки, обрабатываются в нагретой зоне горения, обогащенной водородом, или в конце колонки ставится пламенно-ионизационный детектор.

Продукты переносятся при сниженном давлении в реакционную камеру хемилюминесцентного детектора. Избыток озона в камере вступает в реакцию с продуктами горения серы для выделения синего (480 nm) и ультрафиолетового света (260 nm).

5.1.3.4 Работа хемилюминесцентного детектора на серу основана на хемилюминесценции (световое излучение), получаемой в результате реакции озона с неидентифицированными соединениями серы в зоне горения, пламенно-ионизационным детектором или соответствующим устройством. Хемилюминесцентные соединения серы являются предметом постоянных исследований. В приложении описано две модели хемилюминесцентной реакции. Продукт(ы) горения серы и избыток озона втягиваются в реакционную ячейку низкого давления (<20 Torr). Озон вступает в реакцию для получения синего света (480 nm), кислорода и других продуктов. Фотоэлектронный умножитель, чувствительный к синему свету, выявляет излучаемый свет и затем усиливает его для отображения или вывода в систему сбора данных.

5.2 Колонка - для определения серосодержащих соединений могут использоваться разные колонки. Обычно используется открытая капиллярная колонка из плавленого кварца длиной 60 m с внутренним диаметром 0,54 mm, покрытая пленкой метилсиликона толщиной 5 μm. Выбранная колонка должна обеспечивать характеристики удержания и разрешения, как указано в Таблице 2 и показано на

O'ZBEKISTON STANDARTLASHTIRISH VA MUVOFIQLASHTIRISH AGENTLIGI DAVLAT NAZORATINI BOSHQARMASI

Рис. 1. Колонка должна быть инертна по отношению к серосодержащим соединениям. Колонка должна иметь жидкую фазу, нелетучую при высоких температурах, чтобы при работе не обнаруживалась потеря отклика хемилюминесцентного детектора на серу во время работы колонки при 200 °C.

5.3 Сбор данных:

5.3.1 Самописец — может использоваться самопишущий потенциометр с диапазоном от 0 до 1 mV или аналогичный, с возможностью отклика полной шкалы 2 s. или менее.

5.3.2 Интегратор — может использоваться электронное интегрирующее устройство или компьютер. Для одновременного получения сигналов пламенно-ионизационного

детектора и хемилюминесцентного детектора на серу необходимо использовать двухканальную систему. Устройство и программное обеспечение должно обладать следующими возможностями:

5.3.2.1 Графическое представление хроматограммы.

5.3.2.2 Цифровое отображение областей хроматографического пика.

5.3.2.3 Идентификация пиков по времени удерживания и/или относительному времени удерживания.

5.3.2.4 Расчет и использование коэффициентов отклика.

5.3.2.5 Расчет внешних стандартов и представление данных.

6. Реактивы и материалы

Примечание 2. Предупреждение: Серосодержащие соединения, находящиеся в проницаемых трубках или баллонах со сжатым газом, могут быть легковоспламеняющимися и вредными или смертельными при вдыхании или проглатывании. Проницаемые трубки и эталоны сжатого газа должны обрабатываться только в хорошо вентилируемых помещениях вдали от источников искр и открытого огня. Ненадлежащее обращение с баллонами сжатого газа, содержащими воздух, азот или гелий может привести к взрыву. Быстрый выброс азота или гелия может привести к удушению. Сжатый воздух поддерживает горение.

6.1 Эталоны серы - для количественного определения содержания серы требуются точные эталоны серы. Эталоны сжатого газа и проницаемости должны быть стабильными, с высокой степенью чистоты и максимально доступной точностью.

6.1.1 Проницаемые устройства — эталоны серы могут состоять из проницаемых трубок, по одной для каждого выбранного соединения серы, гравиметрически откалиброванных и сертифицированных при подходящей рабочей температуре. При постоянной температуре, калибровочные газы, охватывающие большой диапазон концентрации, могут вырабатываться путем изменения и точного измерения скорости потока газа-разбавителя, проходящего через трубки.

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

ТАБЛИЦА 1 Пример времени удерживания с использованием капиллярной колонки 4 µm (30 m x 0,32 mm)

Условия как в Таблице 2

Соединение	Среднее время удерживания, мин.	Соединение	Среднее время удерживания, мин.
Метан	1,458	?S	16,363
Этан	1,730	N- октан	16,423
Этилен	1,733	?S	16,425
Сероводород	2,053	?S	16,592
Пропилен	2,550	?S	16,692
Карбонилсульфид	2,586	?-этилтиофен	16,983
Пропан	2,679	?S	17,183
Диоксид серы	2,815	?S	17,319
и-Бутан	4,422	?S	17,631
Бутен-1	5,263	?S	17,754
н-Бутан	5,578q	*m*/*p*-Ксилол	17,788
Метилмеркаптан	5,804	?S	17,913
т-Бутен-2	5,938	?S	18,063
2,2-DMO3	6,009	?S	18,139
с-Бутен-2	6,409	о-Ксилол	18,279
3-Ме-Бутен-1	7,463	*n*-Нет	18,448
/-Пентан	8,035	?S	18,450
Пентен-1	8,500	?S	18,567
Этантиол	8,583	?S	18,642
2-Ме-Бутен-1	8,717	Диэтилдисульфид	18,767
N- Пентан	8,860	?S	18,911
Изопрен	8,983	?S	19,008
m-Пентен-2	9,096	?S	19,125
Диметилсульфид	9,117	?S	19,292
о-Пентен-2	9,321	?S	19,979
2-Ме-Бутен-2	9,463	2,2,4-TriMeBz	20,227
Сероуглерод	9,617	N- декан	20,308
2,2-DMO4	9,898	?S	20,550
и-Пропантиол	10,222	?S	21,396
Циклопентен	10,392	?S	21,733
3-Ме- Пентадиен	10,525	?S	21,808
CP/2,3-DMO4	10,733	н- Ундекан	22,033
2-MO5	10,883	?S	22,208
3-MO5	11,269	?S	23,046
t-Бутилмеркаптан	11,278	?S	22,417
-1 - гексен	11,392	N- додекан	23,631
п-Пропантиол	11,625	Бензотиофен	23,717
н- Гексан	11,720	н-Тридекан	25,134
Метилэтилсульфид	11,779	Метилбензотиофен	25,225
MeCyC5	12,457	Метилбензотиофен	25,328
Бензол	13,154	Метилбензотиофен	25,433
с-Бутантиол	13,154	Метилбензотиофен	25,550

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

ТАБЛИЦА 2 Типовые газохроматографические рабочие параметры

Инжектор, пробоотборная петля газа:	150°C	0,5 cm^3
Инжектор, без разделения потока:	150°C	100 % пробы попадает в колонку
Пламенно-ионизационный детектор (FID)		
	250°C	
	H2:	200 cm^3/ min
	Воздух :	400 cm^3/ min
	Подпиточный газ (He):	20 cm^3/ min
или нагретая зона горения (HCZ):	800°C	
	H2:	100 cm^3/ cm^3
	Воздух :	40 cm^3/ min

Хемилюминесцентный детектор на серу (SCD): выход 0-1 В, давление ячейки 6,0 торр

Программа колонки: 1,5 min при 30°C

15,0° min до 200°C

удерживается при 200°C согласно требованиям

Газ-носитель (гелий): настроен на время удерживания метана 1,0 min

Носитель11 cm^3/ min

Данные калибровочные газы используются для калибровки системы газового хроматографа/хемилюминесцентного детектора на серу.

6.1.1.1 Контроль температуры проницаемой системы— Проницаемые устройства поддерживаются при температуре калибровки в пределах 0,1°C.

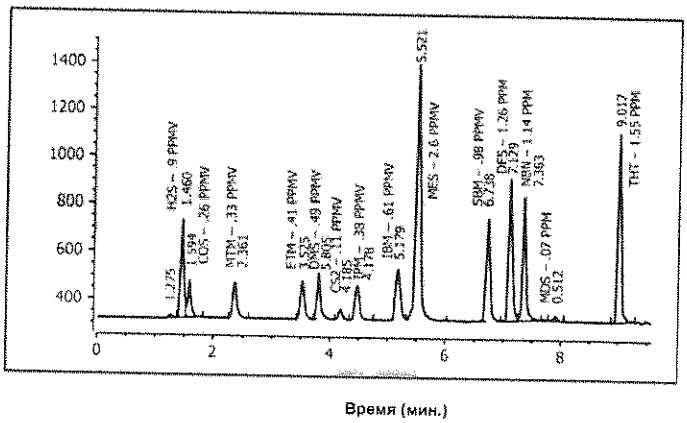


РИС. 1 Эталон: Процедура анализа проницаемой трубки

6.1.1.2 Регулирование потока проницаемой системы — система регулирования потока проницаемости измеряет расход газа-разбавителя через проницаемые трубки в пределах ± 2 процентов.

6.1.1.3 Проницаемые трубки проверяются и взвешиваются с точностью до 0,01 мг минимум один раз в месяц посредством весов, откалиброванных по NIST класс "S" или аналогичных. Концентрация аналита рассчитывается по показателю потери веса и расходу газа-разбавителя согласно методике D3609. Данные устройства отбраковываются, когда состав жидкости снижается до значения менее деся-

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

ти (10) процентов от исходного объема или когда поверхность проникновения обесцвечена или нарушена иным образом.

6.2 Эталон сжатого газа — можно использовать как эталоны смешанной газообразной серы в исходном газе азота, гелия или метана . При использовании эталонов сжатого газа следует проявлять осторожность, так как они могут вносить погрешности вследствие отсутствия единообразия при изготовлении или нестабильности их хранения и использования. Протокол эталонов сжатого газа, содержащийся в приложении, может использоваться для обеспечения единообразия изготовления эталонов сжатого газа и обеспечения прослеживаемости в эталонных материалах NIST или NMi.

6.2.1 Регуляторы эталона сжатого газа должны подходить для подачи сернистых газов, а установленная арматура должна быть пассивирована или инертна по отношению к сернистым газам.

6.2.2 Для включения в эталон сжатого газа рекомендуется использовать следующие серосодержащие соединения.

Сероводород (H_2S)

Карбонилсульфид (COS)

Метилмеркаптан (CH3SH)

6.2.3 В эталон сжатого газа также могут быть включены следующие вещества.

Этилмеркаптан (CH_3CH_2SH)

1-Пропантиол ($CH_3CH_2CH_2SH$)

2-Пропантиол ($CH_3CHSHCH_3$)

Диметилсульфид (CH_3SCH_3)

6.2.4 Указанные далее соединения не рекомендуется включать в эталоны смешанных компонентов вследствие того, что они могут способствовать деградации.

Сероуглерод (CS_2)

Диметилдисульфид (CH_3SSCH_3)

Другие дисульфиды

6.2.5 Для обеспечения точности все многокомпонентные эталоны сжатого газа должны пройти повторную сертификацию в соответствии с рекомендациями изготовителя или по мере необходимости.

6.2.6 Для анализа сложных проб, таких как топливо НПЗ и соответствующие топливные газы, система хемилюминесцентного детектора на серу должна быть способна элюировать обычные высокомолекулярные летучие соединения серы, включая Ди-н-пропил сульфид (Пропилсульфид). Эталон времени удерживания для подтверждения данной способности может быть получен из соединения (марка ACS) при примерной концентрации 160 млн$^{-1}$ (об.) посредством добавления 1 µl аликвоты жидкости в пакет Tedlar 10 L, заполненный азотом или гелием UHP.

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

6.2.7 Газ-носитель — гелий или азот с высокой степенью чистоты. Рекомендуется использовать молекулярные сита или других подходящие средства для удаления воды, кислорода и углеводородов. Давление газа должно быть достаточным для обеспечения постоянной скорости потока носителя (см. 5.1.2).

6.2.8 Водород — в качестве топлива для пламенно-ионизационного детектора, нагретой камеры горения или аналогичного устройства требуется водород с высокой степенью чистоты.

6.2.9 Воздух — для пламенно-ионизационного детектора, нагретой камеры горения или аналогичного устройства требуется воздух с высокой степенью чистоты в качестве окислителя.

6.2.10 Кислород — для максимальной чувствительности детектора может использоваться газ высокой чистоты для подачи кислорода к генератору озона хемилюминесцентного детектора на серу.

7. Подготовка оборудования

7.1 Хроматограф — вводится в эксплуатацию в соответствии с инструкциями изготовителя. Для определения состава и количественного анализа сернистого газа могут быть использованы разные рабочие условия. Типичными минимальными критериями эффективности для хроматографических параметров являются:

7.1.1 Параметры должны разделять все летучие серосодержащие соединения, необходимые для калибровки.

7.1.2 Хроматографические параметры должны элюировать все исследуемые соединения серы.

7.1.3 Система ввода должна без потерь или поглощения передавать все исследуемые серосодержащие соединения в колонку газового хроматографа без возникновения реакции между соединениями серы или чрезмерной полноты элюирования между пробами.

7.1.4 Для выполнения вышеуказанных критериев используются рабочие условия, представленные в Таблице 1. В Таблице 1 приведен список времени удерживания выбранных серосодержащих соединений, полученных с использованием параметров из Таблицы 2. На Рис. 2 и 3 показан типовой анализ эталонной смеси и природного газа.

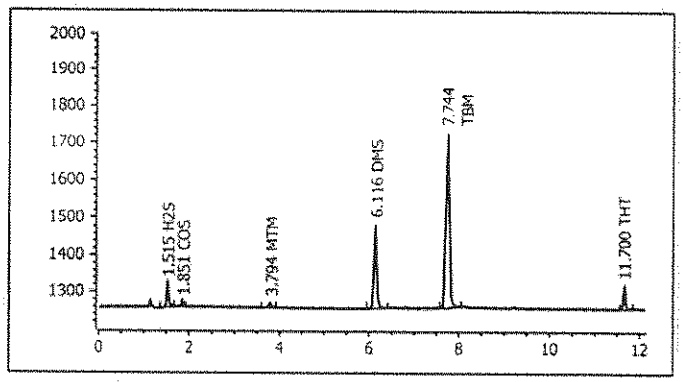


Рис. 2 Анализ природного газа - Серосодержащие соединения

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

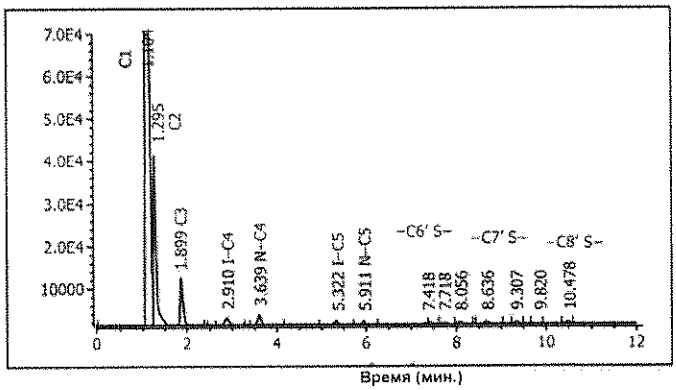


Рис. 3 Анализ природного газа - Углеводородные соединения

7.2 Хемилюминесцентный детектор на серу — вводится в эксплуатацию в соответствии с инструкциями изготовителя. Пламенно-ионизационный детектор, нагретая зона горения и настройка интерфейса пламенно-ионизационный детектор/нагретая зона горения применяются для проведения анализа сернистых газов в газообразных пробах. Для каждой настройки интерфейса, оптимизация соотношения окислитель/топливо является решающей для обеспечения полного сгорания углеводородных компонентов в пробе. Зона горения или сжигания, слишком насыщенная водородом, приведет к неполному сгоранию и создаст пик метана перед элюированием H_2S (Рис. 4). При изменении размера пробы иногда возникают помехи матрицы. Помехи матрицы также указываются при степени извлечения менее 90 % или более 110 % для проб, обогащенных калибровочным газом или проб, разбавленных воздухом. При указании помехи матрицы, пробы могут анализироваться посредством разбавления или других мер по смягчению, если проба с внутренним образцом, выполненная с использованием процедуры смягчения, приводит к степени извлечения в пределах 10 % от теоретических результатов. Далее описаны рабочие параметры, характерные для используемой настройки интерфейса.

7.2.1 Интерфейс пламенно-ионизационного детектора — вводится в эксплуатацию в соответствии с инструкциями изготовителя хемилюминесцентного детектора на серу. Для данного интерфейса расположение зонда является важным для оптимальной чувствительности и воспроизводимости. Отклик, который остается неизменным или снижается при увеличении размера пробы, указывает на сомнительную эффективность интерфейса (Рис. 5 и 6).

7.2.2 Беспламенный интерфейс или другая нагретая зона горения — вводится в эксплуатацию в соответствии с инструкциями изготовителя . Стандартный беспламенный интерфейс/интерфейс зоны горения состоит из керамических трубок. Производительность данных трубок является решающей для работы системы хемилюминесцентного детектора на газ. Поврежденные трубки чувствительны к помехам матрицы. С поврежденными трубками можно провести двойной анализ, но невозможно гарантировать обеспечение качества процедур, таких как анализ разбавленной и обогащенной матрицы. Плохо работающие трубки также могут

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

привести к серьезному дрейфу показаний прибора, потере эквимолярного отклика и общей неустойчивости отклика. Для восстановления нормальной работа приборов, поврежденные трубки необходимо заменить.

7.2.3 Смешанные системы пламенно-ионизационного детектора и нагретой зоны горения — последовательное объединение пламенного - ионизационного детектора и нагретой зоны горения обеспечивает одновременное обнаружение углеводородов и сернистых газов. Пробы, представляющие высокую интерференцию углеводорода, могут быть проанализированы при помощи данной настройки.

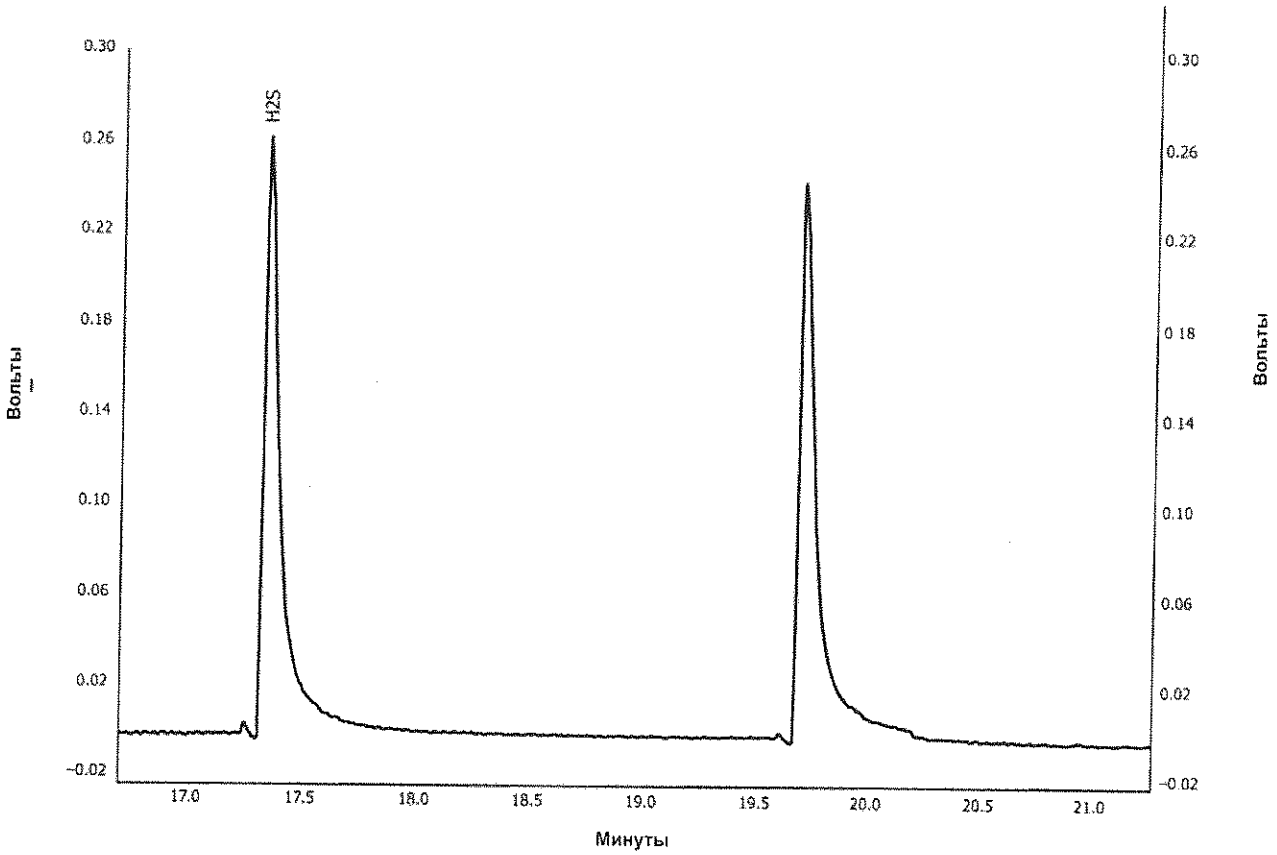


Рис. 4 Слишком обогащенное пламя горения вызывает прорыв метана

Хемилюминесцентный детектор на серу 2,4 млн$^{-1}$ H2S в CH4
изменился введенный объем- 10/18/96

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

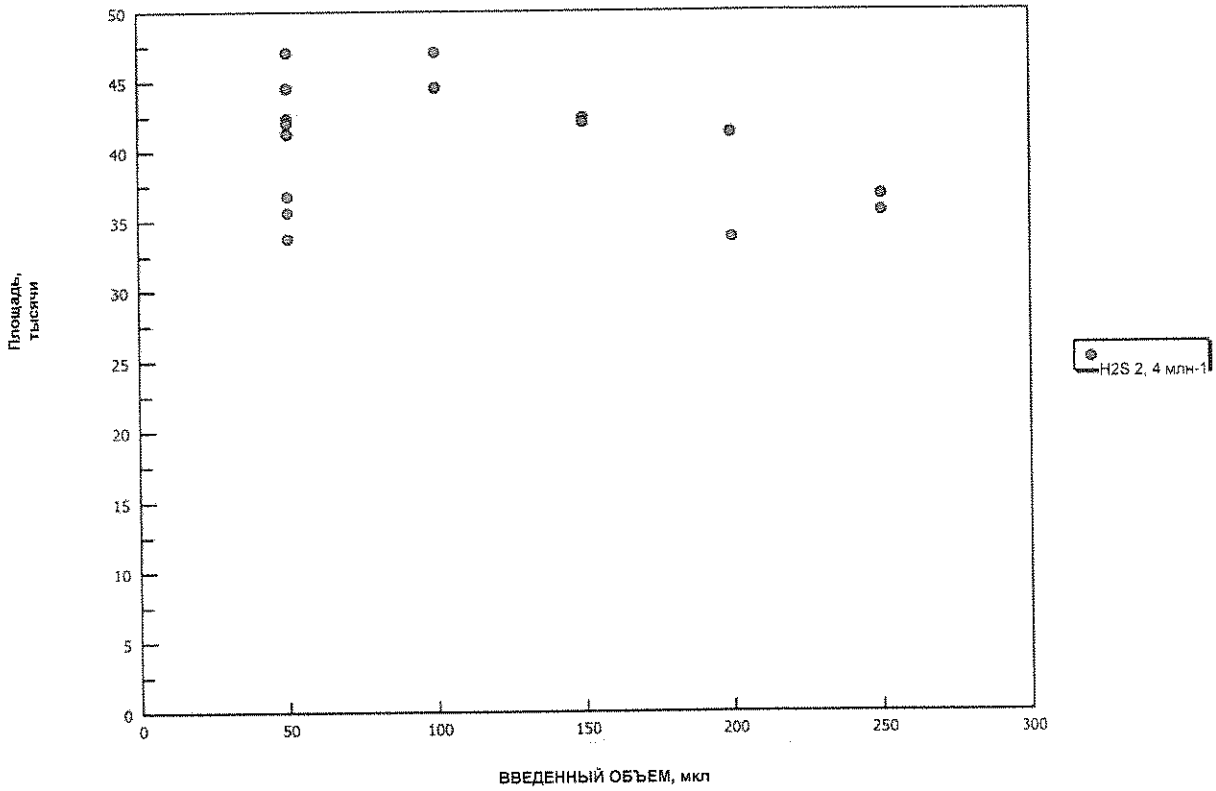


Рис. 5 Пример помех матрицы. При изменении размера пробы изменится отклик

8. Калибровка

8.1 Введение пробы — перенести аликвоту калибровочного эталона в пробоотборную петлю газового хроматографа, используя пассивированное или инертное оборудование. Размер аликвоты должен быть достаточным, чтобы полностью промыть и заполнить пробоотборную петлю. Обычно достаточно размера пробы в 10 раз превышающей объем пробоотборной петли и линии впуска. Ввести пробу в пробоотборную петлю колонки газового хроматографа и запустить хроматографическую программу. Для калибровки необходимо выбрать соответствующие концентрации аналита.

8.2 Калибровка хемилюминесцентного детектора на серу— ежемесячно или всякий раз при проведении технического обслуживания, предлагается калибровочная кривая по трем точкам, проходящая через ноль и подготовленная для каждого анализируемого аналита; может потребоваться в некоторых случаях. Подтверждение линейности соответствует допустимым характеристикам хемилюминесцентного детектора на серу.

8.2.1 При необходимости линейность может быть установлена согласно следующей процедуре. Для каждой концентрации аналита эталон анализируется до тех пор, пока в ходе трех (3) последовательных испытаний не будет получен максимальный диапазон 5 %. Рассчитывается средняя площадь для каждой точки. Линейная регрессия выполняется для каждого компонента с использованием средней

O'z STANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

площади. Для каждой точки калибровки определенная концентрация рассчитывается из средней площади. Линейность подтверждается, когда определенное количество находится в пределах 5 % фактического количества аналита.

8.2.2 Установление линейности подтверждает использование ежедневной калибровки по одной точке. Когда невозможно установить линейность, предлагается ежедневная калибровочная кривая по трем точкам, конечные точки которой охватывают предполагаемые значения концентрации аналита.

8.2.3 Эталоны ежедневно анализируются до тех пор, пока в ходе трех (3) последовательных испытаний не будет получен максимальный диапазон 5 %.

8.2.4 Хемилюминесцентный детектор на серу это эквимолярный детектор; Поэтому коэффициенты отклика для всех компонентов калибровки должны находится в пределах 5 % коэффициента отклика сероводорода. Несоблюдение данного критерия указывает на снижение характеристик эталона калибровки, либо неисправность нагретой зоны горения хемилюминесцентного датчика на серу, пламенно-ионизационного детектора (FID), или соответствующих устройств.

8.2.5 Расчет относительного коэффициент отклика для каждого серосодержащего соединения:

$$Fn = (C_n/A_n) \qquad (1)$$

где:

F_n = коэффициент отклика соединения,

C_n = концентрация серосодержащих соединений в смеси, и

A_n = площадь пика серосодержащих соединений в смеси.

Коэффициент отклика (F_n) каждого отдельного серосодержащего соединения должен быть в пределах 5 % от F_n для сероводорода. На Рис. 1 представлен пример типовой хроматограммы, а в Таблице 4 представлены данные и протокол калибровки. В Таблице 3 содержится информация, необходимая для расчета калибровки.

Хемилюминесцентный детектор на серу 2,4 млн$^{-1}$ H2S в CH4 изменился введенный объем- 10/18/96

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT INSPEKTSIYASI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

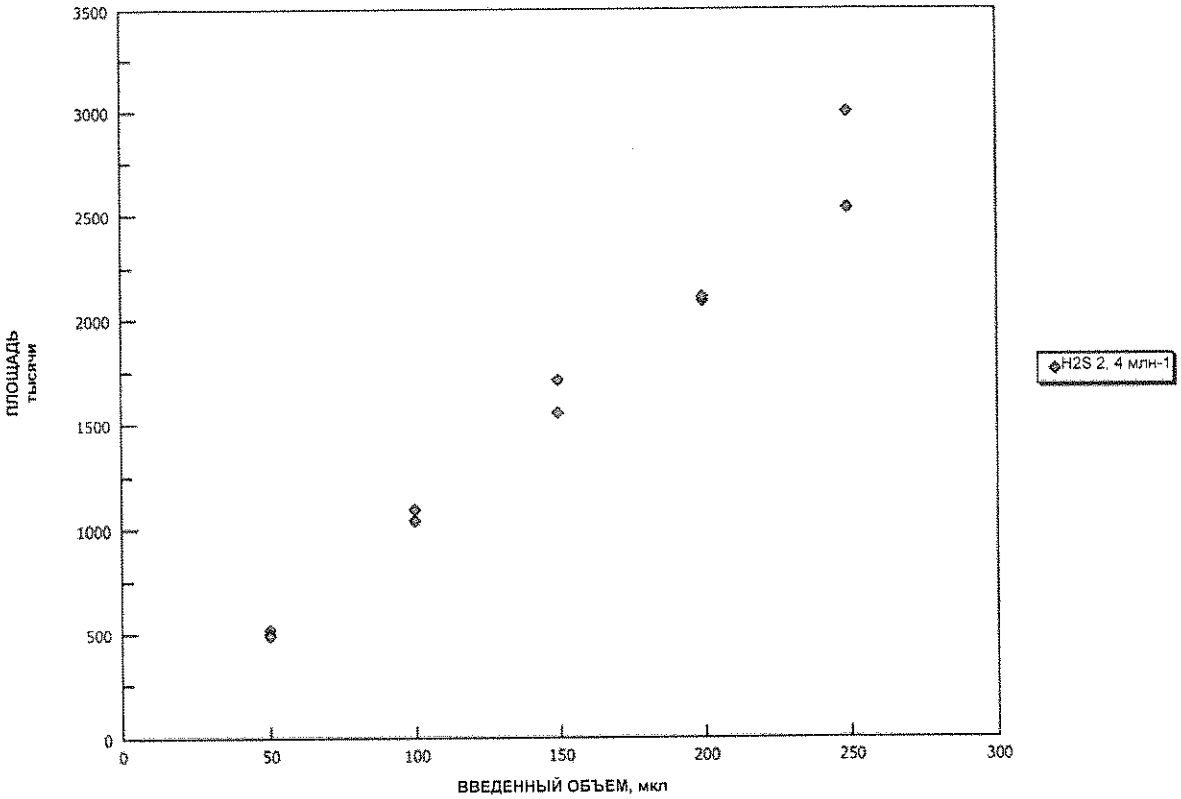


Рис. 6 Пример стандартной кривой отклика при изменяющихся размерах пробы

ТАБЛИЦА 3 Эталон сернистого газа

Соединение	Мол. вес	Плотность	ВР°С	%S	(Пересчет) мг/м3 на млн$^{-1}$ (об.)
Сероводород (H_2S)	34,08	1,1857	—	94,08	1,39
Карбонилсульфид (COS)	60,08	1,24	—	53,37	2,46
Метилмеркаптан (MeSH)	48,110	0,8665	6,2	66,65	1,97
Этантиол (EtSH)	62,134	0,8391	35,0	51,61	2,54
Диметилсульфид (DMS)	62,134	0,8483	37,3	51,61	2,54
Сероуглерод (CS_2)	76,14	—	—	84,23	3,11
2-Пропантиол (iPrSH)	76,160	0,8143	52,6	42,10	3,11
m-Бутантиол (tBSH)	64,220	0,8002	65,0	49,93	2,62
m-Пропантиол (nPrSH)	76,160	0,8415	67,0	42,10	3,11
Метилэтилсульфид (MES)	76,160	0,8422	67,0	42,10	3,11
Тиофен (TP)	84,14	1,07	84,16	38,03	3,44
c-Бутантиол (s-BuSH)	90,186	0,8299	85,0	35,56	3,69
i-Бутантиол (i-BuSH)	90,186	0,8343	88,7	35,56	3,69
Диэтилсульфид (DES)	90,190	0,8362	92,0	35,55	3,69
н-Бутантиол (n-BuSH)	90,186	0,8416	98,5	35,56	3,69
Диметилдисульфид (DMDS)	94,200	1,0625	109,7	68,08	3,85
Диэтилдисульфид (DEDS)	122,252	0,9931	154,0	52,46	5,00

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

9. Проведение испытаний

9.1 Для определения состава и количественного анализа сернистого газа могут быть использованы многие рабочие условия. Минимальные критерии для допустимых рабочих условий указаны в разделе 7.1. Дополнительно рекомендуется установить предел обнаружения (LOD) для системы хемилюминесцентного детектора на серу .

9.2 Отбор и подготовка проб — процедуры отбора проб имеют решающее значение для эффективного определения содержания серы и должны быть настроены на конкретный источник проб.

ТАБЛИЦА 4 Калибровочная таблица

SIEVERS 8 трубок NEW DET— широкие/20 psig He 5/6/91
Файл калибровки SPLITLESS Данные: последнее обновление SVPT.Q : 24 июля 1991 17:37 эталонное окно пика: 5,00 % времени удерживания Неэталонное окно пика: 5,00 % времени удерживания количество проб: 0,000 некалиброванный пик коэффициент удерживания: 60,00e-6 множитель: 1,000

Время удерживания	Ph#	Описание сигнала	Количество, млн$^{-1}$ (об.)	Коэффициент отклика cvl	Частичное наименование Pk-Type
1,461	1	Сигнал 1 газового хроматографа	0,9100	1 59,60e-6	1 H2S
1,595		Сигнал 1 газового хроматографа		1 36,92e-6	1 COS
	2		0,2610		
2,861	3	Сигнал 1 газового хроматографа	0,3570	1 50,11e-6	1 MTM
3,529	4	Сигнал 1 газового хроматографа	0,4150	1 50,28e-6	1 ETM
3,809	5	Сигнал 1 газового хроматографа	0,4943	1 49,02e-6	1 DMS
4,185		Сигнал 1 газового хроматографа	0,2289		1 CS2
	6			1 0001001	
4,481	7	Сигнал 1 газового хроматографа	0,3904	1 50,04e-6	1 1PM
5,179		Сигнал 1 газового хроматографа	0,6140	1 49,99e-6	1 TBM
	8				
5,521	9	Сигнал 1 газового хроматографа	2,600	1 50,00e-6	1 MES
6,738	10	Сигнал 1 газового хроматографа	0,9870	1 49,99e-6	1 SBM

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT N AZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

		графа			
7,129		Сигнал 1 газового хроматографа	1,225	1 48,81e-6	1 DES
	11				
7,868		Сигнал 1 газового хроматографа	1,135	1 49,99e-6	1 NBM
	12				
7,912	13	Сигнал 1 газового хроматографа	0,07660	1 0,0001000	1 DMDS
9,017	14	Сигнал 1 газового хроматографа	1,558	1 49,99e-6	1 THT

9.2.1 Пробы — пробы доставляются в лабораторию в пакетах Tedlar с полипропиленовой арматурой или другой инертной арматурой при атмосферном давлении , защищенные от источника тепла и света. Пробы должны быть проанализированы в течение 24 часов после отбора. Как вариант, пробы могут быть доставлены в лабораторию в сосудах с футеровкой Silcosteel или в другом пассивированном/облицованном сосуде, в котором не снизятся характеристики проб сернистого газа в течение 24 часов.

В рамках программы обеспечения/контроля качества, пассивированные или облицованные сосуды следует периодически проверять на непрерывную стабильность сернистого газа и допустимые характеристики следов от предыдущей пробы. Надежный анализ проб в пассивированных или облицованных сосудах можно проводить через 24 часа. В таких случаях анализ рекомендуется проводить в течение 7 дней после отбора проб.

9.3 Внешняя калибровка — процедуры, описанные в 8.2, подтверждают использование калибровки по одной точке. Как минимум один раз в день необходимо анализировать эталон калибровки и определять коэффициент отклика эталона. Эталоны анализируются до тех пор, пока в ходе трех (3) последовательных испытаний не будет получен максимальный диапазон 5 %.

9.4 Холостой анализ — в некоторых случаях требуется и рекомендуется подтверждение отсутствия полноты элюирования или загрязнения. Это достигается путем анализа азота или очищенного воздуха. При повреждении крана-дозатора наблюдается избыточное количество высокомолекулярных летучих серосодержащих соединений.

9.5 Анализ пробы — настоятельно рекомендуется (и требуется в некоторых случаях) проводить анализ каждой пробы в двух экземплярах. Анализ дублирующей пробы проверяет надлежащее кондиционирование и работу системы хемилюминесцентного детектора на серу. Для проверки допустимой работы системы отклик дублирующей пробы для компонентов, представленных при концентрации 1 млн$^{-1}$ (объемное содержание) или более, в любом анализе должен быть в пределах десяти (10) процентов от исходного анализа. Когда определенное количество серосодержащих соединений превышает диапазон калибровки, установленный в 8.2.2

O'ZSTANDART AGENTLIGI STANDARTLASHTIRISH VA SIFAT NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH BOSHQARMASI

необходимо использовать ввод пробы с делением потока. В другом случае, пробы могут быть разбавлены посредством азота UHP или очищенного воздуха в качестве разбавителя. Время удерживания для пиков в хроматограмме пробы сравнивается с пиками в хроматограмме эталона для установления серосодержащих соединений. Соединения, для которых недоступен эталон, условно анализируют методом количественного измерения с использованием коэффициента отклика от одного калибрующего вещества. Провести анализ в соответствии с условиями, указанными в Таблице 1, или используя другие условия, удовлетворяющие критериям эффективности хроматографического процесса, указанным в 7.1. Получить хроматографические данные посредством потенциометрической записи (графической), цифрового интегратора или компьютерной системы хроматографических данных. Изучить графический дисплей или цифровые данные на предмет наличия ошибок (например, данные о компонентах сверх диапазона).

9.6 Обеспечение качества — предлагаются следующие процедуры по обеспечению качества и в некоторых случаях являются обязательными. Данные процедуры обеспечения качества определяют неточности вследствие повреждения пламенно-ионизационного детектора, нагретой зоны горения или других компонентов системы хемилюминесцентного детектора на серу.

9.6.1 Пробы с внутренним стандартом — проба с внутренним стандартом анализируется каждый день в рамках программы обеспечения/контроля качества. Внутренние стандарты получают путем количественного добавления калибровочного газа со смешанными компонентами к известному объему газа пробы. Обычно к пробе добавляется 20 или 50 мл эталона смешанного компонента, чтобы окончательный объем стал равен 100 мл. Для проверки номинальной работы системы допустимая степень извлечения для компонентов, представленных в количестве более 5 млн$^{-1}$ (об.) или 5 % от общего содержания летучей серы, должна находиться в пределах 10 % от теоретических величин. Недопустимые степени извлечения указывают на помехи матрицы или неисправность системы. Во многих случаях при получении недопустимых степеней извлечения, пробы можно анализировать разбавлением или другим способами смягчения.

9.6.2 Повторный анализ эталона калибровки — повторный анализ эталона проводится каждый день после проб в рамках программы обеспечения/контроля качества. Все компоненты должны находиться в пределах 10 % от теоретических величин на основании исходного эталона. Недопустимые результаты обычно указывают на неисправность зоны горения хемилюминесцентного детектора на серу.

10. Расчеты

10.1 Определить площадь хроматографического пика для компонентов и использовать коэффициенты отклика, полученные в процессе калибровки, для расчета количества представленной серы.

Пример:

Предположим, что 1,0 млн$^{-1}$ (об.) диметилсульфида, DMS, введено в 1,0 см^3 пароотборной петли без разделения потока.

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTINFORM
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

1 млн$^{-1}$ (об.) DMS = 2,54 mg/m^3 (Таблица 3)

2540 pg x 51,61 % S = 1310 пикограмма S/пик

Если обнаружено, что площадь составляет 15 850 единиц счета — пикограмма коэффициента отклика (S/пик) составляет 1310/15 850 = 8,27 x 10^{-2} (в единицах пикограммы серы на пик) или коэффициент отклика (млн$^{-1}$ (об.) пробы DMS) = 1,0/15 850 = 63 x 10 (в единицах млн$^{-1}$ (об.) серосодержащего соединения в пробе).

Примечание 3—поскольку отклик детектора пропорционален весу серы, все однокомпонентные серосодержащие соединения (COS, H_2S, DMS, и т.д..) будут обладать примерно таким же коэффициентом отклика для пикограммы S или млн$^{-1}$ (об.)(см. 8.2.2).

В другом случае, концентрация летучих серосодержащих соединений рассчитывается в млн$^{-1}$(объемное содержание) следующим образом:

$$\text{Концентрация аналита, млн}^{-1} = \frac{\text{pksamp}}{\text{pkstd}} \text{x Std} \qquad (2)$$

где:

концентрация аналита = концентрация отдельного серосодержащего соединения или SO_2,

pksamp = площадь пика в пробе,

pkstd = площадь пика в эталоне, и

Std = концентрация аналита в эталоне, млн$^{-1}$.

Высоты пиков можно заменить площадью пиков.

Общая летучая сера это сумма всех идентифицированных и неидентифицированных серосодержащих соединений.

10.2 Степень извлечения для общей летучей серы или каждого компонента в пробах с внутренним стандартом рассчитывается следующим образом:

$$\text{Степень извлечения (\%)} = \frac{\text{SM}}{(\text{SA})(\text{DF}_1) + (\text{SS})(\text{DF}_2)} \text{x } 100 \qquad (3)$$

где:

SM = измеренная концентрация пробы с внутренним образцом в млн$^{-1}$ (объемное содержание),

SA = средняя концентрация пробы из дублирующего анализа пробы в млн$^{-1}$ (объемное содержание),

SS = концентрация аналита, используемого для добавки к пробе, в млн$^{-1}$ (об.),

DF_1 = коэффициент разбавления для пробы, и

DF_2 = коэффициент разбавления для эталона.

Степени извлечения рассчитываются только для компонентов в стандарте, используемом для добавки к пробе. Общая степень извлечения для внутреннего стандарта рассчитывается согласно указанному выше уравнению, только при помощи компонентов в стандарте, использованном для обогащения образца.

10.3 Степени извлечения для эталонов повторных анализов после пробы рассчитываются следующим образом:

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

$$\text{Степень извлечения QA\QC (\%)} = \frac{\text{Значение калибровки— измеренное значение}}{\text{Значение калибровки}} \times 100 \quad (4)$$

11. Оформление результатов

11.1 Необходимо указать идентификацию и концентрацию каждого отдельного серосодержащего соединения. Для расчета содержания общей серы может использоваться сумма всех серосодержащих соединений, обнаруженных на ближайшей пикограмме, рассчитанная как сера (pg S) . При необходимости результаты могут быть зафиксированы в млн$^{-1}$ (объемное содержание) посредством альтернативных расчетов, описанных в 10.1.

12. Прецизионность и систематическая погрешность

12.1 Прецизионность — прецизионность данного метода испытаний основана на межлабораторном исследовании D5504, Стандартная методика испытаний определения серосодержащих соединений в природном газе и газообразном топливе посредством газовой хроматографии и хемилюминесценции, проведенном в 2008. Были получены результаты из шести лабораторий, в которых сообщается о концентрациях сероводорода, карбонилсульфида и метилмеркаптана в трех разных материалах. Каждый предоставленный" результат испытания" представляет собой отдельное определение. Каждая участвующая лаборатория предоставляет результаты повторных испытаний для каждого материала. При разработке и анализе данных использовалась методика E691; детальная информация приведена в исследовательском отчете ASTM № D03-1009.[5]

12.1.1 Предел повторяемости (r) — два результата испытаний, полученные одной лабораторией, не считаются эквивалентными, если они отличаются на значение, превышающее "r" для заданного материала; "r" является интервалом, представляющим критическую разность между двумя результатами испытаний для одного и того же материала, полученными одним оператором на одном оборудовании в один и тот же день в одной лаборатории.

12.1.1.1 Пределы повторяемости представлены в Таблицах 5-7.

12.1.2 Воспроизводимость (r) — два результата испытаний не считаются эквивалентными, если они отличаются на значение, превышающее "r" для заданного материала; "r" является интервалом, представляющим критическую разность между двумя результатами испытаний для одного и того же материала, полученными разными операторами на различном оборудовании в разных лабораториях.

12.1.2.1 Пределы воспроизводимости представлены в Таблицах 5-7.

12.1.3 Приведенные выше термины (предел повторяемости и предел воспроизводимости) используются в соответствии с указаниями методики E177.

[5] Дополнительные данные находятся в международном головном офисе ASTM и могут быть получены при запросе отчета исследования RR:D03-1009.

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

12.1.4 Вероятность того, что результаты, соответствующие требованиям 12.1.1 и 12.1.2, являются правильными, составляет приблизительно 95%.

12.2 Используя сертифицированные значения, предоставленные для концентрации каждого конкретного баллона лаборатории, лабораторные степени извлечения были усреднены и средство степени извлечения представлено по уровню в Таблицах 5-7.

12.3 Заявление о прецизионности было определено путем статистического контроля 270 результатов из шести лабораторий по трем материалам. Данные три материала описаны следующим образом:

Материал 1: баллон примерно 1 млн$^{-1}$ (объемное содержание) каждый H_2S, COS, MESH

Материал 2: баллон примерно 10 млн$^{-1}$ (объемное содержание) каждый H2S, COS, Meoh

Материал 3: баллон примерно 20 млн$^{-1}$ (объемное содержание) каждый H2S, COS, MESH

Для оценки эквивалентности результатов двух испытаний рекомендуется выбрать концентрацию близкую по характеристикам к испытываемому материалу.

13. Ключевые слова

13.1 Хемилюминесцентное обнаружение ; Газовая хроматография Серосодержащие соединения.

ТАБЛИЦА 5 Метилмеркаптан (млн$^{-1}$)

Материал	Среднее значение[A]	Стандартное отклонение повторяемости	Стандартное отклонение воспроизводимости	Предел повторяемости	Предел воспроизводимости	Средний % степени извлечения
	x	S_r	S_R	r	R	
1	1,48	0,10	0,32	0,29	0,89	78,0%
2	9,17	0,19	2,07	0,52	5,81	99,8%
3	20,37	0,71	2,40	1,98	6,73	96,0%

[A] Среднее значение от среднего, рассчитанного лабораторией

ТАБЛИЦА 6 Сероводород (млн$^{-1}$)

Материал	Среднее значение[A]	Стандартное отклонение повторяемости	Стандартное отклонение воспроизводимости	Предел повторяемости	Предел воспроизводимости	Средний % степени извлечения
	X	S_r	S_R	r	R	
1	1,79	0,10	0,60	0,27	1,67	87,4%
2	10,79	0,20	3,78	0,56	10,59	98,5%
3	21	0,50	3,48	1,39	9,76	99,7%

[A] Среднее значение от среднего, рассчитанного лабораторией

O'z STANDARTLASHTIRISH AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA DAVLAT NAZORATINI MUVOFIQLASHTIRISH BOSHQARMASI

ТАБЛИЦА 7 Карбонилсульфид (млн$^{-1}$)

Материал	Среднее значение[A]	Стандартное отклонение повторяемости	Стандартное отклонение воспроизводимости	Предел повторяемости	Предел воспроизводимости	Средний % степени извлечения
	X	S_r	S_R	r	R	
1	2,36	0,06	0,30	0,16	0,85	116,0%
2	11,37	0,22	1,78	0,60	4,97	99,8%
3	26,88	0,71	3,73	1,97	10,46	117,6%

[A] Среднее значение от среднего, рассчитанного лабораторией

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

Библиография

(1) Johansen, N. G., "Recent Advances in Improved Sulfur Analysis for Natural Gas and Condensates," presented at IGT Symposium on Gas Quality & Energy Measurement, Chicago, Illinois, June 12-13 1989. (Йохансен Н.Г. "Последние достижения в усовершенствованном анализе серы для природного газа и конденсатов", представленный на Симпозиуме IGT по измерению качества и энергии газа, Чикаго, Иллинойс, 12-13 июня 1989 года.

(2) Hines, W. J., "Sulfur Speciation by Capillary Gas Chromatography and Sulfur Chemiluminescence Detection-GPA Sulfur Research Project," Proceedings of the Seventy-Second GPA Annual Convention, 50-54 1990 and "Report on GPA Analytical Methods to Measure Sulfur in LP-Gas," Proceedings of the Seventy-Second GPA Annual Convention, 91-96 1990. (Хайнс, В.Дж. "Определение состава серы посредством капиллярной газовой хроматографии и хемилюминесцентное обнаружение серы - Научно-исследовательский проект GPA по сере"Материалы седьмой второй ежегодной конвенции GPA , 50-54 1990 и "Отчет по аналитическим методам GPA для измерения серы в газе низкого давления", Материалы седьмой второй ежегодной конвенции GPA , 91-96 1990.)

(3) Dominguez, R. and Wadley, M. W., "G. C. Detection of Volatile Sulfur Compounds: An Evaluation of Sulfur Chemiluminescence Detectors," South Coast Air Quality Management District, Technical Services Division Report, March 1990, and Dominguez, R. and Choa, C. B., "The Gas Chromatographic Detection of Volatile Sulfur Compounds in Gas Chromatography using Electrolytic Conductivity, Sulfur Chemiluminescence and Flame Photometric Detection," South Coast Air Quality Management District, Technical Services Division Report, October 1991. (Домингес, Р. и Уэдли, М. В., "Обнаружение летучих серосодержащих соединений методом газовой зроматографии: оценка хемилюминесцентных детекторов на серу", Окружной орган контроля за качеством воздуха Южного побережья, отчет отдела технического обслуживания, март 1990 года и Домингес, Р. и Чоа, К.Б., "Газохроматографическое обнаружение летучих серосодержащих соединений в газовой хроматографии с использованием электролитической проводимости, хемилюминесценции серы и пламенно-фотометрического обнаружения",Окружной орган контроля за качеством воздуха Южного побережья, отчет Отдела технического обслуживания, октябрь 1991 года.)

(4) Benner, R. L. and Stedman, D. H., "Universal Sulfur Detection by Chemiluminescence," *Anal. Chem. 61,* 1268 (1989). (Беннер, Р. Л. и Стедман, Д. Х., "Универсальное обнаружение серы посредством хемилюминесценции", Аналит. Химия 61, 1268 (1989).)

(5) Martin, H. R. and Glinski, R. J., "Chemiluminescence from Sulfur Compounds in Novel Flame and Discharge Systems: Proof of Sulfur Dioxide as the Emitter in the New Sulfur Chemiluminescence Detector," *Applied Spectroscopy, 46,* 948 (1992). (Мартин, Х. Р. и Глински, Р. Дж. "Хемилюминесценция из серосодержащих соединений в новых пламенных и разрядных системах: подтверждение диоксида серы в качестве излучателя в новом хемилюминесцентном детекторе на серу", Прикладная спектроскопия, 46, 948 (1992))(

(6) Benner, R. L. and Stedman, D. H., "Chemical Mechanism and Efficiency of the Sulfur Chemiluminescence Detector," *Applied Spectroscopy, 48,* 848 (1994).(Беннер, Р. Л. и Стедман, Д. Х., "Химический механизм и эффективность хемилюминесцентного детектора на серу", Прикладная спектроскопия, 48, 848 (1994).)

(7) Burrow, P.L and Birks, J.W., "Flow Tube Kinetics Investigation of the Mechanism of Detection in the Sulfur Chemiluminescence Detector," *Anal. Chem. 69,* 1299 (1997). (Буррои П.Л, и Биркс Дж. В., "Кинетическое исследование расходомерной трубкой механизма обнаружения в хемилюминесцентном детекторе на серу", *Аналит. Химия 69,* 1299 (1997))

(8) Shearer, R. L., "Development of Flameless Sulfur Chemiluminescence Detection: Application to Gas Chromatography," *Anal. Chem.* 64, 2192 (1992).(Ширер, Р. Л. "Развитие беспламенного хемилюминесцентного обнаружения серы: применение к газовой хроматографии",Аналит. Химия 64, 2192 (1992))

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

(9) Shearer, R. L., Chapter 2, "Flameless Sulfur Chemiluminescence Detection," Ed.: Sievers, R. E., Selective Detectors Vol. 131 in Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications; John Wiley & Sons, Inc, New York, 1995. (Ширер, Р. Л., глава 2, "Беспламенное хемилюминесцентное обнаружение серы", Ред.: Сиверс Р.Э., Селективные детекторы том 131 в химическом анализе: серия монографий по аналитической химии и ее применении; Джон Уилей и сыновья, Нью-Йорк, 1995.)

(10) Halstead, C. J. and Thrush, B. A., "Chemiluminescent Reactions of SO," *Photochem. Photobiol. 4,* 1007 (1965).(Холстэд К.Дж. и Траш Б.А., "Хемилюминесцентные реакции SO", Photochem. Photobiol. 4, 1007 (1965).

(11) Akimoto, H., Finlayson, B. J., and Pitts, J. N., "Chemiluminescent Reactions of Ozone with Hydrogen Sulphide, Methyl Mercaptan, Dimethyl Sulphide and Sulphur Monoxide," *Chem. Phys. Lett. 12,* 199 (1971).(Акимото, Х., Финлейсон, Б. Дж. И Питтс, Дж.Н.. "Хемилюминесцентные реакции озона с сероводородом, метилмеркаптаном, диметилсульфидом и монооксидом серы", Chem. Phys. Lett. 12, 199 (1971).)

(12) DeMore, W. B., Sander, S. P., Golden, D. M., Hampson, R. F., Kurylo, M. J., Howard, C. J., Ravishankara, A. R., Kolb, C. E. and Molina, M. J., "Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling," *NASA Evaluation No. 11,* Nation Technical Information Service, Springfield, VA, 1994. (Дэмор В.Б., Сандер С.П., Голден Д.М.Хэмпсон Р.Ф., Курило М.Дж., Ховард К. Дж., Равишанкара А.Р., Колб К.Е. и Молина М.Дж., "Химическая кинетика и фотохимические данные для использования в стратосферном моделировании" , Оценка НАСА № 11, Служба технической информации Nation, Спрингфилд, VA,)

(13) Cadle, R.D., and Ledford, M., "The Reaction of Ozone With Hydrogen Sulfide," *Air and Wat. Pollut. Int.* J., Vol. 10, pp. 25-30, Permagon Press, Great Britain, 1966.(Кэдл Р.Д. и Ледфорд М., "Реакция озона с сероводородом",Воздух и загрязнение воды. Int. J., том. 10, стр. 25-30, Permagon Press, Великобритания, 1966.)

(14) Nickless, G., "Inorganic Sulphur Chemistry," Elsevier Publishing Company, New York, 1968.(Никлесс Г., "Неорганическая химия серы", Издательская компания Elsevier, Нью-Йорк, 1968)

(15) Yan, X., "Detection by Ozone-induced Chemiluminescence in Chromatography," *Journal of Chromatography A, 842* , 267-308 (1999) (Ян Х. "Обнаружение озоноиндуцированной хемилюминесценцией в хроматографии", Журнал хроматоргафии А, 842, 267-308 (1999).).

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/

DOCUMENT PREVIEW
STANDARDIZATION
BAVLI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

Ключевые слова: хемилюминесцентное обнаружение; газовая хроматография серосодержащие соединения

O'ZSTANDART AGENTLIGI
STANDARTLASHTIRISH VA
DAVLAT NAZORATINI
MUVOFIQLASHTIRISH
BOSHQARMASI

РАЗРАБОТАНО:

ООО «Triple Point Engineering»

Директор

Ш.А.Юлдашова

_____2017 г.

СОГЛАСОВАНО:

НИИСМС

Директор

D.B. Qodirov

_____2017 г.