

Газы углеводородные
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕЙ
ЛЕТУЧЕЙ СЕРЫ МЕТОДОМ
УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ**

Газы вуглеводародныя
**ВЫЗНАЧЭННЕ ЗМЯШЧЭННЯ АГУЛЬнай
ЛЯТУЧАЙ СЕРЫ МЕТАДАМ
УЛЬТРАФІЯЛЕТАВАЙ ФЛУАРЭСЦЭНЦЫІ**

(ASTM D6667-10, 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 D6667-10 Standard Test Method for Determination of Total Volatile Sulfur in Gaseous Hydrocarbons and Liquefied Petroleum Gases by Ultraviolet Fluorescence (Стандартный метод определения общей летучей серы в углеводородных газах и сжиженных углеводородных газах ультрафиолетовой флуоресценцией).

Стандарт ASTM разработан подкомитетом D02.03 по элементному анализу технического комитета по стандартизации ASTM D02 по нефтепродуктам и смазочным материалам Американского общества по испытаниям и материалам (ASTM).

Перевод с английского языка (en).

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

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

В разделе «Нормативные ссылки» и тексте стандарта ссылки на 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 Оборудование.....	2
6 Реактивы	4
7 Предупреждения об опасности	5
8 Отбор проб.....	5
9 Подготовка оборудования	5
10 Калибровка и стандартизация.....	6
11 Проведение испытания	7
12 Обработка результатов.....	7
13 Протокол испытания.....	8
14 Контроль качества	8
15 Прецизионность и смещение метода	8
Приложения (справочные).....	10

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

**Газы углеводородные
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕЙ ЛЕТУЧЕЙ СЕРЫ
МЕТОДОМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ****Газы углеводородные
ВЫЗНАЧЭННЕ ЗМЯШЧЭННЯ АГУЛЬНАЙ ЛЯТУЧАЙ СЕРЫ
МЕТАДАМ УЛЬТРАФІЯЛЭТАВАЙ ФЛУАРЭСЦЭНЦЫ****Gaseous hydrocarbons
Determination of total volatile sulfur by ultraviolet fluorescence method**

Дата введения 2015-07-01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания общей летучей серы в углеводородных газах и сжиженных углеводородных газах. Данный метод может применяться для анализа природных, переработанных и конечных продуктов с содержанием серы в диапазоне значений от 1 до 100 мг/кг (см. примечание 1).

Примечание 1 – С оценкой обобщенного (нижнего) предела количественного определения (PLOQ), информацией, касающейся стабильности пробы, и другой общей информацией, полученной при проведении межлабораторных испытаний, можно ознакомиться в исследовательском отчете ASTM ¹⁾.

1.2 Данным методом не могут быть обнаружены соединения серы, которые не испаряются в условиях испытания.

1.3 Метод, установленный в настоящем стандарте, может применяться для определения общей летучей серы в сжиженных углеводородных газах, содержащих менее 0,35 % (по массе) галогена (ов).

1.4 Значения, выраженные в единицах СИ, следует считать стандартными.

1.5 Настоящий стандарт не рассматривает всех проблем безопасности (при их наличии), связанных с его применением. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за обеспечение техники безопасности, охрану здоровья человека и определение границ применимости стандарта до начала его применения. Особые предупреждения приведены в 3.1, а также в разделах 6 и 7.

2 Нормативные ссылки**2.1** Стандарты ASTM ²⁾:

ASTM D1070-03(2010) Стандартный метод определения относительной плотности газообразных топлив

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

ASTM D3700-14 Стандартное руководство по отбору проб сжиженных углеводородных газов с использованием цилиндров с плавающим поршнем

ASTM D5287-08 Стандартное руководство по автоматическому отбору проб газообразных топлив

ASTM D6299-13e1 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

¹⁾ Подтверждающие материалы хранятся в архиве штаб-квартиры ASTM International и могут быть получены по запросу исследовательского отчета RR:D02-1506.

²⁾ Информацию о ссылочных стандартах можно найти на веб-сайте ASTM www.astm.org или получить в службе работы с потребителями по адресу service@astm.org. Информацию о Ежегоднике стандартов ASTM можно найти на странице Document Summary на веб-сайте.

2.2 Стандарты Ассоциации производителей газа (GPA)³⁾:

GPA S 2166-05 Отбор проб природного газа для анализа методом газовой хроматографии

GPA S 2174-93 Отбор проб жидких углеводородов для анализа методом газовой хроматографии

3 Сущность метода

3.1 Для введения газообразных проб используют нагреваемый кран-дозатор. Пробы сжиженных углеводородных газов вводят с помощью крана-дозатора, соединенного с нагреваемой расширительной камерой. Газообразная проба затем поступает в трубку высокотемпературного сжигания, в которой сера окисляется до диоксида серы (SO₂) в атмосфере, обогащенной кислородом. Вода, образующаяся в результате сжигания пробы, удаляется, и газообразные продукты сгорания пробы далее подвергаются воздействию ультрафиолетового света. Молекулы диоксида серы (SO₂) поглощают энергию ультрафиолетового света и переходят в возбужденное состояние. Флуоресцентное излучение, испускаемое возбужденными молекулами SO₂* при их возврате в нормальное (стабильное) состояние, детектируется фотоумножительной трубкой, результирующий сигнал является мерой содержания серы в пробе. (**Предупреждение** – Чрезмерное воздействие ультрафиолетового света вредно для здоровья. Оператор должен избегать воздействия на свое тело, особенно на глаза, не только прямого ультрафиолетового света, но также и присутствующего вторичного и рассеянного излучения).

4 Значение и применение метода

4.1 Присутствие серы в сжиженных углеводородных газах, предназначенных для использования в качестве топлива, приводит к выделению SO_x с отработавшими газами и может привести к коррозии двигателя и выхлопных систем. Некоторые катализаторы процессов химических и нефтеперерабатывающих производств могут отравляться серосодержащими материалами, присутствующими в исходном сырье. Настоящий метод испытания может применяться для определения серы в перерабатываемом исходном сырье, для измерения содержания серы в конечных продуктах, а также для проведения испытаний с целью подтверждения соответствия, если данный метод будет признан регулирующим органом.

5 Оборудование

5.1 Печь

Используют электрическую печь, обеспечивающую поддержание температуры (1075 ± 25) °С, достаточной для пиролиза всей пробы и окисления серы до SO₂.

5.2 Трубка для сжигания

Используют кварцевую трубку для сжигания, конструкция которой обеспечивает возможность прямого впрыска в нагреваемую зону окисления печи. Трубка для сжигания должна быть оснащена боковыми отводами для подачи кислорода и газа-носителя. Зона окисления должна быть достаточно длинной (см. рисунок 1) для обеспечения полного сгорания пробы (см. 11.3). На рисунке 1 показана типовая трубка для сжигания. Использование трубок другой конструкции допускается, если при этом не ухудшается прецизионность.

³⁾ Имеются в наличии в Ассоциации производителей газа (GPA), 6526 E. 60th St., Tulsa, OK 74145.

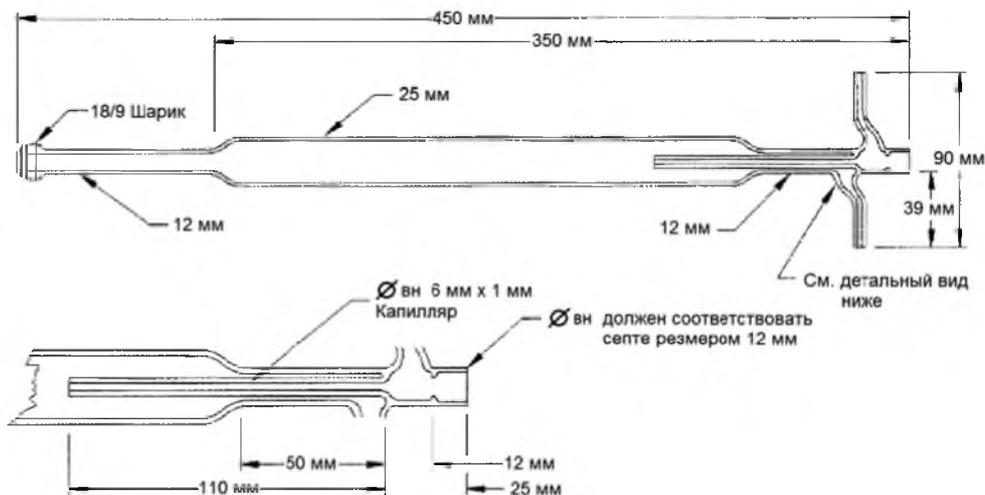


Рисунок 1 – Пример типовой кварцевой пиролизной трубки с прямым вводом

5.3 Контроль расхода

Оборудование должно быть оснащено регуляторами расхода, обеспечивающими поддержание непрерывной подачи кислорода и газа-носителя с заданной скоростью.

5.4 Осушительная трубка

Оборудование должно быть оснащено механизмом для удаления водяных паров, образующихся при сгорании пробы. Водяные пары могут быть удалены с помощью мембранной осушительной трубки или проницаемого осушителя селективного капиллярного действия, предназначенными для удаления влаги.

5.5 Ультрафиолетовый флуоресцентный детектор, представляющий собой количественный детектор, обеспечивающий измерение излучения, испускаемого в результате флуоресценции диоксида серы при его облучении ультрафиолетовым светом.

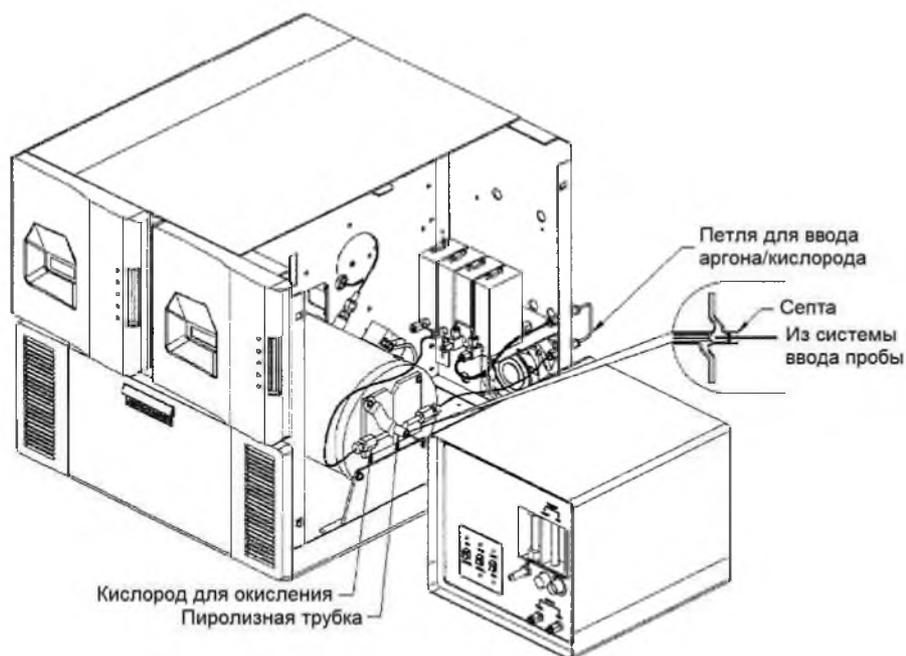


Рисунок 2 – Пример взаимного расположения анализатора общей серы и крана-дозатора газообразной или жидкой пробы

5.5 Система ввода пробы

Система оснащена нагреваемыми краном-дозатором для ввода газообразной пробы и/или краном-дозатором для ввода пробы сжиженных углеводородных газов с нагреваемой расширительной камерой, соединенной со входом в окислительную зону (см. рисунок 2). Система продувается инертным газом-носителем и должна обеспечивать возможность количественной подачи анализируемого продукта в окислительную зону при контролируемой и воспроизводимой скорости, составляющей приблизительно 30 мл/мин. Пример системы ввода пробы приведен на рисунке 3.

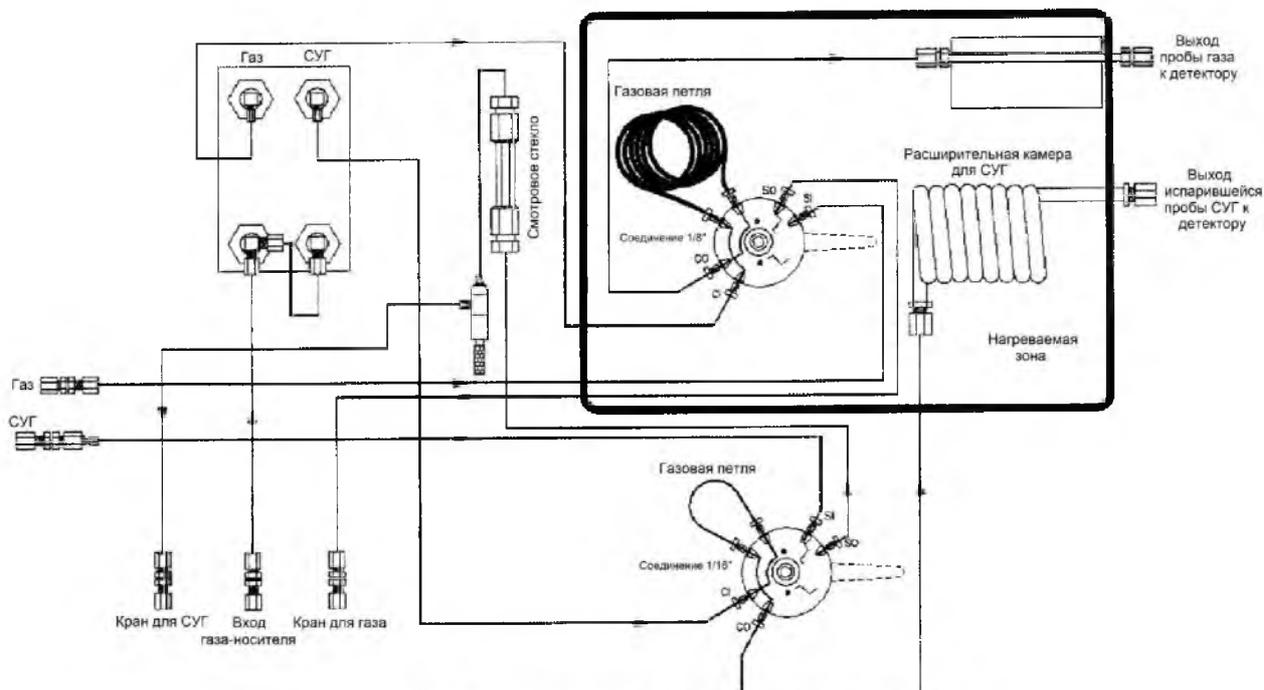


Рисунок 3 – Движение потока в системе ввода пробы

5.6 Ленточный самописец, эквивалентное электронное устройство регистрации данных, интегратор или регистрирующее устройство (при необходимости).

6 Реактивы

6.1 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 наличии⁴⁾. Можно использовать реактивы другой степени чистоты, если предварительно установлено, что степень чистоты данных реактивов достаточно высокая и при их использовании не уменьшается прецизионность определения.

6.2 Инертный газ

Используют только аргон или гелий высокой степени чистоты (предназначенные для хроматографии или для использования в качестве нулевых газов) с содержанием основного вещества не менее 99,998 %, содержанием влаги не более 5 мг/кг. **[Предупреждение – Аргон или гелий могут находиться в сжатом состоянии под высоким давлением (см. 7.1).]**

⁴⁾ «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.

6.3 Кислород высокой степени чистоты (предназначенный для хроматографии или для использования в качестве нулевого газа) с содержанием основного вещества не менее 99,998 %, содержанием влаги не более 5 мг/кг, высушенный над молекулярными ситами [**Предупреждение** – Кислород сильно усиливает горение и может находиться в сжатом состоянии под высоким давлением (см. 7.1).]

6.4 Калибровочные стандартные смеси

Должны использоваться сертифицированные калибровочные смеси, имеющиеся в продаже, или калибровочные газы, приготовленные с использованием сертифицированных устройств с проницаемыми трубками. В таблице 1 перечислены вещество – источник серы и матрицы растворителей, использовавшиеся при проведении внутрилабораторных исследований (см. примечания 2 и 3).

Таблица 1 – Типовые стандартные вещества

Источник серы	Растворитель
Диметилсульфид	<i>n</i> -бутан изобутан пропилен пропан

Примечание 2 – Допускается использовать другие источники серы и растворители, если при этом не ухудшается прецизионность и точность.

Примечание 3 – Калибровочные стандартные смеси обычно периодически повторно смешивают и сертифицируют в зависимости от частоты их использования и срока хранения. Срок хранения указанных калибровочных стандартных смесей может составлять от 6 до 12 мес.

6.5 Образцы контроля качества (QC-образцы)

Используют образцы, предпочтительно представляющие собой порции одного или нескольких газов или сжиженных углеводородных газов, которые являются стабильными и представительными по отношению к пробам анализируемых продуктов.

7 Предупреждения об опасности

7.1 Метод испытания предусматривает использование высоких температур, легковоспламеняющихся углеводородов и газов под высоким давлением. Все используемые контейнеры для проб и аппаратура для транспортирования проб должны быть изготовлены из материалов, предназначенных для хранения углеводородов под давлением. Следует проявлять повышенную осторожность при использовании легковоспламеняющихся материалов вблизи окислительной печи.

8 Отбор проб

8.1 Пробы отбирают в соответствии с ASTM F307, ASTM D1265, ASTM D3700, ASTM D5287, GPA S 2174 или GPA S 2166. Пробы после их отбора из партии анализируют в возможно короткий срок для предотвращения потерь серы или загрязнения в результате взаимодействия или контакта с контейнерами для проб.

8.2 Если проба сразу не используется, перед отбором испытуемой порции данную пробу тщательно перемешивают в ее контейнере. Использование изолированных или специально подготовленных контейнеров для проб может позволить уменьшить перекрестное загрязнение и улучшить стабильность пробы.

9 Подготовка оборудования

9.1 Выполняют сборку оборудования и проверяют на отсутствие утечек в соответствии с инструкциями изготовителя.

9.2 Типовые настройки и условия работы оборудования приведены в таблице 2.

9.3 Регулируют чувствительность прибора и стабильность базовой линии и выполняют подготовительные процедуры для прибора в соответствии с указаниями изготовителя.

Таблица 2 – Типовые рабочие условия

Температура системы ввода пробы	(85 ± 20) °С
Расход газа-носителя в системе ввода пробы	25 – 30 мл/мин
Температура печи	(1075 ± 25) °С
Установка расхода кислорода в печи	375 – 450 мл/мин
Установка расхода подаваемого кислорода	10 – 30 мл/мин
Установка расхода подаваемого газа-носителя	130 – 160 мл/мин
Размер пробы газа	10 – 20 мл
Размер пробы сжиженного углеводородного газа (СУГ)	15 мкл

10 Калибровка и стандартизация

10.1 По таблице 3 выбирают калибровочный диапазон с учетом предполагаемой концентрации серы в анализируемых пробах, используя предпочтительно соединение серы и растворитель, представительные по отношению к анализируемым пробам (см. примечание 4). В таблице 3 приведены типовые диапазоны, однако при необходимости также могут применяться более узкие диапазоны, чем указанные в данной таблице. Однако прецизионность метода при применении более узких диапазонов, чем указаны в таблице 3, не определялась. Убеждаются в том, что стандартные растворы, используемые для калибровки, охватывают концентрации анализируемых проб.

Таблица 3 – Типовые калибровочные диапазоны для серы и калибровочные значения концентраций

Кривая I Концентрация серы, мг/кг	Кривая II Концентрация серы, мг/кг
Холостая смесь	Холостая смесь
5,00	10,00
10,00	50,00
	100,00

Примечание 4 – Количество калибровочных смесей, используемых для построения калибровочной кривой, может быть различным.

10.2 Кран-дозатор для ввода пробы, установленный в положение «загрузка», соединяют с контейнером для пробы под давлением.

10.3 Выполняют измерение количества вводимого продукта, заполняя пробоотборную петлю крана-дозатора системы ввода пробы анализируемой матрицей (см. таблицу 2) (см. примечания 5 и 6).

Примечание 5 – Введение проб постоянного или аналогичного размера для всех анализируемых продуктов в выбранном рабочем диапазоне обеспечивает одинаковые условия сжигания и может упростить обработку результатов.

Примечание 6 – Допускается использование автоматических устройств для переноса и ввода пробы.

10.3.1 Продувают пробоотборную петлю достаточным количеством калибровочного материала для обеспечения введения представительной пробы продукта.

10.3.2 Если в случае проб сжиженных углеводородных газов в видимой части жидкой линии присутствуют пузырьки газа, промывают пробоотборную петлю для введения новой порции пробы с целостной линией жидкости.

10.4 Включают анализатор и вводят калибровочный материал в соответствии с инструкциями изготовителя прибора.

10.5 Калибруют прибор, используя один из приведенных ниже способов.

10.5.1 Многоточечная калибровка

10.5.1.1 Если прибор оснащен функцией самокалибровки, проводят три раза анализ калибровочных стандартных смесей и контрольной (холостой) смеси, используя процедуру, приведенную в 10.2 – 10.4.

10.5.1.2 Калибруют анализатор в соответствии с инструкцией изготовителя (см. раздел 14) для определения концентрации серы. Калибровочная кривая обычно является линейной, и проверку надлежащего функционирования системы следует проводить не реже одного раза каждый день при использовании прибора (см. примечание 7).

Примечание 7 – Допускается использовать другие способы построения калибровочной кривой, если при этом не ухудшается точность и прецизионность. Необходимая частота проведения калибровок может быть установлена с использованием карт контроля качества или других технических приемов для обеспечения/контроля качества.

10.5.2 Калибровка по одной точке

10.5.2.1 Используют калибровочную смесь (6.4) с содержанием серы, близким к содержанию серы в анализируемых пробах (с максимальным отклонением $\pm 25\%$).

10.5.2.2 Руководствуются инструкцией изготовителя прибора для установки его нуля путем проведения анализа без введения калибровочной смеси.

10.5.2.3 Выполняют измерения для калибровочной смеси не менее трех раз.

10.5.2.4 Вычисляют калибровочный коэффициент K , выраженный числом отсчетов на нанограмм серы (число отсчетов/нг S), в соответствии с 12.2.

11 Проведение испытания

11.1 Отбирают пробу для испытания в соответствии с процедурой, указанной в разделе 8. Обычно концентрация серы в испытуемой пробе ниже максимальной и выше минимальной концентрации серы в стандартных смесях, используемых для калибровки.

11.2 Измеряют отклик для испытуемой пробы, используя одну из процедур, приведенных в 10.2 – 10.4.

11.3 Осматривают трубку для сжигания и другие компоненты линии потока для проверки полноты окисления испытуемой пробы.

11.3.1 Уменьшают скорость впрыскивания пробы в печь и/или используют пробу меньшего размера при обнаружении отложений кокса или сажи.

11.4 Очистка и повторная калибровка

Очищают все компоненты с отложениями кокса или сажи в соответствии с инструкцией изготовителя. После очистки или регулировки выполняют сборку оборудования и проверяют на отсутствие утечек. Перед проведением повторного анализа пробы выполняют повторную калибровку прибора.

11.5 Для получения результата определения три раза проводят измерение для каждой испытуемой пробы и рассчитывают среднее арифметическое значение отклика детектора.

11.6 Значения плотности, необходимые для вычислений, должны определяться с использованием метода по ASTM D1070 или аналогичного метода при температуре, при которой проводилось испытание пробы (примечание 8).

Примечание 8 – Если состав матрицы пробы известен, допускается использовать другие методы для определения плотности пробы при условии, что при этом не ухудшается точность и прецизионность метода.

12 Обработка результатов

12.1 Для анализаторов, калибровка которых выполнялась с использованием встроенной функции самокалибровки, содержание серы в испытуемой пробе рассчитывают следующим образом:

$$\text{Сера, мг/кг} = \frac{G \cdot d}{s}, \quad (1)$$

где d – плотность калибровочной смеси, г/мл;

s – плотность пробы, г/мл;

G – измеренное содержание серы в пробе, мг/кг.

12.2 Для анализаторов, калибровка которых выполнялась по одной точке, рассчитывают калибровочные коэффициент (10.5.2.4):

$$K = \frac{A_c}{M_c \cdot \chi S_{cg}}, \quad (2)$$

или

$$K = \frac{A_c}{V_c \cdot \chi S_{cv}}, \quad (3)$$

где A_c – интегрированный отклик детектора для калибровочной смеси, число отсчетов;

M_c – масса впрыснутой калибровочной смеси, мг, измеренная непосредственно или рассчитанная с использованием измеренных значений объема и плотности впрыснутой пробы:

$$M_c = V \cdot D_c, \quad (4)$$

СТБ 2384-2014

где D_c – плотность калибровочной смеси при температуре измерения, г/мл;
 V_c – объем впрыснутой калибровочной стандартной смеси, мкл;
 S_{cg} – содержание серы в калибровочной стандартной смеси, мл/кг;
 S_{cv} – содержание серы в калибровочной стандартной смеси, мг/л.

12.2.1 Рассчитывают среднее арифметическое значение калибровочного коэффициента K и проверяют нахождение его среднеквадратичного отклонения в пределах принятых допусков. Данный калибровочный коэффициент должен определяться каждый день.

12.2.2 Рассчитывают содержание серы S в пробе, мг/кг, по формуле

$$S = \frac{A}{M \times K \times F_g} \quad (5)$$

или

$$S = \frac{A}{V \times K \times F_v}, \quad (6)$$

где K – калибровочный коэффициент, число отсчетов/нг серы;
 M – масса впрыснутого раствора испытуемой пробы, мг, измеренная непосредственно или рассчитанная с использованием измеренных значений объема и плотности впрыснутой пробы:

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

где D – плотность раствора испытуемой пробы при температуре измерения, г/мл;
 V – объем впрыснутого раствора испытуемой пробы, мкл;
 A – интегрированный отклик детектора для пробы, число отсчетов;
 F_g – коэффициент, учитывающий разбавление по массе (отношение массы испытуемой пробы к суммарной массе испытуемой пробы и растворителя), г/г;
 F_v – коэффициент, учитывающий разбавление по объему (отношение массы испытуемой пробы к суммарному объему испытуемой пробы и растворителя), г/мл.

13 Протокол испытания

13.1 Результаты определения содержания серы, равные или превышающие 10 мг/кг, записывают в протокол испытания с округлением до 1 мг/кг. Результаты определения содержания серы, составляющие менее 10 мг/кг, записывают в протокол испытания с округлением до 0,1 мг/кг. Результаты определения указывают со ссылкой на настоящий стандарт.

14 Контроль качества

14.1 Проверяют надлежащее функционирование прибора и соблюдение процедуры испытания путем анализа образцов контроля качества (см. 6.5) после каждой калибровки и впоследствии каждый день при использовании прибора (см. 11.5).

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

14.1.2 Если протоколы QC/QA не подготовлены в месте проведения испытания, в качестве плана QC/QA может использоваться процедура, приведенная в приложении X1.

15 Прецизионность и смещение метода

15.1 Показатели прецизионности и смещения, приведенные ниже, были получены в результате проведения внутрилабораторного исследования, включающего пробы в n -бутане, изобутане и пропанпропиленовой смеси^{1), 5)}.

⁵⁾ Следующее оборудование (указанное в исследовательском отчете RR:D02-1506), изготовленное компанией Antek Instruments (300 Bammel Westfield Rd, Houston, TX, 77090), использовалось для определения показателей прецизионности: анализатор общей серы Antek, модель 9000 (Antek Model 9000 Total Sulfur Analyzer) с системой ввода пробы модели 734 (Model 734 Sample Inlet System). В настоящее время другое оборудование, для которого в результате проведения межлабораторного исследования ASTM была бы продемонстрирована возможность выполнения требований к прецизионности метода, отсутствует. Указанное выше оборудование не является признанным или сертифицированным ASTM.

15.2 Повторяемость

Расхождение между двумя результатами испытания, 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 (где X – среднее арифметическое значение двух сравниваемых результатов):

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

15.3 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 (где X – среднее арифметическое значение двух сравниваемых результатов):

$$R = 0,3130X. \quad (9)$$

15.4 Смещение

Оценка смещения метода настоящего стандарта выполнялась при проведении внутрिलाбораторного исследования путем анализа сертифицированных калибровочных смесей, приготовленных гравиметрическим способом, и проб продуктов, результаты данной оценки были опубликованы в 2000 г. в исследовательском отчете. В данном отчете указывается о нахождении полученных результатов в пределах повторяемости метода испытания.

15.5 Примеры оценочных показателей прецизионности для выборочных абсолютных значений X приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Повторяемость r и воспроизводимость R

Концентрация S , мг/кг	r	R
1	0,1	0,3
5	0,6	1,6
10	1,2	3,1
25	2,9	7,8
50	5,8	15,6
100	11,5	31,3

Приложения (справочные)

X1 Проведение контроля качества

X1.1 Проверяют правильность работы оборудования и выполнения процедуры испытания, анализируя образцы контроля качества (QC-образцы).

X1.2 Перед выполнением контроля процесса измерения пользователю настоящего метода необходимо определить среднее значение и контрольные предельные значения для QC-образца. См. ASTM D6299 и MNL 7 ⁶⁾.

X1.3 Записывают результаты контроля качества с использованием контрольных карт или других статистически эквивалентных технических приемов для подтверждения статистически контролируемого статуса общего процесса испытания. См. ASTM D6299 MNL 7 ⁶⁾. Анализируют результаты испытаний QC-образцов, выходящие за пределы контрольных значений, для определения причин их появления. Результат данного анализа может свидетельствовать о необходимости проведения калибровки оборудования.

Примечание X1.1 – При отсутствии конкретных требований в методе испытания можно руководствоваться указаниями по периодичности испытаний QC-образцов, приведенными в настоящем приложении.

X1.4 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 обычных 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 ⁶⁾.

X1.5 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.

X1.6 Дополнительные указания по контролю качества и техническим приемам с использованием контрольных карт приведены в ASTM D6299 MNL 7 ⁶⁾.

X2 Полезные указания по работе с прибором

X2.1 Перед впрыскиванием пробы прибор полностью стабилизируют и подготавливают для анализа в соответствии с инструкцией изготовителя.

X2.2 Краны в системе ввода пробы обычно остаются в положении «загрузка» (но не во время проведения анализа пробы).

X2.3 После заполнения крана-дозатора для пробы и достижения им равновесного состояния выполняют впрыскивание пробы путем быстрого и полного поворота крана-дозатора в положение «впрыскивание».

X2.4 Оставляют кран-дозатор для пробы в положение «впрыскивание» до завершения анализа (до возврата прибора к базовой линии и завершения процесса интегрирования).

X2.5 Период времени, необходимый для отклика детектора, зависит от типа используемой пиролизной трубки, газа-носителя, размера пробы и концентрации серы. Обычно данный период времени может составлять от 20 с до 1 мин (см. рисунок X2.1).

⁶⁾ 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.

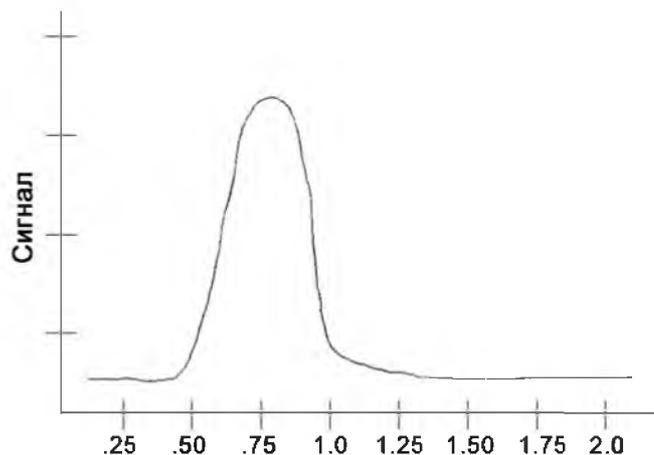


Рисунок X2.1 – Типовой профиль впрыскивания пробы

X2.6 Поток газа-носителя системы ввода пробы можно использовать для управления процессом сжигания пробы и характеристиками детектирования. Однако слишком высокая скорость потока газа-носителя (более 30 мл/мин) может привести к неполному сгоранию пробы (образованию нагара).

X2.7 Выдерживают некоторое время между впрыскиваниями для возврата сигнала к базовой линии.

X2.8 В случае контейнеров для проб, содержащих сжиженные углеводородные газы, используют давление достаточной величины [обычно используют давление контейнера более 200 psig (фунтов на квадратный дюйм)] для обеспечения переноса пробы в систему ввода пробы без образования пузырьков газа в линии переноса и смотровом стекле.

X2.9 Используют для анализатора стандартные условия для потока газа-носителя. См. раздел 9.

X2.10 Настоятельно рекомендуется использовать устройство для фильтрации перед вводом пробы. Это может значительно увеличить срок службы крана-дозатора и предотвратить закупоривание линии переноса (трубопроводной).

X2.11 Использование сплавов с низким содержанием железа или не содержащих железа и/или инертных обработанных материалов может улучшить анализ в случае низкого содержания серы.

X2.12 Использование ленточного самописца или пика, выводимого на дисплей программным обеспечением, может упростить регулировку системы ввода пробы и способствовать ее нормальному функционированию.

X2.13 Лучшее качество аналитических результатов достигается, если калибровочные материалы соответствуют матрицам анализируемых проб. Впрыскивание жидких растворителей (комнатная температура) в качестве калибровочных смесей или проб может вызвать серьезное нагарообразование на компонентах линии потока пробы и привести к недостоверным аналитическим результатам.

X3 Указания по обеспечению безопасности

X3.1 Периодически проверяют линии переноса пробы и комплектующие детали, используемые для соединения контейнера для пробы с системой ввода пробы, на отсутствие утечек и уменьшение упругости, которые могут быть связаны с частым сгибанием, применением и сроком службы.

X3.2 Периодически проверяют надлежащее функционирование быстроразъемных соединений и другого оборудования для переноса пробы и сброса газов в атмосферу и отсутствие утечек.

X3.3 Сбрасывают отработавшие газы из системы ввода пробы в зону, удаленную от окружающей среды работающего прибора и потенциальных источников воспламенения.

X3.4 Давление, создаваемое для сохранения содержимого контейнеров для проб и обеспечения переноса пробы, обычно составляет менее 750 psig (фунтов на квадратный дюйм). Не допускается превышать общее суммарное давление [(900 psig (фунтов на квадратный дюйм)] системы ввода пробы или вместимость используемого оборудования для переноса пробы.

X3.5 Используют низкую или умеренную скорость продувки при заполнении пробоотборной петли во время фазы «загрузка пробы» при выполнении процедуры отбора пробы.

СТБ 2384-2014

Х3.6 После загрузки пробоотборной петли дают давлению внутри петли и в системе сброса газов прийти в равновесие. Использование защитного устройства контроля пузырьков газа, которое сбрасывает газы в зону, не содержащую потенциальных источников воспламенения, может обеспечить визуальное подтверждение и способствовать впрыскиванию пробы постоянного размера.

Х3.7 После завершения процедуры отбора пробы рекомендуется выполнить контролируемый сброс газов или снизить давление в линиях переноса пробы.

Х3.8 После проведения анализа можно удалить остатки пробы продуванием инертным газом, соединенным с системой ввода пробы, при нахождении кранов-дозаторов для пробы в положении «загрузка».

Ответственный за выпуск *Н. А. Баранов*

Сдано в набор 23.01.2015. Подписано в печать 17.04.2015. Формат бумаги 60×84/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Arial. Печать ризографическая. Усл. печ. л. 2,21 Уч.-изд. л. 0,90 Тираж 2 экз. Заказ 362

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.