



## ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

---

Газ природный

**МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ С ПОМОЩЬЮ ГАЗОВОЙ  
ХРОМАТОГРАФИИ И ПЛАМЕННОГО ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ДЕТЕКТОРА**

**СТ РК АСТМ Д 6228-2011**

*ASTM D6228 - 10 Standard Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Flame Photometric Detection (IDT)*

**Издание официальное**

Данный государственный стандарт КазИнСт основан на ASTM D 6228 - 10 «Standard Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Flame Photometric Detection», авторское право принадлежит АСТМ Интернешнел, 100 Барр Харбор Драйв, Вест Конекшен, Штат Пенсильвания, 19428, США. Переиздается с разрешением АСТМ Интернешнел.

**Комитет технического регулирования и метрологии  
Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан  
(Госстандарт)**

**Астана**

## Предисловие

**1 ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН** РГП «Казахстанский институт стандартизации и сертификации» и ТОО «Kaz Business Solutions».

**2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Приказом Председателя Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан от «4» октября 2011 года № 517-од.

**3 Настоящий стандарт идентичен** ASTM D 6228 - 10 Standard Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Flame Photometric Detection (Газ природный. Метод определения содержания серы с помощью газовой хроматографии и пламенного фотометрического детектора), авторское право принадлежит АСТМ Интернешнел, 100 Барр Харбор Драйв, Вест Конекшен, Штат Пенсильвания, 19428, США. Переиздается с разрешением АСТМ Интернешнел.

ASTM D 6228-10 разработан подкомитетом D03.05 Комитета ASTM D03 «Газовое топливо».

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

Перевод с английского языка (en).

Степень соответствия – идентичная (IDT).

**4 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ  
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ**

2016 год  
5 лет

**5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ**

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

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

---

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН**

---

**Газ природный**  
**МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ С ПОМОЩЬЮ ГАЗОВОЙ**  
**ХРОМАТОГРАФИИ И ПЛАМЕННОГО ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ДЕТЕКТОРА**

---

Дата введения 2012-07-01

**1 Область применения**

Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания соединений серы и легких углеводородов в природном газе и газовом топливе в диапазоне от 0,02 мг/м<sup>3</sup> (20 пикограмм, 0,014 ppmv) до 20 мг/м<sup>3</sup> (20000 пикограмм, 14 ppmv) серы в 0,01 см<sup>3</sup> образце при помощи газовой хроматографии (GC) с пламенным фотометрическим детектором (FPD) или пульсирующим пламенным фотометрическим детектором (PFPD).

Настоящий стандарт применим к газовым хроматографам с капиллярной колонкой при помощи FPD или PFPD.

Значения должны выражаться в единицах величин Международной системы единиц.

В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности. Пользователь стандарта несет ответственность за установление соответствующих правил техники безопасности и охраны труда, а также определение пригодности нормативных ограничений до применения настоящего стандарта.

**2 Нормативные ссылки**

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные нормативные документы:

СТ РК 1.9-2007 Государственная система технического регулирования Республики Казахстан. Порядок применения международных, региональных и национальных стандартов иностранных государств, других нормативных документов по стандартизации в Республике Казахстан.

ASTM D 1265-05\* Standard Practice for Sampling Liquefied Petroleum (LP) Gases (Manual Method) (Методика отбора проб сжиженных нефтяных газов (ручным методом)).

ASTM D 1945-03(2010)\* Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography (Метод испытаний для анализа природного газа при помощи газовой хроматографии).

ASTM D 3609-00(2010)\* Standard Practice for Calibration Techniques Using Permeation Tubes (Методы градуирования при помощи капиллярных трубок).

ASTM D 4468-85(2006)\* Standard Test Method for Total Sulfur in Gaseous Fuels by Hydrogenolysis and Rateometric Colorimetry (Метод определения содержания общей серы в газовом топливе при помощи гидрогенолиза и колориметрии измерения скорости).

ASTM D 4626-95(2010)\* Standard Practice for Calculation of Gas Chromatographic Response Factors (Метод вычисления коэффициентов чувствительности детектора газовой хроматографии).

ASTM D 5287-08\* Standard Practice for Automatic Sampling of Gaseous Fuels (Метод автоматического отбора проб газового топлива).

---

\* Применяется в соответствии с СТ РК 1.9

## СТ РК АСТМ Д 6228-2011

ASTM D 5504-08\* Standard Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Chemiluminescence (Метод испытаний для определения соединений серы в природном газе и газовом топливе при помощи газовой хроматографии и хемилюминесценции).

ASTM E840-95(2005)\* Standard Practice for Using Flame Photometric Detectors in Gas Chromatography (Методы использования пламенных фотометрических детекторов в газовой хроматографии).

EPA -15\* Determination of Hydrogen Sulfide, Carbonyl Sulfide and Carbon Disulfide Emissions from Stationary Sources, 40 CFR, Chapter 1, Part 60, Appendix A (Определение сульфида водорода, сернистого карбонила и эмиссии сероуглерода из стационарных источников, 40 CFR, Глава 1, Часть 60, Приложение А).

EPA-16\* Semicontinuous Determination of Sulfur Emissions from Stationary Sources, 40 CFR, Chapter 1, Part 60, Appendix A (Полунепрерывное определение излучения серы из стационарных источников, 40 CFR, Глава 1, Часть 60, Приложение А).

**ПРИМЕЧАНИЕ** При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по ежегодно издаваемому информационному указателю «Нормативные документы по стандартизации» по состоянию на текущий год и соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться замененным (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

### 3 Сокращения и определения

В настоящем стандарте применяются следующие сокращения с соответствующими определениями:

3.1 Общее сокращение соединения углеводорода заключается в обозначении числа атомов углерода в соединении. Префикс используется для указания формы углеродной цепи, тогда как нижний индекс обозначает число атомов углерода, например, стандартный декан равен n-C<sub>10</sub>, изотетрадекан равен i-C<sub>14</sub>.

3.2 Соединения серы приводят по их инициалам или формулам, например, метил меркаптан - MeSH, диметил сульфид - DMS, карбонил сульфид - COS, трисульфид дитрет-бутила - DtB-TS и тетрагидотиофен - ТНТ или тиофан.

### 4 Сущность метода

4.1 Отбор проб. Анализ серы выполняется на месте для устранения потенциального ухудшения пробы при хранении. Характеристики реакции компонентов соединений серы могут вызвать проблемы при отборе проб и при анализе. Пробы собираются и хранятся в контейнерах, не реагирующих с соединениями серы (из огнеупорной пленки). Контейнеры для пробы наполняются и продуваются. Лабораторное оборудование также должно быть инертным, в хорошем состоянии и пассивировано газом, содержащим соединения серы, для обеспечения надежных результатов. Необходима частая градуировка и ежедневная верификация (проверка) градуировочной кривой. Пробы необходимо анализировать в течение 24 ч после отбора для понижения ухудшения. Стабильность анализируемых соединений серы доказывается экспериментально, в этом случае время от отбора и анализа продлевается (См. ASTM D 1265 и ASTM D 5287).

\* Применяется в соответствии с СТ РК 1.9

4.2 Введение пробы. 1 см<sup>3</sup> аликвоты пробы вводится в газовый хроматограф, где проходит через капиллярную колонку, способную отделять соединения серы на составные компоненты.

4.3 Пламенные фотометрические детекторы (FPD и PFPD). При сгорании, водородом, соединения серы выделяют световую энергию, характерную для всех видов серы. Свет выявляется в трубке фотоумножителя (PMT). Отклик PMT пропорционален концентрации или количеству серы. Большинство соединений серы, в том числе сернистые одоранты, обнаруживаются этим методом.

4.4 Другие детекторы. Настоящий метод испытаний изложен в первую очередь для (FPD и PFPD). Подобный газовый хроматографический (GC) метод может использоваться с другими детекторами, специальными для серы, при условии их достаточной чувствительности и селективности ко всем соединениям серы в требуемом диапазоне измерения.

4.5 Другие методы испытаний GC. Методы испытаний GC, применяющие хемиллюминесценцию серы (см. ASTM D 5504), восстанавливающий измеритель скорости (см. ASTM D 4468), и электрохимические детекторы доступны или находятся в разработке.

## 5 Значение и применение

5.1 Многие источники природного газа и нефтяного газа содержат и различные количества и типы соединений серы, являются коррозионными для оборудования, и могут ингибировать или разрушать катализаторы, использованные при обработке газа. Их точное измерение важно для обработки газа, управления и потребления.

5.2 Небольшие количества, 1/4 частей на миллион (1/4 ppm) соединений серных одорантов, добавляют к природному газу и сжиженному нефтяному газу с целью безопасности. Некоторые соединения одорантов бывают реагирующими и могут окисляться, формируя более устойчивые соединения, имеющие более низкие пределы запахов. Настоящие газовые топлива анализируются на присутствие серных одорантов для обеспечения соответствующих уровней одоранта в целях безопасности.

5.3 Настоящий метод испытаний предлагает метод определения отдельных видов серы в газовом топливе и содержание общей серы по расчету. Газовая хроматография используется для определения других компонентов в газовом топливе, в том числе газ, не конденсирующийся в нормальных условиях и органические компоненты (см. ASTM D 1945). Настоящий метод испытаний обуславливает использование специального метода GC с одним из более частых детекторов измерения.

## 6 Аппаратура

6.1 Хроматограф. Возможно применение газового хроматографа, со следующими рабочими характеристиками.

6.1.1 Система впуска образца. Пробы газа вводятся в газовый хроматограф при использовании автоматического или с ручным управлением крана дозатора для ввода газообразных проб из нержавеющей стали в нагретой камере для крана, постоянно управляемой при температуре на 50 °C выше температуры, при которой отбирались пробы газа. TFE (тетрафторэтилен)-фторуглеродные трубки, этиленпропиленовые (EPR), трубки из пассивированного твердого раствора 316, или другие трубки, изготовленные из непроницаемого, несорбируемого и не реагирующего материала, по возможности короткие и с тепловым следом при одинаковой температуре, должны использоваться для переноса пробы из пробоотборника в кран дозатора для ввода газообразных проб. 1,0 см<sup>3</sup>

градуировочная петля, изготовленная из неактивных материалов, например, из дезактивированного кварцевого стекла или пассивированного твердого раствора 316 используется во избежание возможного распада реактивных видов серы. Возможно применение других размеров градуировочных петель установленного объема для различных диапазонов концентрации. Всю впускную систему необходимо содержать в хорошем состоянии и часто проводить оценку для соответствия со следовыми количествами реактивных соединений серы, таких, как трет-бутил меркаптан.

6.1.1.1 Ввод пробы непосредственно в колонку. Для FPD рекомендуется использовать 1/2-метровую часть дезактивированной предколонки, прикрепленной к передней части аналитической колонки. Предколонка соединяется непосредственно к крану дозатора для ввода газообразных проб для введения пробы непосредственно в колонку.

6.1.1.2 Ввод пробы с делением потока. Для PFPD колонка соединяется с выпаривающим распылителем, применяющим световое излучение, предназначенное для обеспечения линейного ввода пробы с делением потока (например, 50:1). Управление потока связанного газа носителя должно быть соответствующей точности для обеспечения воспроизводимых потоков колонки и скорости деления для поддержания аналитической целостности.

6.1.2 Цифровой передатчик давления. Градуированный датчик давления вакуума с цифровым индикатором может быть оборудован для отбора проб при различном давлении для получения градуировочных кривых.

6.1.3 Программное устройство температуры колонки. Хроматограф способен выполнять линейно программируемую тепловую операцию в диапазоне от 30 °C до 200 °C, в установках программируемой скорости от 0,1 °C до 30 °C. Программируемая скорость должна быть достаточно восстанавливаемой для получения повторяемости времени удержания 0,05 мин (3 секунды).

6.1.4 Управление и выявление выделением несущего газа. Управление постоянным потоком несущего и детекторного газа является критичным для оптимальных и соответствующих аналитических эксплуатационных характеристик. Управление лучше всего обеспечивается использованием регуляторов давления и закрепленных дросселей. Расход газа измеряется соответствующими средствами, и требуемый расход газа указывается при использовании манометра. Регуляторы массового расхода, способные поддерживать расход газа постоянным с точностью до  $\pm 1\%$  при постоянном расходе может применяться. Давление подачи газа, поставляемого в газовый хроматограф, должно превышать, по меньшей мере, на 69 кПа регулируемый газ в приборе для компенсации противодействия системы. В целом, давление подачи 552 кПа должно быть достаточным.

6.1.5 Детектор. Пламенный фотометрический детектор (FPD) или пульсирующий пламенный фотометрический детектор (PFPD), градуированные в специальном режиме определения серы, используются для настоящего метода испытаний. Другие детекторы, упомянутые в 4.4, не рассматриваются в настоящем методе испытаний (см. ASTM E840). Пульсирующий пламенный фотометрический детектор (PFPD) является одним из новых проектов FPD. Давление и расход жидкости водорода и атмосферного газа, используемые в детекторе, могут различаться.

Выбор детектора для использования должен основываться на его эксплуатационных характеристиках для предполагаемого применения. Детектор необходимо установить в соответствии со спецификациями изготовителя и отрегулировать на наилучшие эксплуатационные характеристики чувствительности и селективности.

6.1.5.1 Принцип работы. При сгорании серосодержащих соединений в насыщенном водороде, количественно производят соединения  $S_2$  в возбужденном состоянии

(см. Формулу 1 и 2). Свет, излучаемый от настоящих соединений, обнаруживается фотомножительной трубкой (PMT) (см. Формулу 3).

6.1.5.2 Пламенный фотометрический детектор (FPD) – в (FPD) 393-нм полосовом оптическом фильтре, используется для улучшения селективности обнаружения. Селективность FPD, равняется около  $10^6:1$  по массе серы к массе углерода.

6.1.5.3 Пульсирующий пламенный фотометрический детектор (PFPD) – в PFPD распространение пламени производит реакции газовой фазы, которые приводят к эмиссиям света с особым люминесцентным спектром и продолжительностью. Различия в продолжительности особого выделения совместно с широкополосным оптическим фильтром и кинетикой распространяющегося времени, допускают использование информации о времени и длине волны для улучшения селективности и чувствительности PFPD. Селективность PFPD относительно углеводорода равна  $10^6$ , в зависимости от регулировки клапана или других факторов. Использование регулируемой электроники позволяет принятие двух одновременных взаимно селективных хроматограмм (например, сера и углеводород).



где,  $hv$  - энергия излучаемого света.

6.1.5.4 Коэффициент чувствительности детектора. Интенсивность света не линейна с концентрацией серы, но пропорциональна площади концентрации серы. Взаимоотношения между откликом детектора ( $R_D$ ) и концентрацией серы ( $S$ ) приведены Формулами (4) и (5). Коэффициент  $n$  меньше 2,0.

$$R_D \propto [S]^n \quad (4)$$

$$\text{Log } [S] \propto 1/n \text{ Log } R \quad (5)$$

где,  $n$  - экспоненциальный множитель (1,7 – 2,0).

6.1.5.5 Линейность. Линейная градуировочная кривая воспроизводится при использовании графика в дважды логарифмическом масштабе. Инструменты обеспечивают дополнительные электронные алгоритмы для получения сигнала с прямым линейным откликом. Динамический диапазон настоящей линейной связи равно  $1 \times 10^3$ .

6.2 Колонка. Капиллярная колонка выбирается так, чтобы быть совместимой с детектором и требованиями детектора расхода газа.

6.2.1 Колонка FPD. Применяется 60 м кварцевая открытая трубчатая колонка с 0,53 мм внутренним диаметром, содержащая пленку толщиной 5 мкм связанной жидкой фазы полиметилсилоксана.

6.2.2 Колонка PFPD. Используется кварцевая капиллярная колонка с внутренним диаметром 0.32-мм или меньше и достаточной длины (например, 30 м или 60 м) и фаза для разделения соединений серы. Применяется расход несущего газа гелия 2,0 мл/мин или медленнее.

6.2.3 Колонка обеспечивает достаточное удержание и характеристики разрешения при экспериментальных условиях, приведенных в 7.3. Один пример капиллярной колонки и рабочих условий, использованный с FPD, приведен в Таблице 1. Два образца колонок и рабочих условий, использованных с PFPD приведены в Таблице 2. Другие колонки, которые могут обеспечивать эквивалентное разделение, могут также использоваться.

6.3 Сбор данных:

6.3.1 Самопишущий потенциометр, с диапазоном записи от 0 до 1 мВ, или эквивалентным, с полномасштабным откликом времени не более 2 с.

## СТ РК АСТМ Д 6228-2011

6.3.2 Интегратор. Рекомендуется использование электронного интегрирующего прибора или компьютера. Прибор и программное обеспечение соответствуют следующим требованиям:

6.3.2.1 Графическое представление хроматограммы.

6.3.2.2 Цифровое изображение хроматографических пиковых зон.

6.3.2.3 Идентификация пиков временем удержания или относительным временем удержания.

## 7 Материалы

7.1 Стандарты капиллярных трубок для серы. Газовые стандарты, полученные от отдельных или в комбинации с сертифицированными капиллярными трубками при постоянной температуре и постоянным расходом используются для всех градуировок. Каждая капиллярная трубка взвешивается с точностью до 0,1 мг периодически после того, как скорости проникания сбалансированы и остаются постоянной. Стандартная концентрация вычисляется по потере массы и по разбавлению расхода газа. Помехи, проникающие от каждой трубки, выявляются, измеряются и учитываются при потере массы, если они присутствуют выше уровня 0,1 % проникающих серных соединений (см. ASTM D 3609).

7.2 Газовые стандарты для сжатого цилиндра. Настоящие смеси могут быть источником погрешностей, если их стабильность при хранении не может гарантироваться.

**ПРИМЕЧАНИЕ** Серные соединения могут быть воспламеняемыми и вредными, или опасными для жизни человека при попадании внутрь.

7.3 Газ для анализа. Гелий, водород, или азот высокой степени чистоты (99,999 % минимальной степени чистоты).

**ПРИМЕЧАНИЕ** Гелий, водород, и азот являются сжатым газом при высоком давлении. Дополнительное очищение рекомендуется при помощи молекулярных сит или других пригодных веществ для удаления воды, кислорода и углеводородов. Доступное давление должно быть достаточным для обеспечения постоянного расхода несущего газа (см. 6.1.4).

7.3.1 FPD и PFPD имеют различные требования для расхода несущего газа. Например, с PFPD расход несущего газа не должен превышать 2,0 мл/мин (He) для предотвращения охлаждения пламени.

7.3.2 При использовании водорода в качестве несущего газа, потребуются регулировки для расхода водорода детектора; необходима консультация изготовителя детектора.

7.3.3 Азот не должен использоваться в качестве несущего газа с PFPD.

7.4 Водород. Используют водород высокой степени чистоты (99,999 % минимальной степени чистоты) в качестве топлива для обоих детекторов.



Таблица 1 - Рабочие параметры GC – FPD

Газовая градуировочная петля	1,0 мл при 120°C
Тип ввода	Непосредственно в колонку
Колонка	60 м × 0,53 мм внутр. диаметра × 5 мкм пленки, кварцевая открытая трубчатая колонка со связанной метилсиликоновой жидкой фазой
Несущий газ	Гелий при 11,0 мл/мин или при расходе, допускающем элюирование CH <sub>4</sub> приблизительно в течение 2,1 мин.
Колоночный термостат	30 °C задержки газа 1,5 мин, 15 °C/мин до 200 °C, удержка 8 мин или по требованию
Детектор	Пламенный фотометрический детектор (FPD) H <sub>2</sub> /коэффициент избытка воздуха, установленный изготовителем, 250 °C, 20 мл/мин, подпиточный газ гелий

Таблица 2 - Рабочие параметры GC – PFPD

Параметр	Колонка 1	Колонка 2
Газовая градуировочная петля	1,0 мл при 1500 °C	1,0 мл при 1500 °C
Тип ввода	Деление потока; коэффициент деления 50:1	Деление потока; коэффициент деления 50:1
Колонка	Быстро регулирующаяся колонка GS-GasPro PLOT, 30 м × 0.32 мм внутр. диаметра	Быстро регулирующаяся J&W селективная колонка с низким содержанием серы, 60 м × 0,32 мм внутр. диаметра
Несущий газ	Гелий при расходе 2 мл/мин	Гелий при расходе 2 мл/мин
Программа термостата	60 °C в течение 2 мин, 20 °C/мин до 260 °C, задержка в течение 5 мин, общее время прогона 17 мин	50 °C в течение 5 мин, 5 °C/мин до 200 °C, задержка в течение 0,1 мин, общее время прогона 35,1 мин
Детектор	Пульсирующий пламенный фотометрический детектор (FPD) H <sub>2</sub> /коэффициент избытка воздуха, регулируется для анализа серы, 250 °C, 2 мм камера сгорания, оптический фильтр BG-12, R1924 PMT	Пульсирующий пламенный фотометрический детектор (FPD) H <sub>2</sub> /коэффициент избытка воздуха, регулируется для анализа серы, 200 °C, 2 мм камера сгорания, оптический фильтр BG-12, R1924 PMT

ПРИМЕЧАНИЕ Водород является чрезвычайно горючим газом при высоком давлении.

7.5 Атмосферный воздух. Используют сжатый атмосферный воздух высокой степени чистоты (99.999 % минимальной степени чистоты) в качестве окислителя для обоих детекторов.

ПРИМЕЧАНИЕ Сжатый воздух является газом при высоком давлении, поддерживающим горение.

## 8 Подготовка аппарата

### 8.1 Хроматограф

Вводят в эксплуатацию в соответствии с инструкциями изготовителя. Стандартные рабочие условия приведены в Таблице 1 (FPD) и Таблице 2 (PFPD).

### 8.2 Детектор

Вводят детектор в эксплуатацию в соответствии с инструкциями изготовителя. Потоки воздуха и водорода регулируются надлежащим образом в соответствии с инструкцией, предоставленной изготовителем.

#### 8.2.1 Пламенный фотометрический детектор (FPD)

С включенным пламенем FPD отслеживает сигнал для проверки соответствия с шумом сигнала и отклонением, установленным изготовителем. Пламя FPD поддерживается для получения соответствующей и оптимальной чувствительности для диапазона обнаружения.

#### 8.2.2 Пульсирующий пламенный фотометрический детектор (PFPD)

Обеспечивает соответствие выделения серы, частоты пульса, электронного ограничения и рассчитанной обнаруживающей способности спецификациям изготовителя.

### 8.3 Введение пробы

Градуировочная петля 1,0 см<sup>3</sup> используется для проверки технических характеристик. Линейная градуировочная кривая определяется при помощи стандартов различных концентраций или при помощи ввода единого градуировочного стандарта при различном давлении от 13,3 кПа до 133 кПа. Если применяется последний метод, концентрация серных компонентов рассчитывается при помощи следующей Формулы (6):

$$S_n = (P_s/P_o) \times C_n \quad (6)$$

где,  $S_n$  - рассчитанная концентрация соединений серы в отобранном газе в молях или объеме;

$P_s$  - давление отбора проб абсолютное;

$P_o$  - лабораторное давление окружающей среды как абсолютное;

$C_n$  - концентрация соединений серы в градуировочном стандарте.

8.4 Градуировка отклика детектора. Анализируют градуировочный газ и получают хроматограммы и пиковые зоны. Определяют линейный диапазон отклика детектора при помощи методов введения пробы, приведенных в 8.3. График в двойном логарифмическом масштабе конструируется с рассчитанным фактором прямолинейной корреляции. Рассчитывают относительный коэффициент чувствительности детектора серы (см. Метод D4626) каждого соединения серы при атмосферном давлении по Формуле (7):

$$F_n = (S_n/A_n) \times L_n \quad (7)$$

где,  $F_n$  - коэффициент чувствительности детектора серы соединения;

$S_n$  - концентрация соединения серы в отобранном газе в молях или в объеме;

$A_n$  - пиковая зона измеренного соединения серы;

$L_n$  - содержание серы в соединении, моль.

Все серные соединения одного класса имеют приблизительно одинаковый коэффициент чувствительности детектора. Коэффициент чувствительности детектора ( $F_n$ ) каждого соединения серы должен быть в пределах 10 %  $F_n$  для диметилсульфида. Ежедневное изменение  $F_n$  не должно превышать 5 %. Детектор поддерживает и регулирует расход для оптимизации эксплуатационных характеристик, если  $F_n$  превышает это ограничение. Таблица 3 приводит общие соединения серы, обнаруженные в газовом топливе и их свойства для расчета.

**Таблица 3 - Физические характеристики общих серных соединений**

Соединение	Относительная молекулярная масса	% серы	Точка кипения	Давление пара, кПа при 37,78 °С
H <sub>2</sub> S	34,08	94,09	- 60,3	...
COS	60,08	53,37	-50,2	...
MeSH	48,11	66,65	6,2	214
EtSH	62,13	51,61	35,0	112
DMS	62,13	51,61	37,3	103
CS <sub>2</sub>	76,14	84,23	46,5	...
IPrSH	76,16	42,10	52,6	61
TBM	90,19	35,55	64,0	41
NPrSH	76,16	42,10	67,0	35
MES	76,16	42,10	67,0	36
THT	88,17	36,37	120	4,6
di-EtS	90,19	35,55	92,0	...
DMDS	94,20	68,08	109,7	...
di-Et-DS	122,25	52,46	154,0	...

8.5 Помехи. Существует два типа помех, которые влияют на количественную оценку.

8.5.1 Гашение углеводорода. Углеводороды производят эффект гашения при выявлении серы в результате образования большого количества диоксида углерода в пламени, подавляя образование SO<sub>2</sub>. Гашение уменьшается при помощи оптимизации хроматографических условий для разделения интересующих компонентов серы от больших углеводородов, присутствующих в матрице пробы. Пламенный ионизационный детектор (FID) или детектор тепловой проводимости (TCD) могут применяться для определения присутствия вмешивающихся углеводородов. При использовании PFPD второй канал настраивается для контроля (отслеживания) присутствия углеводородов, как приведено на Рисунках 2 и 3. Деление пробы или введение меньшего объема пробы используется для смягчения воздействия гашения, если концентрация серы значительно выше предела выявления метода.

8.5.1.1 Самогашение. Обратная реакция, приведенная в Формуле (3), производит самогашение. Это происходит, когда излучаемый свет резорбирован до достижения фотопумпного. Самогашение происходит в присутствии большой концентрации соединений серы в пламени, превышающей диапазон линейности детектора. Оно часто производит пик в виде M с перевернутым сигналом в наивысшей точке пика компонента, что ошибочно может определяться как два тесно элюированных соединения. Деление пробы или малые введения пробы могут устранять такой эффект.

8.6 Хроматография. Хроматограммы анализа типичного природного газа приведены на Рисунках 1, 2 и 3 (относительно отклика в сравнении с временем задержки). Время

задержки отобранных соединений серы на Рисунке 1 приведены для информации в Таблице 4. Время задержки может изменяться значительно в зависимости от хроматографических условий. Последовательность элюирования и распространение пиков серы и формы их пиков должны оставаться прежними. Достаточное разрешение, определенное как основное деление прилегающих пиков, должно быть достигнуто. Основное деление двух пиков определяется, когда сигнал детектора первого соединения возвращается в точку, по меньшей мере, на 5 % ниже наименьшего из двух пиков.

## 9 Процедура

### 9.1 Отбор и приготовление аликвот пробы:

9.1.1 Пробы газа. Проб поставляются в лабораторию в специальных кондиционированных контейнерах для проб с высоким давлением или в сумках Тедлар<sup>3</sup> при атмосферном давлении. Анализ пробы производится в течение 24 ч после отбора.

9.2 Установка прибора. Устанавливают GC, колонку и детектор в соответствии с рабочими параметрами, приведенными в Таблице 1 (FPD) или Таблице 2 (PFPD).

9.3 Эксплуатационные характеристики прибора. Анализируют отобранные стандарты для подтверждения хроматографических эксплуатационных характеристик (см. 8.6), времени задержки (Таблица 4) и коэффициентов чувствительности детектора (см. 8.4). Градуировка, выполненная в начале и в конце каждого прогона или серии прогонов в течение 24 часов не превышает  $\pm 5\%$ .

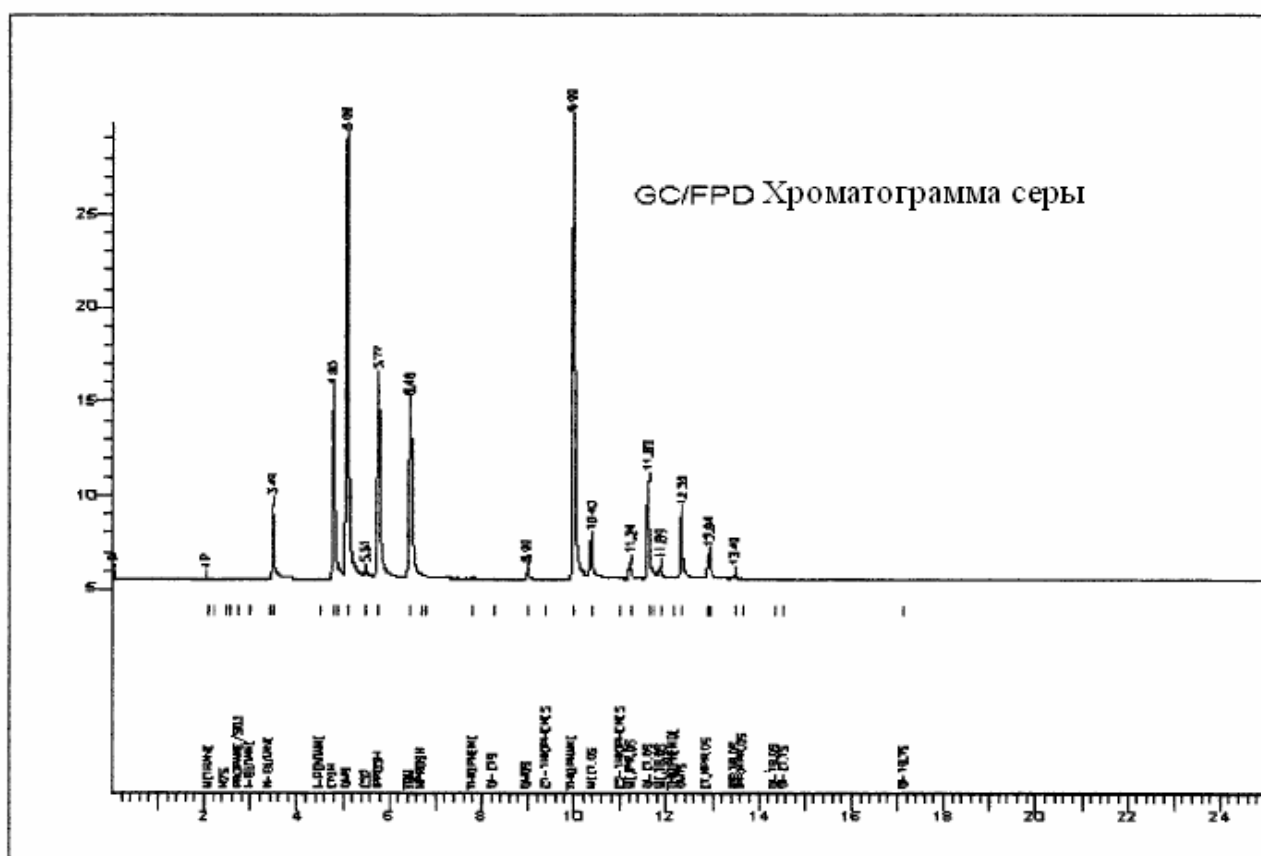


Рисунок 1 - Хроматограмма композитного одоризованного природного газа, полученного при использовании FPD и условий, приведенных в Таблице 1.

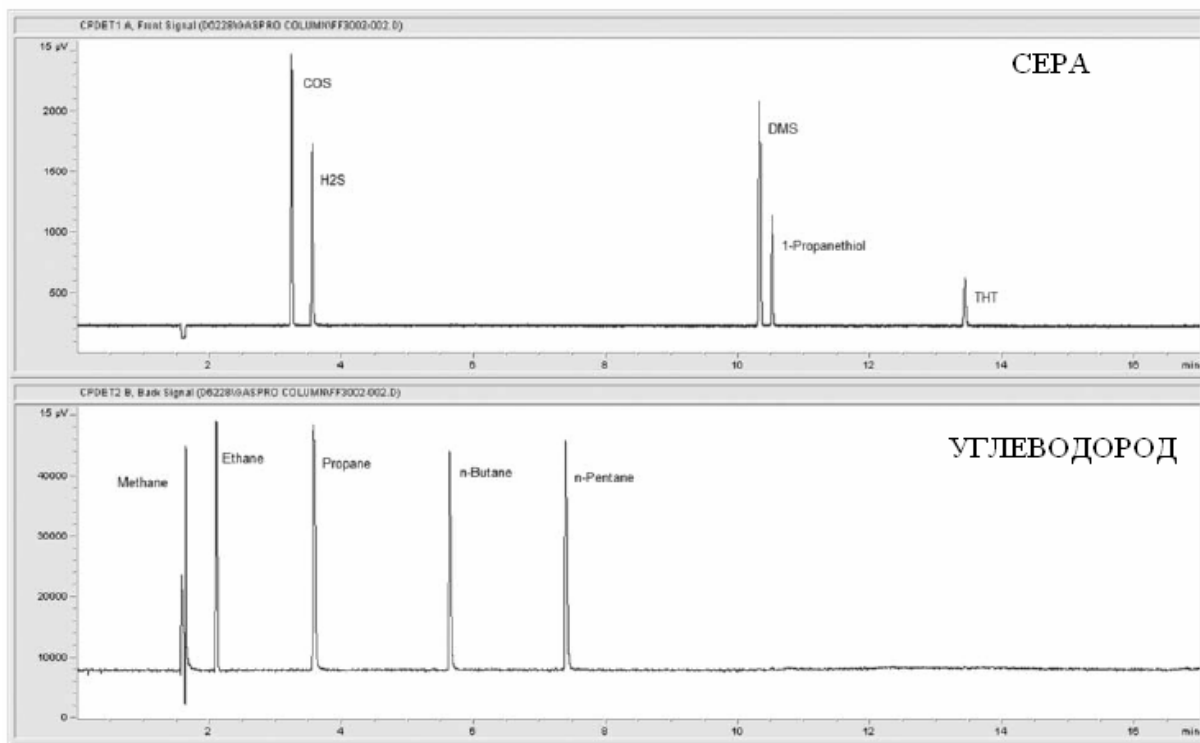


Рисунок 2 - Синхронные хроматограммы серы и углеводорода смешанного природного газа, полученные при использовании PFPD и условий, приведенных в Таблице 2, колонке №1.

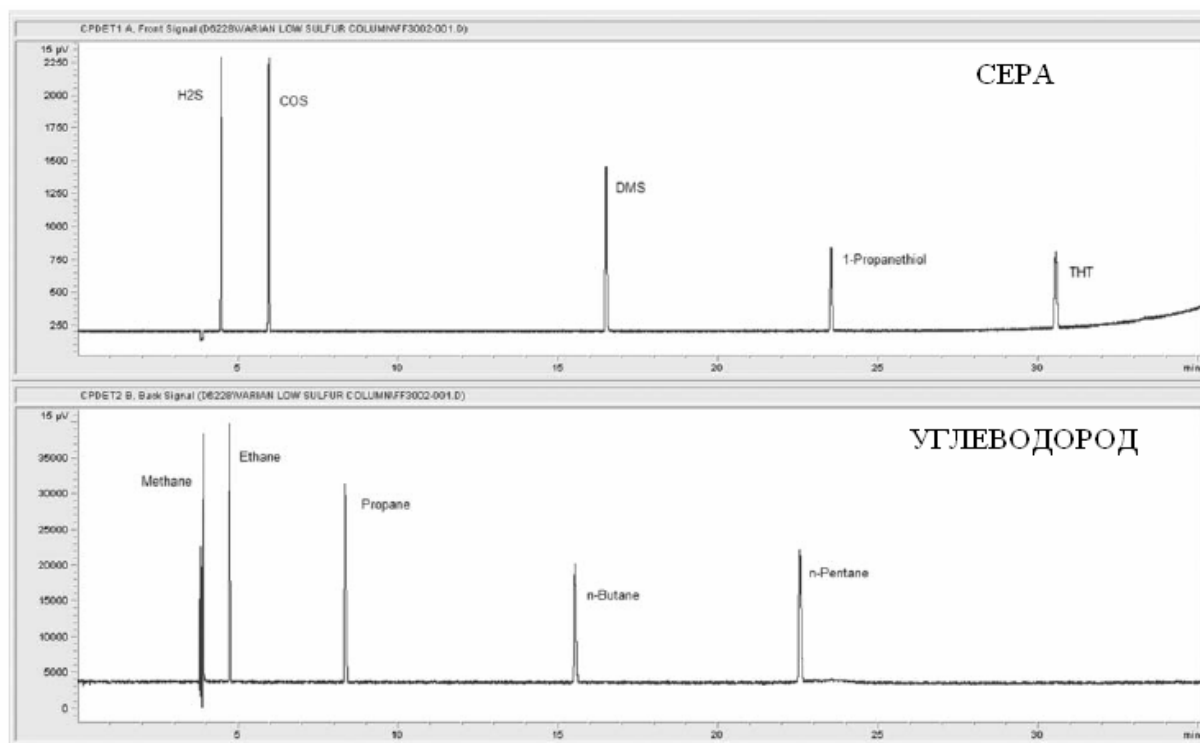


Рисунок 3 - Синхронные хроматограммы серы и углеводорода смешанного природного газа, полученные при использовании PFPD и условий, приведенных в Таблице 2, колонке №2.

Таблица 4 - Время удержания компонентов серы, приведенные на рисунке 1.

RT, мин	Соединение	RT, мин	Соединение	RT, мин	Соединение
2.09	Метан	5,50	CS <sub>2</sub>	11,23	M-iPr-DS
2.20	Этан	5,80	iPrSH	11,62	DEDS
2.45	H <sub>2</sub> S	6,45	TBM	11,74	M-nPr-DS
2.55	COS	6,70	nPrSH	11,90	M-tB-DS
2.65	Пропан	6,80	MES	12,35	DMTS
3.00	i-бутан	7,80	тиофен	12,87	E-nPr-DS
3.40	n-бутан	8,25	DES	12,98	DiPr-DS
3.52	MeSH	9,00	DMDS	13,50	iPr-tB-DS
4.50	i-пентан	9,42	M-тиофены	13,65	iPr-nPr-DS
4.75	EtSH	9,95	THT	14,35	DtB-DS
4.90	n-пентан	10,37	MEDS	14,55	DEt-TS
5.10	DMS	11,00	C <sub>27</sub> тиофены	17,15	DtB-TS

9.4 Внешняя стандартная градуировка. Анализируют градуировочную стандартную смесь для подтверждения градуировочной кривой, определенной в 8.3 и 8.4 и определяют стандартные коэффициенты чувствительности детектора для анализа пробы.

9.5 Анализ пробы. Откачивают воздух и продувают трубки из пробоотборника через пробоотборную петлю в газовом хроматографе. Вводят 1,0 мл краном-дозатором для ввода газообразных проб по 8,3. Если размер пробы превышает линейный диапазон детектора, уменьшают размер пробы, используя меньшую петлю или более низкое давление при отборе проб. Выполняют анализ в соответствии с условиями, установленными в Таблице 1 (FPD) для Таблицы 2 (PFPD). Получают хроматографические данные посредством потенциометрической записи (графической), цифрового интегратора, или хроматографической системы данных на основе компьютера. Исследуют графическое изображение или цифровые данные на присутствие погрешности, превышающие продольные составляющие и повторяют введение и анализ. Различие между соответствующими пиковыми зонами повторных прогонов не превышает 5 %.

9.6 Идентификация соединения. Серные соединения идентифицируются по их времени удержания, установленного при градуировке. Все соединения без соответствующих стандартов идентифицируются как отдельные неизвестные.

## 10 Вычисление

10.1 Определяют хроматографическую пиковую зону каждой составляющей и используют коэффициент чувствительности детектора (см. Формулу (7)), полученный в результате градуировочного прогона для расчета количества каждого соединения серы, присутствующего и поправленного на введенное давление. Количество каждого

неизвестного серного соединения рассчитывается при помощи коэффициента чувствительности близлежащего прилегающего установленного соединения, если это соединение показывает нормальную пиковую форму.

$$C_n = (A_n/F_n) (P_o/P_s) / L_n \quad (8)$$

где,  $C_n$  - концентрация соединения серы в газе в молях или в объеме;

$A_n$  - пиковая зона измеренного соединения серы;

$F_n$  - коэффициент чувствительности детектора серы в соединении;

$P_o$  - лабораторное атмосферное давление;

$P_s$  - давление отбора проб;

$L_n$  - содержание серы в соединении, моль.

## 11 Протокол испытания

11.1 В отчете приводят идентификацию и концентрацию каждого отдельного серного соединения в ppmv. В отчете указывают сумму всех компонентов серы с точностью до ppmv (частей на миллион) или пикограмма в качестве общей серы.

## 12 Точность метода

12.1 Точность этого метода на основе статистического анализа результатов межлабораторных испытаний следующая:

### 12.1.1 Сходимость

Расхождение между последовательными результатами испытания, полученными одним и тем же лаборантом на одной и той же аппаратуре при постоянных действующих условиях испытания при нормальном и правильном выполнении метода испытания в течение длительного времени, может превышать значения только в одном случае из двадцати. Единые результаты лабораторных испытаний для FPD приведены в Таблице 5

**Таблица 5 - Сходимость пламенного фотометрического детектора (FPD)**

Соединение серы	ppmv	Сходимость
COS	2,07	± 0,06
DMS	3,63	± 0,12
NPM	3,72	± 0,12
DMDS	2,00	± 0,06
THT	6,44	± 0,16

12.1.2 Сходимость FPD (один оператор и один аппарат). Разница между последовательными результатами испытаний, полученными одним лаборантом на одном аппарате при постоянных рабочих условиях на идентичном испытательном материале должна в итоге, при нормальной и правильной работе настоящего метода испытаний, превышать следующие значения только в одном случае из двадцати. Единые результаты лабораторных испытаний для PFPD приведены в Таблице 6.

Таблица 6 - Сходимость пульсирующего пламенного фотометрического детектора (PFP) (Один лаборант и аппарат)

Соединение серы	Колонка №1		Колонка №2	
	ppmv	Сходимость	ppmv	Сходимость
COS	4,16	± 0,05	5,37	± 0,11
H <sub>2</sub> S	3,59	± 0,10	4,64	± 0,11
DMS	3,63	± 0,09	5,14	± 0,10
1-пропантиол	3,22	± 0,05	3,86	± 0,07

---

УДК 662.753.1.001.4:006.354

МКС 75.160.20

**Ключевые слова:** Пламенное фотометрическое обнаружение; газовая хроматография; пульсирующий пламенный фотометрический детектор; серные соединения, одоранты

---