

**Газы углеводородные  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ МЕТОДОМ  
ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ МИКРОКУЛОНОМЕТРИИ**

**Газы вуглеводародныя  
ВЫЗНАЧЭННЕ ЗМЯШЧЭННЯ СЕРЫ МЕТАДАМ  
АКІСЛЯЛЬНАЙ МІКРАКУЛОНАМЕТРЫІ**

**(ASTM D3246-14, IDT)**

**Издание официальное**



## **Предисловие**

Цели, основные принципы, положения по государственному регулированию и управлению в области технического нормирования и стандартизации установлены Законом Республики Беларусь «О техническом нормировании и стандартизации».

1 ПОДГОТОВЛЕН научно-производственным республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС) ВНЕСЕН Госстандартом Республики Беларусь

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 15 декабря 2014 г. № 54

3 Настоящий стандарт идентичен стандарту Американского общества по испытаниям и материалам ASTM D3246-14 Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Gas by Oxidative Microcoulometry (Стандартный метод определения серы в углеводородном газе окислительной микрокулонометрией).

Стандарт ASTM разработан Комитетом ASTM D02 по нефтепродуктам и смазочным материалам, прямую ответственность за него несет подкомитет D02.03 по элементному анализу.

В стандарт внесено редакционное изменение: наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования стандарта ASTM D с целью применения обобщающего понятия в наименовании стандарта в соответствии с ТКП 1.5-2004 (04100).

Перевод с английского языка (en).

Официальные экземпляры американского стандарта, на основе которого подготовлен настоящий государственный стандарт, и стандартов, на которые даны ссылки, имеются в Национальном фонде ТНПА.

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

Степень соответствия – идентичная (IDT)

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

© Госстандарт, 2015

Настоящий стандарт не может быть воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта Республики Беларусь

---

Издан на русском языке

**Содержание**

1 Область применения.....	1
2 Нормативные ссылки .....	1
3 Сущность метода.....	2
4 Значение и применение метода.....	2
5 Мешающие влияния.....	2
6 Оборудование.....	2
7 Реактивы и материалы .....	3
8 Отбор проб.....	5
9 Подготовка оборудования .....	5
10 Калибровка и стандартизация.....	5
11 Обеспечение качества (QA).....	7
12 Проведение испытания .....	7
13 Обработка результатов.....	7
14 Протокол испытания.....	8
15 Прецизионность метода.....	8
Приложение А (обязательное) .....	9
Приложение Х (справочное) .....	11



---

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

---

**Газы углеводородные  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ  
МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ МИКРОКУЛОМЕТРИИ****Газы углеводородные  
ВЫЗНАЧЭННЕ ЗМЯШЧЭННЯ СЕРЫ  
МЕТАДАМ АКСІЛЯЛЬНАЙ МІКРАКУЛОНАМЕТРЫІ**

Petroleum gases  
Determination of sulfur content  
by oxidative microcoulometry method

---

Дата введения 2015-07-01

**1 Область применения**

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания серы в углеводородных продуктах, находящихся в газообразном состоянии при нормальных комнатной температуре и давлении, в диапазоне значений от 1,5 до 100 мг/кг [млн<sup>-1</sup>(ppm) по массе].

Примечание 1 – Совместное исследование настоящего метода проведено только для этиленового газа высокой степени чистоты. Показатели прецизионности для других продуктов не определялись.

1.2 Значения, выраженные в единицах СИ, следует считать стандартными. Настоящий стандарт не содержит значений, выраженных в других единицах измерения.

1.3 Настоящий стандарт не рассматривает всех проблем безопасности, связанных с его применением, если они существуют. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за обеспечение техники безопасности, охрану здоровья человека и определение границ применимости стандарта до начала его применения.

**2 Нормативные ссылки****2.1 Стандарты ASTM:** <sup>1)</sup>

ASTM D1265-11 Стандартное руководство по отбору проб сжиженных углеводородных газов. Ручной метод

ASTM D1193-06(2011) Технические требования к воде для лабораторного анализа

ASTM D3120-08 Метод определения следовых количеств серы в легких жидких нефтяных углеводородах окислительной кулонометрией

ASTM D6299-10e2 Руководство по применению методов статистического контроля качества для оценки функционирования системы аналитических измерений

ASTM F307-13 Руководство по отбору проб газа под давлением для газового анализа

**2.2 Другие стандарты:**

Буклеты Американской ассоциации по сжатым газам G-4 and G-4-1 по использованию кислорода <sup>2)</sup>.

---

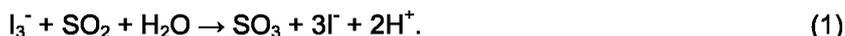
<sup>1)</sup> Информацию о ссылочных стандартах можно найти на веб-сайте ASTM [www.astm.org](http://www.astm.org) или получить в службе работы с потребителями по адресу [service@astm.org](mailto:service@astm.org). Информацию о Ежегоднике стандартов ASTM можно найти на странице Document Summary на веб-сайте.

<sup>2)</sup> Имеется в наличии в Американской ассоциации по сжатым газам, 1235 Jefferson Davis Hwy., Arlington, VA 22202.

### 3 Сущность метода

**3.1** Пробу вводят в трубку для сжигания, поддерживаемую при температуре 800 °С, в потоке газа, состоящего приблизительно из 80 % кислорода и 20 % инертного газа (например, азота, аргона и т. п.). В результате окислительного пиролиза сера превращается в диоксид серы, поступающий затем в ячейку для титрования, в которой он реагирует с трийодид-ионом, присутствующем в электролите. Израсходованный в результате данной реакции трийодид кулонометрически восстанавливается (генерируется) и суммарный ток, требуемый для его восстановления, является мерой содержания серы во введенной пробе.

**3.2** Реакция, протекающая в ячейке для титрования при поступлении диоксида серы, имеет следующий вид:



Трийодид-ион, израсходованный в данной реакции, генерируется кулонометрически следующим образом:



**3.3** Количество микроэквивалентов трийодида (йода) равно количеству микроэквивалентов титруемого диоксида серы, поступающего в ячейку для титрования из окисленной пробы.

**3.4** Для калибровки используют жидкую смесь с известным содержанием серы.

### 4 Значение и применение метода

**4.1** Следовые количества соединений серы в углеводородных продуктах могут оказывать негативное влияние на многие каталитические процессы, в которых данные продукты применяются. В отношении указанных продуктов обычно устанавливаются требования к максимальным допустимым значениям содержания серы. В том случае, если содержание серы в углеводородных газах является важным показателем, в качестве основного метода, применяемого по согласованию между двумя лабораториями, рекомендуется использовать метод, установленный в настоящем стандарте.

**4.2** В случае сжиженных углеводородных газов общее содержание летучей серы определяется при использовании пробы, вводимой для испытания в газообразном состоянии.

### 5 Мешающие влияния

**5.1** Настоящий метод может применяться в присутствии галогенидов с общей концентрацией, превышающей содержание серы не более чем в 10 раз, а также в присутствии азота с общим содержанием до 1 %. Свободный азот не мешает определению.

**5.2** Настоящий метод не применим в присутствии тяжелых металлов (например, Ni, V, Pb и т. п.) с общей концентрацией, превышающей 500 мг/кг.

Примечание 2 – Для достижения возможностей метода в отношении количественного обнаружения следует строго соблюдать установленные в нем процедуры и должны быть устранены все возможные источники загрязнения серой.

### 6 Оборудование <sup>3), 4)</sup>

#### 6.1 Пиролизная печь

Проба должна быть подвергнута пиролизу в электрической печи, имеющей не менее двух отдельных зон с независимой регулировкой температуры, первая из которых является секцией входа, способной поддерживать температуру, достаточную для испарения всей пробы. Вторая зона должна быть секцией пиролиза, способной поддерживать температуру, достаточную для пиролиза органической матрицы и окисления всей органически связанной серы. Также может быть третья температурная зона выхода.

<sup>3)</sup> Оборудование, описанное в 6.1 – 6.5, по техническим требованиям является аналогичным оборудованию, поставляемому компанией Tekmar-Dohrmann, 7143 E. Kemper Rd., Cincinnati, OH 524549. Дополнительные сведения об оборудовании приведены в статье Determination of Sulfur, Nitrogen, and Chlorine in Petroleum by Microcoulometry (Определение серы, азота и хлора в нефти микрокулонометрией), Harry V. Drushel, Preprints – Division of Petroleum Chemistry, American Chemical Society, Vol 1, No. 3, Sept. 7 – 12, 1969, p. B232.

<sup>4)</sup> Единственным поставщиком, известным комитету в настоящее время, является Tekmar-Dohrmann. При наличии сведений о других поставщиках они могут быть предоставлены в штаб-квартиру ASTM International. Данные сведения будут внимательно рассмотрены на заседании ответственного технического комитета, на котором можно присутствовать.

**6.1.1** Температурные зоны пиролизной печи для легких жидких углеводородных продуктов должны обеспечивать поддержание температуры в различных диапазонах, указанных ниже:

Зона входа	не менее чем до 700 °С;
Центральная пиролизная зона	не менее чем до 1000 °С;
Зона выхода (при наличии)	не менее чем до 800 °С.

**6.2 Пиролизная трубка**, изготовленная из кварца и сконструированная таким образом, чтобы проба, полностью испарившаяся в секции входа, переносилась потоком инертного газа в пиролизную зону, в которой происходит ее смешение с кислородом и сжигание. На входном конце трубки должна быть закреплена септа для введения пробы шприцем и должны быть боковые отводы для введения кислорода и инертного газа. Центральная часть пиролизной секции должна быть достаточного объема для обеспечения полного пиролиза пробы.

**6.3 Ячейка для титрования**, содержащая пару электродов «измерительный электрод – электрод сравнения» для обнаружения изменения концентрации трийодид-иона и генерирующую анод-катодную пару электродов для поддержания постоянной концентрации трийодид-иона и имеющая впускное отверстие для поступления газообразной пробы из пиролизной трубки. Измерительный электрод, представляющий собой платиновую фольгу, и электрод сравнения в виде платиновой проволоки помещены в полуячейку с насыщенным раствором триодида. Анод и катод генерирующей полуячейки также должны быть платиновыми. Содержимое титровальной ячейки должно перемешиваться, для чего может использоваться якорь магнитной мешалки, струя инертного газа или другой приемлемый способ. (**Предупреждение** – При слишком высокой скорости перемешивания произойдет разрыв якоря мешалки, что вызовет его поднятие в верхнюю часть ячейки и повреждение электродов.)

**6.4 Микрокулонометр** с регулировкой процессов ослабления и усиления, способный выполнять измерение потенциала электродной пары «измерительный электрод – электрод сравнения» и сравнение этого потенциала с потенциалом смещения с последующим усилением разности потенциалов и передачи данной разности паре электродов «рабочий электрод – внешний электрод» для генерации титранта. Выходной сигнал микрокулонометра в вольтах также должен быть пропорционален образующемуся току.

**6.5 Ленточный самописец** с чувствительностью не менее 0,1 мВ/25 мм и скоростью записи диаграммы от 12 до 25 мм/мин. Использование соответствующего электронного или механического интегратора рекомендуется, но не является обязательным.

## 6.6 Шприц для проб жидких продуктов

Для введения пробы в зону входа пиролизной печи рекомендуется использовать микролитровый шприц вместимостью 10 мкл, обеспечивающий точное дозирование в пиролизную трубку от 1 до 10 мкл жидкой смеси, с иглой длиной 75 мм и размером 24 по шкале гейдж.

Примечание 3 – Поскольку должны приниматься меры для исключения превышения вместимости пиролизной трубки в результате слишком высокой скорости введения пробы, следует использовать средство для контроля скорости добавления пробы (от 0,1 до 0,2 мкл/с).

## 6.7 Шприц для проб газа

Используют газовый шприц, обеспечивающий введение в пиролизную печь до 5 см<sup>3</sup> газообразной пробы. Шприц должен быть соединен с иглой длиной 25 мм и размером 28 по шкале гейдж.

## 6.8 Выпускная вставная трубка с кварцевой ватой.

# 7 Реактивы и материалы

## 7.1 Чистота реактивов

Во всех испытаниях следует использовать химически чистые реактивы. Если не указано иное, подразумевается, что все реактивы должны соответствовать требованиям технических условий Комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества, где данные технические условия имеются в наличии<sup>5)</sup>. Можно использовать другие реактивы, если предварительно установлено, что степень чистоты данных реактивов достаточно высокая и при их использовании не уменьшается прецизионность определения.

<sup>5)</sup> «Химические реактивы, технические условия Комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества», Washington, DC. Рекомендации по испытанию реактивов, не указанных Американским химическим обществом, см. в следующих изданиях: «Стандартные образцы AnalaR для лабораторий, химические реактивы», BDH Ltd., Poole, Dorset, U. K., «Фармакопея США и Национальный фармакологический справочник», Конвенция по фармакопеи США, Inc. (USPC), Rockville, MD.

## 7.2 Чистота воды

Для приготовления электролита ячейки должна использоваться деминерализованная и/или дистиллированная вода. Использование воды высокой степени чистоты является обязательным. Требования к воде для лабораторного анализа приведены в ASTM D1193.

Примечание 4 – Установлено, что дистиллированная вода, полученная с использованием дистиллятора, изготовленного полностью из боросиликатного стекла, пропущенная через деминерализатор, является наиболее приемлемой.

**7.3 Концентрированная уксусная кислота** (относительная плотность 1,05). (**Предупреждение** – Может вызвать ожог. См. А.1.1.)

**7.4 Аргон, гелий или азот** высокой степени чистоты (HP Grade), используемый в качестве газа-носителя. Содержание основного вещества в газе высокой степени чистоты должно быть не менее 99,995 %. (**Предупреждение** – Газ под давлением опасен. См. А.1.2.)

## 7.5 Раствор электролита ячейки

Растворяют 0,5 г йодида калия (KI) и 0,6 г азидата натрия ( $\text{NaN}_3$ ) в воде высокой степени чистоты объемом приблизительно 500 мл, добавляют 5 мл уксусной кислоты и разбавляют водой до 1000 мл.

Примечание 5 – Электролит в больших количествах следует хранить в темных бутылках в темном месте и не реже чем через каждые 3 мес следует приготавливать свежий раствор.

## 7.6 Регуляторы давления и расхода газа

Должны применяться двухступенчатые регуляторы для газа-реагента и газа-носителя.

**7.7 Йод ( $\text{I}_2$ )** с размером частиц 20 меш или менее, используемый для насыщенного электрода сравнения. (**Предупреждение** – Пары йода токсичны. См. А.1.3.)

## 7.8 Изооктан (2,2,4-триметилпентан)

Установлено, что приемлемым является изооктан со степенью чистоты, необходимой для анализа пестицидов. (**Предупреждение** – Горючая жидкость, очень вредная.)

Примечание 6 – Наиболее надежным растворителем является растворитель, соответствующий типу анализируемой пробы и не содержащий серу. Допускается использовать следующие соединения высокой степени чистоты: циклогексан [температура кипения  $80\text{ }^\circ\text{C}$  ( $176\text{ }^\circ\text{F}$ )], изооктан (2,2,4-триметилпентан) [температура кипения  $99,3\text{ }^\circ\text{C}$  ( $211\text{ }^\circ\text{F}$ )] или гексадекан [температура кипения  $287,5\text{ }^\circ\text{C}$  ( $549,5\text{ }^\circ\text{F}$ )].

## 7.9 *n*-Бутилсульфид ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ )<sub>2</sub>S

**7.10 Кислород** высокой степени чистоты (HP Grade)<sup>5</sup>, используемый в качестве газа-реагента. (**Предупреждение** – Кислород усиливает горение. См. А1.5.)

**7.11 Йодид калия (KI)** мелкогранулированный.

**7.12 Азид натрия ( $\text{NaN}_3$ )** мелкогранулированный. (**Предупреждение** – Высокотоксичное соединение. Может бурно реагировать при ударе (встряхивании), трении или нагревании.)

## 7.13 Стандартный раствор серы (концентрацией приблизительно 30 мг/кг)

Переносят пипеткой 10 мл базового раствора серы (7.14) в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем раствора до метки изооктаном.

Примечание 7 – Можно выбирать другие соединения серы для использования в качестве стандартных образцов, соответствующие диапазону кипения пробы и типу содержащейся в ней серы, которые охватывают диапазон предполагаемых концентраций серы.

## 7.14 Стандартный базовый раствор серы [концентрацией приблизительно 300 мкг/г ( $\text{млн}^{-1}$ ) (ppm)].

Точно взвешивают 0,5000 г *n*-бутилсульфида в предварительно взвешенной мерной колбе вместимостью 500 мл. Доводят объем раствора изооктаном до метки и повторно взвешивают.

$$S = \frac{\text{н-бутилсульфид, г} \cdot 0,2187 \cdot 10^6}{(\text{н-бутилсульфид} + \text{растворитель}), \text{ г}} \quad (3)$$

**7.15 Калибровочные контрольные образцы**, представляющие собой порции одного или нескольких жидких нефтепродуктов или стандартных образцов продуктов с известным содержанием серы, которые не применялись для построения калибровочной кривой. Калибровочный контрольный образец (или образцы) следует использовать для проверки и валидации калибровочной кривой в соответствии с разделом 10.

**7.16 Образцы контроля качества (QC)**, предпочтительно представляющие собой порции одного или нескольких газообразных углеводородных продуктов, которые являются стабильными и представительными по отношению к анализируемым пробам. Данные образцы контроля качества могут использоваться для проверки нахождения процесса испытания в рамках статистического контроля в соответствии с разделом 12.

## 8 Отбор проб

**8.1** Пробы, полученные в соответствии с процедурами, установленными в ASTM D1265 и ASTM F307, доставляют в лабораторию в контейнерах для проб под высоким давлением.

**8.2** Вследствие реакционной способности большинства соединений серы желателно использовать контейнеры с тетрафторэтилен-фторуглеродным покрытием или другие специально подготовленные контейнеры для проб.

## 9 Подготовка оборудования

**9.1** Осторожно устанавливают пиролизную трубку в пиролизную печь и подключают линии подачи газа-реагента и газа-носителя.

**9.2** Вводят в ячейку для титрования раствор электролита и несколько раз ополаскивают ее. Поддерживают объем электролита на уровне от 3,2 до 6,4 мм (от 1/8 до 1/4 дюймов) выше платиновых электродов.

**9.3** Помещают ленточный нагревательный элемент на впускной патрубке ячейки для титрования.

**9.4** Вставляют выпускную трубку, неплотно заполненную кварцевой ватой с размером частиц около 25 мм (1 дюйма), в выпускной конец пиролизной трубки. Конец кварцевой ваты должен находиться в горячей зоне пиролизной трубки.

**9.5** В зависимости от используемого прибора настраивают в ячейке для титрования надлежащее перемешивание ее содержимого и соединяют впускной патрубок ячейки с выпускным концом пиролизной трубки. Размещают электрод из платиновой фольги (установленный на передвижной насадке ячейки) таким образом, чтобы поток поступающего газа был параллелен электродам с расположением генерирующего анода вблизи генерирующего катода. Собирают и соединяют кулонометр с самописцем (также может использоваться интегратор) в соответствии с инструкцией изготовителя. На рисунке X.1.2 приведено схематическое изображение типового оборудования в собранном виде и показано протекание потока газа через кулонометрическое оборудование.

**9.5.1** Включают ленточный нагревательный элемент.

**9.6** Настраивают расход газов, температуру пиролизной печи, ячейку для титрования и кулонометр на необходимые рабочие условия. Типовые рабочие условия приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Типовые рабочие условия

Расход газа-реагента (кислород), см <sup>3</sup> /мин	160
Расход газа-носителя (Ar, He, N), см <sup>3</sup> /мин	40
Температура печи, °C:	
впускная зона	700
пиролизная зона	800
выпускная зона	800
Ячейка для титрования	Регулируют
Кулонометр:	
напряжение смещения, мВ	160
усиление	Низкое (приблизительно 200)

## 10 Калибровка и стандартизация

**10.1** Готовят серию калибровочных растворов, охватывающих диапазон предполагаемых значений концентрации серы. Следуют указаниям, приведенным в 7.13, 7.14, или выполняют разбавление до необходимого уровня изооктаном.

**10.2** Устанавливают рабочие условия (9.6).

Примечание 8 – Смешение кислорода с инертным газом в соотношении 80 % к 20 % обеспечивает приемлемый выход и позволяет использовать пробу большего размера и более высокую скорость зарядки.

**10.3** Количество пробы может определяться по объему или по массе. Количество пробы должно составлять не более 80 % от вместимости шприца.

**10.3.1** Объем пробы можно измерить, заполняя шприц пробой в количестве около 8 мкл или менее (обеспечивая при этом удаление пузырьков), отводя поршень шприца таким образом, чтобы нижний мениск жидкости опустился до отметки 1 мкл, и записывая объем жидкости в шприце. После введения (впрыскивания) пробы поршень снова отводят таким образом, чтобы нижний мениск жидкости опустился до отметки 1 мкл, и записывают объем жидкости в шприце. Разница между двумя значениями является объемом введенной пробы.

**10.3.2** Количество вводимой пробы также может быть определено взвешиванием устройства для введения пробы до и после введения. Данный метод измерения количества пробы (при условии использования весов с погрешностью измерения  $\pm 0,01$  г) обеспечивает более высокую прецизионность испытания, чем метод с введением пробы по объему.

**10.4** Прокалывают иглой шприца септу для введения пробы вплоть до цилиндра шприца и вводят пробу стандартного раствора с постоянной скоростью в пределах 0,1 – 0,2 мкл/с. При использовании микролитрового шприца с автоматическим адаптером для введения пробы скорость впрыскивания (объем/толчок) должна быть отрегулирована таким образом, чтобы подача пробы осуществлялась со скоростью 0,1 – 0,2 мкл/с.

**10.5** Повторяют измерение для каждого калибровочного раствора не менее трех раз.

Примечание 9 – Следует отметить, что не вся сера, содержащаяся в пробе, при прохождении через печь превращается в титруемый диоксид серы  $SO_2$ . В условиях сильной окислительной среды в пиролизной трубке некоторое количество серы также превращается в триоксид серы  $SO_3$ , который не реагирует с титрантом. Соответственно, для обеспечения надлежащей калибровки следует приготовить калибровочные растворы серы на основе растворов *n*-бутилсульфида в изооктане или калибровочные растворы серы, соответствующие диапазону кипения пробы, типу серы и ее концентрации. Выход менее 75 % следует считать сомнительным. Низкие значения выхода указывают оператору о необходимости проверки рабочих параметров оборудования, техники проведения испытания и кулонометрической системы. При надлежащем функционировании прибора предполагается, что значение выхода должно составлять от 75 % до 90 %.

**10.6** Вычисляют долю серы в процентах, определяемую кулонометром. В случае самописца с диапазоном измерения 1 мВ, чувствительностью 0,1 мВ/дюйм и скоростью ленты 0,5 дюймов/мин:

$$\text{Доля выхода серы} = [(A \times 1,99) / (R \times S_o \times V_L / 1000)] \times 100, \% \quad (4)$$

где  $A$  – площадь,  $см^2$ ;

$R$  – установленный диапазон измерения кулонометра, Ом;

$S_o$  – известная концентрация серы в калибровочной смеси, мкг/мл;

$V_L$  – введенный объем калибровочной смеси, мкл.

**10.6.1** В случае дискового интегратора:

$$\text{Доля выхода серы} = [(C \times 1,99 \times 10^{-3}) / (R \times S_o \times V_L / 1000)] \times 100, \% \quad (5)$$

где  $C$  – число возвратно-поступательных движений пера по всему диапазону измерения.

Вывод уравнений приведен в приложении X.1.

**10.6.2** В случае электронного интегратора:

$$\text{Доля выхода серы} = \frac{A}{B} \times 100, \% \quad (6)$$

(при использовании проб одинаковых размеров),

где  $A$  – результат интегратора;

$B$  – известная концентрация серы в калибровочной смеси, мкг/мл.

Примечание 10 – Дополнительные разъяснения относительно вывода расчетных формул приведены в методе испытания по ASTM D3120.

**10.6.3** В случае приборов, оснащенных микропроцессором, вычисления могут быть выполнены автоматически с использованием соответствующего программного обеспечения.

**10.7** Если в калибровочных растворах доля серы, превращающейся в  $SO_2$ , ниже 75 %, следует приготовить новые стандартные растворы. Если низкое значение коэффициента пересчета сохраняется, необходимо проверить процедурные параметры.

**10.8** Вычисляют средний калибровочный коэффициент  $F$ , мкг  $S/см^2$ , по формуле

$$F = (S_o \times V_L / 1000) / A. \quad (7)$$

## 11 Обеспечение качества (QA)

### 11.1 Образец (образцы) для проверки калибровки

После каждой калибровки следует проводить испытание образца с известным содержанием серы. Образец может анализироваться периодически в ходе проведения серии анализов для проверки надлежащего функционирования прибора и правильности калибровочной кривой.

### 11.2 Образец (образцы) контроля качества

Убеждаются в надлежащем функционировании прибора и соблюдении процедуры испытания путем анализа образцов контроля качества (см. 7.16).

**11.2.1** Протоколы контроля качества (QC)/обеспечения качества (QA), если они подготовлены в месте проведения испытаний, можно использовать для подтверждения достоверности результата испытания.

**11.2.2** Если протоколы QC/QA не подготовлены в месте проведения испытания, в качестве плана QC/QA может использоваться процедура, приведенная в X.2.

## 12 Проведение испытания

**12.1** Помещают силиконовую септу во втулку и соединяют с клапаном контейнера для пробы, содержащим газообразную пробу (пробы сжиженного газа являются чрезвычайно легко воспламеняющимися жидкостями; см. А.1.7). Открывают клапан контейнера таким образом, чтобы воздух выходил из всех соединений, и затем закручивают втулку так, чтобы на септу воздействовало незначительное прижимное давление. Не закрывают клапан контейнера до тех пор, пока газовый шприц не будет готов для наполнения.

**12.2** Закручивают клапан на контейнере для пробы до появления незначительного потока газа вблизи септы. Осторожно вводят газовый шприц в септу. (**Предупреждение** – Высокое давление. См. А.1.8.)

**12.3** Отводят поршень и выдерживают в течение периода времени, достаточного для продувки шприца пробой. Затем отводят поршень для наполнения шприца газом объемом не менее 5 см<sup>3</sup>.

**12.4** Прокалывают кончиком иглы септу. Вводят 5,0 см<sup>3</sup> газа в прибор с такой постоянной скоростью, чтобы время, требуемое для введения, составляло 15 с. Определяют концентрацию серы согласно процедуре, приведенной в 10.2 – 10.7.

**12.5** В зависимости от концентрации серы может потребоваться уточнение используемого объема пробы.

**12.6** Указывают холостой объем иглы при записи результатов испытания.

## 13 Обработка результатов

**13.1** Рассчитывают содержание серы в пробе по массе, мг/кг (ppm), по формуле

$$\text{Сера} = (A \times F) / W, \text{ мг/кг}, \quad (8)$$

где  $A$  – площадь под кривой с учетом площади холостого объема иглы при использовании такого же диапазона измерения (Ом), как и при калибровке, см<sup>2</sup>;

$W$  – масса пробы, г;

$F$  – калибровочный коэффициент, мкг S/см<sup>2</sup>.

Для газов:

$$W = \frac{V_g \times 273 \times P \times M}{(273 + C) \times 760 \times 22410}, \quad (9)$$

где  $V_g$  – объем газа, см<sup>3</sup>;

$P$  – барометрическое давление, мм рт. ст.;

$M$  – молекулярная масса газа, г/моль;

$C$  – температура газа, °С.

Для этилена при 23 °С и 760 мм рт. ст.:

$$W = V_g \times 0,001154. \quad (10)$$

## СТБ 2385-2014

Для жидкости:

$$W = V_L / 1000 \times d, \quad (11)$$

где  $V_L$  – объем, мкл;  
 $d$  – плотность, г/мл.

**13.2** В случае приборов, оснащенных микропроцессором или компьютером, значения содержания серы, выраженные в миллионных долях по массе [млн<sup>-1</sup> (ppm)], могут быть рассчитаны автоматически с использованием соответствующего программного обеспечения.

### 14 Протокол испытания

**14.1** Результаты определения записывают в протокол испытания с округлением до 0,1 мг/кг со ссылкой на настоящий стандарт.

### 15 Прецизионность метода

**15.1** Для оценки достоверности результатов следует руководствоваться критериями, приведенными ниже.

#### 15.1.1 Повторяемость

Расхождение между двумя последовательными результатами испытаний, полученными одним и тем же оператором при работе на одном и том же оборудовании при одинаковых условиях на идентичном испытуемом продукте в течение длительного промежутка времени при нормальном и правильном выполнении метода, только в одном случае из двадцати может превысить значения, приведенные ниже.

Диапазон измерения  
От 0 до 10 мг/кг

Повторяемость  
0,4 мг/кг

#### 15.1.2 Воспроизводимость

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами испытаний, полученными разными операторами в разных лабораториях на идентичном испытуемом продукте в течение длительного промежутка времени при нормальном и правильном выполнении метода, только в одном случае из двадцати может превысить значения, приведенные ниже.

Диапазон измерения  
От 0 до 10 мг/кг

Воспроизводимость  
5 мг/кг

#### 15.2 Смещение

Смещение метода настоящего стандарта не может быть определено из-за отсутствия соответствующего стандартного образца, содержащего следовые количества серы в этилене.

## Приложение А (обязательное)

### А.1 Меры по предупреждению опасности

#### А.1.1 Уксусная кислота

**А.1.1.1 Предупреждение** – Может вызвать серьезные ожоги кожи и повреждение глаз. Продолжительное вдыхание концентрированных паров может нанести вред. Следует избегать контакта с кожей, попадания в глаза или на одежду. Применяют при соответствующей вентиляции.

#### А.1.2 Сжатые газы (аргон, гелий, азот)

**А.1.2.1 Предупреждение** – Сжатый газ находится под высоким давлением.

Уменьшает содержание кислорода, доступного для дыхания.

Баллон хранят закрытым.

Применяют при соответствующей вентиляции.

Не допускается входить в складские помещения, предварительно не проветрив их соответствующим образом.

Всегда необходимо использовать редуктор давления.

Перед использованием баллона снижают давление в редукторе.

Не допускается подавать сжатый воздух из баллона в баллон.

Не допускается смешивать газы в баллоне.

Не допускается падение баллона.

Обеспечивают надежное крепление баллона в течение всего времени его использования.

При открытом вентиле баллона не допускается находиться вблизи выходного отверстия.

Баллон предохраняют от воздействия солнечного света и источников тепла.

Баллон предохраняют от воздействия коррозионных сред.

Не допускается использовать баллон без маркировки.

Не допускается использовать поврежденные баллоны или баллоны с вмятинами.

Только для технического использования.

Не допускается использовать для ингаляции.

#### А.1.3 Йод

**А.1.3.1 Предупреждение** – Пары высокотоксичны.

Может вызвать раздражение или ожоги глаз, носа и глотки.

Следует избегать нагревания и продолжительного вдыхания паров.

Следует избегать контакта с кожей.

#### А.1.4 Изооктан

**А.1.4.1 Предупреждение** – Чрезвычайно легковоспламеняющаяся жидкость.

Вреден при вдыхании.

Пары могут вспыхнуть.

Хранят вдали от источников тепла, искр и открытого огня.

Контейнер хранят закрытым.

Применяют при соответствующей вентиляции.

Следует избегать накопления паров и исключить все источники возгорания, особенно взрывоопасные электрические приборы и нагреватели.

Следует избегать длительного вдыхания паров или аэрозолей.

Следует избегать длительного или частого контакта с кожей.

#### А.1.5 Кислород

**А.1.5.1 Предупреждение** – Кислород интенсивно ускоряет горение.

Хранят вдали от масел и смазочных материалов.

Не допускается использовать масла и смазочные материалы на редукторах, манометрах и регулирующих устройствах.

Используют совместно с оборудованием, подготовленным для снабжения кислородом, путем тщательной очистки для удаления масел, смазочных материалов или других горючих веществ.

## СТБ 2385-2014

Горючие вещества хранят вдали от кислорода и удаляют источники воспламенения.

Поверхности содержат в чистоте для предотвращения воспламенения и/или взрыва при контакте с кислородом.

Всегда необходимо использовать редуктор давления.

Перед использованием баллона снижают давление в редукторе.

Все используемое оборудование и баллоны должны быть приемлемыми и рекомендуемыми для снабжения кислородом.

Не допускается подавать сжатый кислород из баллона в баллон.

Не допускается смешивать газы в баллоне.

Не допускается падение баллона.

Обеспечивают надежное крепление баллона в течение всего времени его использования.

Баллон хранят закрытым.

При открытом вентиле баллона не допускается находиться вблизи выходного отверстия.

Только для технического использования.

Не допускается использовать для ингаляции.

Баллон предохраняют от воздействия солнечного света и источников тепла.

Баллон предохраняют от воздействия коррозионных сред.

Не допускается использовать баллон без маркировки.

Не допускается использовать поврежденные баллоны или баллоны с вмятинами.

Подробная информация по технике безопасности при использовании кислорода приведена в буклетах Ассоциации по сжатым газам (Compressed Gas Association) G-4 и G-4.1.

### **А.1.6 Азид натрия**

#### **А.1.6.1 Предупреждение – Высокотоксичен.**

Вдыхание может вызвать тошноту, удушье, головокружение и головную боль.

Контакт с пылью может вызвать раздражение глаз.

Следует избегать вдыхания пыли или паров подкисленных растворов.

Следует избегать контакта с кожей, попадания в глаза или на одежду.

После работы тщательно вымыть руки.

### **А.1.7 Легковоспламеняющийся газ**

**А.1.7.1 Предупреждение –** Чрезвычайно легковоспламеняющийся (сжиженный) газ под высоким давлением.

Хранят вдали от источников тепла, искр и открытого огня.

Применяют при соответствующей вентиляции.

Не допускается падение баллона.

Обеспечивают надежное крепление баллона в течение всего времени его использования.

Баллон предохраняют от воздействия солнечного света и источников тепла.

Всегда необходимо использовать редуктор давления.

Перед использованием баллона снижают давление в редукторе.

Не допускается подавать содержимое баллона в другой баллон.

Не допускается смешивать газы в баллоне.

Баллон хранят закрытым.

Не допускается входить в складские помещения, предварительно не проветрив их соответствующим образом.

При открытом вентиле баллона не допускается находиться вблизи выходного отверстия.

Баллон предохраняют от воздействия коррозионных сред.

Не допускается использовать баллон без маркировки.

Не допускается использовать поврежденные баллоны или баллоны с вмятинами.

Только для технического использования.

Не допускается использовать для ингаляции.

## Приложение X (справочное)

### X.1 Вывод кулонометрических формул, используемых в 13.1

X.1.1 Конфигурация пиролизной трубки и печи может быть любой при условии соблюдения требований к рабочим параметрам. На рисунке X.1.1 приведено типовое оборудование, используемое в настоящее время.

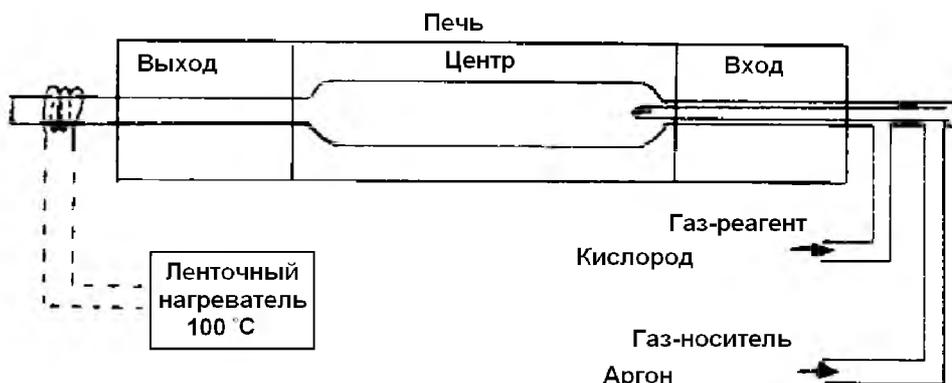


Рисунок X.1.1 – Пиролизная трубка

X.1.2 Типовое кулонометрическое оборудование в сборе и протекание через него газа-окислителя для определения следовых количеств серы показаны на рисунке X.1.2.

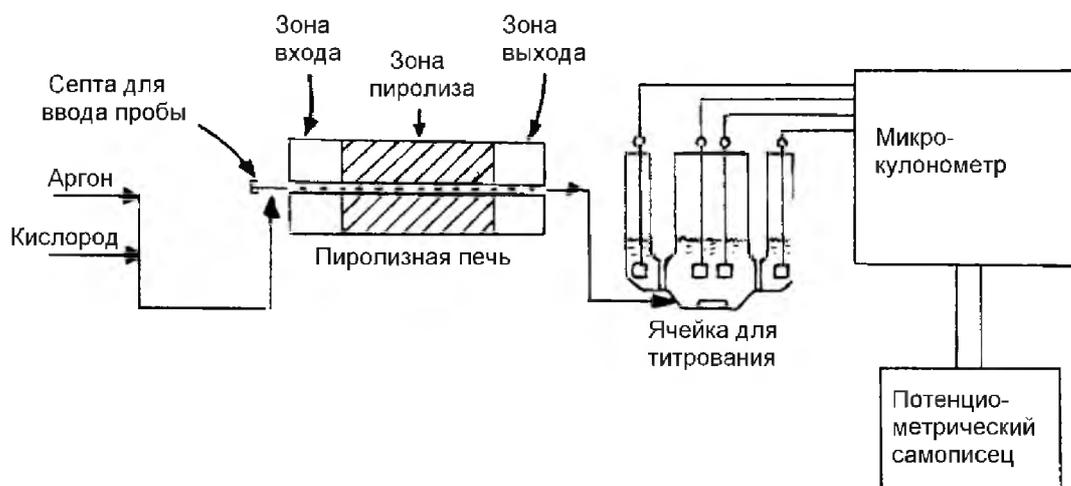


Рисунок X.1.2 – Схема кулонометрического оборудования для определения следовых количеств серы

### X.1.3 Вывод формул

X.1.3.1 Вывод формул основан на кулонометрическом восстановлении трийодид ионов (йода), израсходованных в реакции, протекающей в микрокулонометрической ячейке для титрования ( $I_3^- \rightarrow 3I^- + H^+$ ). Количество образовавшегося реагента (трийодид ионов) с начала титрования и до прерывания тока в конце титрования прямо пропорционально суммарному перенесенному заряду  $Q$ .

X.1.3.2 В большинстве случаев используется ток постоянной силы, поэтому результат умножения силы тока  $i$  в амперах (кулонов в секунду) на время  $T$  (в секундах) является величиной количества электричества  $Q$  (в кулонах), необходимого для генерации йода, эквивалентного реагенту, т. е.  $Q = iT$ . Следовательно, количество эквивалентов реагента равно  $Q/F$ , где  $F$  – постоянная Фарадея, равная 95500 °C на эквивалент.

## X.1.3.3 Следовательно, для нахождения массы реагента

$$\text{Концентрация серы} = \frac{\text{Масса серы, г}}{\text{Масса пробы, г}} = \frac{\frac{Q(C)}{FC} \times \frac{16 \text{ г}}{\text{экв}}}{\text{Масса пробы, г}} \quad (\text{X.1.1})$$

$$\text{мкгS} = A \text{ см}^2 \times \frac{0,1 \text{ мВ} \times \frac{2 \text{ мин}}{\text{см}} \times \frac{60 \text{ с}}{\text{мин}} \times \frac{10^{-3} \text{ В}}{\text{мВ}} \times \frac{16 \text{ г}}{\text{экв}} \times \frac{10^6 \text{ мкг}}{\text{г}}}{R \text{ Ом} \times \frac{96500^\circ\text{C}}{\text{экв}} \times \frac{A \times c}{C} \times f}, \quad (\text{X.1.2})$$

где  $A \text{ см}^2$  – площадь пика, измеренная в квадратных сантиметрах;  
 $0,1 \text{ мВ/см}$  – чувствительность записи для самописца;  
 $2 \text{ мин/см}$  – скорость ленты в минутах на сантиметр;  
 $60 \text{ с/мин}$  – коэффициент перевода времени из минут в секунды;  
 $10^{-3} \text{ В/мВ}$  – коэффициент перевода напряжения из вольт в милливольты;  
 $16 \text{ г/экв}$  – грамм-эквивалент серы;  
 $10^6 \text{ мкг/г}$  – коэффициент пересчета массы из микрограммов в граммы;  
 $R \text{ (Ом)}$  – установленный диапазон микрокулометра в омах,  
 подставляя  $V/R = I$  (ампер), (X.1.3)

получаем:

$$Q \cdot A \cdot c = A \text{ см}^2 \times \frac{0,1 \text{ мВ} \times \frac{2 \text{ мин}}{\text{см}} \times \frac{60 \text{ с}}{\text{мин}} \times \frac{10^{-3} \text{ В}}{\text{мВ}}}{R \text{ Ом}}, \quad (\text{X.1.4})$$

где  $F$  –  $96500 \text{ }^\circ\text{C/экв}$ , постоянная Фарадея (электрический эквивалент массы одного грамм-эквивалента любого вещества);  
 $A \cdot c / ^\circ\text{C}$  – коэффициент пересчета кулонов в ампер-секунды;  
 $f$  – коэффициент выхода (отношение измеренного содержания серы  $S$ ,  $\text{млн}^{-1}$  (ppm) в стандартном образце к известному содержанию серы  $S$ ,  $\text{млн}^{-1}$  (ppm), в данном стандартном образце).

Следовательно,

$$\text{мкгS} = \frac{A \times 12 \times 10^{-3} \text{ А} \cdot c \times \frac{16 \text{ г}}{\text{экв}} \times \frac{10^6 \text{ мкг}}{\text{г}}}{R \times 96500 \text{ Ч} f}, \quad (\text{X.1.5})$$

$$\text{мкгS} = \frac{A \times 12 \times 10^{-3} \times 16 \times 10^6 \text{ мкг}}{R \times 96500 \times f}, \quad (\text{X.1.6})$$

$$\text{мкгS} = \frac{A \times 1,99}{R \times f \times \text{объем} \times \text{плотность}}. \quad (\text{X.1.7})$$

Поскольку  $\text{млн}^{-1}(\text{ppm}) = \text{мкг/г}$ :

$$\text{млн}^{-1} \text{ ppm } S = \frac{A \cdot 1,99}{R \times f \times \text{объем, мкл} \times 10^{-3} \frac{\text{мл}}{\text{мкл}} \times \text{плотность, } \frac{\text{г}}{\text{мл}}}, \quad (\text{X.1.8})$$

$$\text{млн}^{-1} \text{ ppm } S = \frac{A \times 1,99 \times 10^3}{R \times f \times \text{объем} \times \text{плотность}}. \quad (\text{X.1.9})$$

Поскольку масса = объем × плотность

$$\text{млн}^{-1}(\text{ppm}) S = (A \times 1,99) / (R \times f). \quad (\text{X.1.10})$$

## X.1.3.4 Вывод формул при использовании дискового интегратора

Площадь пика  $A$  в формуле (X.1.7) выражается в квадратных сантиметрах. Однако она также может быть выражена числом отсчетов. Следовательно,  $A \text{ см}^2 = \text{число отсчетов} \times 10^{-3}$ , поскольку  $1 \text{ см}^2 = 1000$  отсчетов. Следовательно, подстановка числа отсчетов  $\times 10^{-3}$  вместо  $A$  в формуле (5) дает:

$$\text{мкг } S = (\text{число отсчетов} \times 1,99 \times 10^{-3}) / (R \times f). \quad (\text{X.1.11})$$

Следовательно:

$$\text{млн}^{-1} \text{ ppm } S = \frac{\text{Число отсчетов} \times 1,99}{R \times \text{объем, мкл} \times \text{плотность, } \frac{\text{г}}{\text{мл}} \times f}, \quad (\text{X.1.12})$$

$$\text{млн}^{-1} (\text{ppm}) S = (\text{число отсчетов} \times 1,99 \times 10^{-3}) / (R \times \text{масса, г} \times f).$$

Примечание X.1.1 – Число отсчетов = 100 × показание интегратора при отклонении на всю шкалу.

## X.2 Проведение контроля качества

**X.2.1** Проверяют правильность работы оборудования и выполнения процедуры испытания, анализируя образцы контроля качества (QC-образцы).

**X.2.2** Перед выполнением контроля процесса измерения пользователю настоящего метода необходимо определить среднее значение и контрольные предельные значения для QC-образца. См. ASTM D6299 MNL 7<sup>6)</sup>.

**X.2.3** Записывают результаты контроля качества с использованием контрольных карт или других статистически эквивалентных технических приемов для подтверждения статистически контролируемого статуса общего процесса испытания. При отсутствии конкретных требований в методе испытания можно руководствоваться указаниями по частоте испытаний QC-образцов, приведенными в настоящем приложении. См. ASTM D6299 MNL 7<sup>6)</sup>. Анализируют результаты испытаний QC-образцов, выходящие за пределы контрольных значений, для определения причин их появления. В результате данного анализа может потребоваться проведение калибровки оборудования.

**X.2.4** Периодичность испытаний QC-образцов зависит от важности измеряемого качественного параметра, продемонстрированной стабильности процесса испытания и требований потребителя. В общем случае испытания QC-образцов должны проводиться каждый раз в день испытания рядовых проб. Частота испытаний QC-образцов должна быть увеличена, если при проведении ежедневных испытаний анализируется большое количество проб. Однако, если будет показано, что испытание находится в рамках статического контроля, частота испытаний QC-образцов может быть уменьшена. Прецизионность испытания QC-образца следует периодически проверять на соответствие прецизионности настоящего метода для обеспечения качества данных. См. ASTM D6299 MNL 7<sup>6)</sup>.

**X.2.5** Рекомендуется, чтобы QC-образец по возможности был типовым представителем обычно анализируемых проб. QC-образцы должны быть в достаточном количестве для планируемого периода их использования и должны сохранять однородность и стабильность при заданных условиях хранения.

**X.2.6** Дополнительные указания по контролю качества и техническим приемам с использованием контрольных карт приведены в ASTM D6299 MNL 7<sup>6)</sup>.

<sup>6)</sup> MNL 7 Manual on Presentation of Data Control Chart Analysis, 6th Ed., Section 3 (Руководство по представлению данных анализа с использованием контрольных карт, 6-е издание, раздел 3), ASTM International.

Ответственный за выпуск *Т. В. Варивончик*

---

Сдано в набор 13.01.2015. Подписано в печать 19.02.2015. Формат бумаги 60×84/8. Бумага офсетная.  
Гарнитура Arial. Печать ризографическая. Усл. печ. л. 1,97 Уч.-изд. л. 1,27 Тираж 2 экз. Заказ 137

---

Издатель и полиграфическое исполнение:  
Научно-производственное республиканское унитарное предприятие  
«Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС)  
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий  
№ 1/303 от 22.04.2014  
ул. Мележа, 3, комн. 406, 220113, Минск.