



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ПРОМЫШЛЕННОСТЬ НЕФТЯНАЯ И ГАЗОВАЯ
Метод определения содержания соединений серы и легких
углеводородов в природном газе и газовом топливе с помощью газовой
хроматографии и атомно-эмиссионного детектора

СТ РК АСТМ Д 6968-2011

ASTM D6968 - 03(2009) Standard Test Method for Simultaneous Measurement of Sulfur Compounds and Minor Hydrocarbons in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Atomic Emission Detection (IDT)

Издание официальное

Данный государственный стандарт КазИнСт основан на ASTM D 6968 - 03(2009) «Standard Test Method for Simultaneous Measurement of Sulfur Compounds and Minor Hydrocarbons in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Atomic Emission 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 № 465-од от «13» сентября 2011 года.

3 Настоящий стандарт идентичен ASTM D6968 - 03(2009) Standard Test Method for Simultaneous Measurement of Sulfur Compounds and Minor Hydrocarbons in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Atomic Emission Detection (Стандартный метод определения содержания соединений серы и легких углеводородов в природном газе и газовом топливе с помощью газовой хроматографии и атомно-эмиссионного детектора), авторское право принадлежит АСТМ Интернешнел, 100 Барр Харбор Драйв, Вест Конекшен, Штат Пенсильвания, 19428, США. Переиздается с разрешением АСТМ Интернешнел.

ASTM D 6968 разработан подкомитетом D02.07 Комитета ASTM D02 «Нефтепродукты и смазочные материалы».

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

ПРОМЫШЛЕННОСТЬ НЕФТЯНАЯ И ГАЗОВАЯ

Метод определения содержания соединений серы и легких углеводородов в природном газе и газовом топливе с помощью газовой хроматографии и атомно-эмиссионного 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 от 0,04 мг/м³ (20 пикограмм) до 200 мг/м³ (100 000 пикограмм) в 0,25 см³ образца с помощью газовой хроматографии (GC) и атомно-эмиссионного детектора (AED). Углеводороды включают отдельные алифатические компоненты от C₄ до C₆.

ПРИМЕЧАНИЕ Ароматические компоненты и группы углеводородов, классифицируются в соответствии с номером углерода до C₁₂, таких, как C₆-C₇, C₇-C₈, C₈-C₉ и C₉-C₁₀, и т.д.

Настоящий стандарт применим к GC-AED с использованием специальных капиллярных колонок.

ПРИМЕЧАНИЕ В этом анализе могут быть использованы альтернативные GC колонки и параметры прибора, оптимизированные для различных типов газообразного топлива, при условии, что будет достигнуто соответствующее разделение соединений.

Настоящий метод испытаний не предназначен для идентификации всех видов серы. Неизвестные соединения серы измеряются как моно-серосодержащие соединения. Общее содержание серы в образце может быть определено путем суммирования содержания серы всех видов.

ПРИМЕЧАНИЕ Настоящий метод не является подробным анализом углеводородов (DNA) и не выявляет все виды углеводородов. Компоненты алифатических углеводородов, которые легче, чем н-гексан, бензол, толуол, этилбензол, *p*-ксилолы и *o*-ксилолы (BTEX), определяются отдельно.

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 необходим следующий ссылочный нормативный документ:

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

СТ РК АСТМ Д 6968-2011

в Республике Казахстан.

ASTM D1265-05* Standard Practice for Sampling Liquefied Petroleum (LP) Gases (Manual Method) (Технологии образцов газа жидкого топлива (ЖТ), Ручной метод).

ASTM D1945-03(2010)* Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography (Метод испытаний для анализа природного газа при помощи газовой хроматографии).

ASTM D1946-90(2006)* Standard Practice for Analysis of Reformed Gas by Gas Chromatography (Технологии для анализа нефтезаводского газа при помощи газовой хроматографии).

ASTM D3609-00(2010)* Standard Practice for Calibration Techniques Using Permeation Tubes (Технологии калибровки с использованием капиллярных трубок).

ASTM D4626-95(2010)* Standard Practice for Calculation of Gas Chromatographic Response Factors (Технологии для подсчета коэффициента чувствительности газовой хроматографии).

ASTM D5287-08* Standard Practice for Automatic Sampling of Gaseous Fuels (Технологии для автоматических проб газообразного топлива).

ASTM D5504-08* 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 газообразном топливе при помощи хроматографии и хемилюминесценции).

ASTM D5623-94(2009)* Standard Test Method for Sulfur Compounds in Light Petroleum Liquids by Gas Chromatography and Sulfur Selective Detection (Метод испытаний для определения соединений серы в жидком петролейном эфире при помощи газовой хроматографии и определения выборки серы).

ASTM D6228-10* Standard Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Flame Photometric Detection (Метод испытаний для определения соединений серы в природном газе и газообразном топливе при помощи хроматографии и пламенно-фотометрического детектирования).

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

ISO 19739:2004* Natural gas -- Determination of sulfur compounds using gas chromatography (Природный газ – определение соединений серы при помощи газовой хроматографии).

GPA 2199* Определение специфических соединений серы.

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.

* Применяется в соответствии с СТ РК 1.9

3 Термины, определения и обозначения

3.1 Сокращения:

3.1.1 Общее сокращение углеводородных соединений используется для обозначения числа атомов углерода в соединении. Префикс используется для обозначения формы углеродной цепи, где нижний индекс обозначает число атомов углерода (например, обычный бутан = n -C₄, изопентан = i -C₅, алифатические углеводороды, которые тяжелее, чем n -гептан, но не тяжелее чем n -октан = C₇-C₈).

3.1.2 Соединения серы обычно обозначаются начальными буквами (химическими или формулами, например, метилмеркаптан = MeSH, диметилсульфид = DMS; карбонильный сульфид = COS, дитретбутил трисульфид = DTB-TS и тетрагидротиофан = ТНТ или тиофан).

4 Краткое содержание метода испытаний

4.1 Отбор и анализ проб газообразных соединений серы является сложной задачей в связи с реакционной способностью этих соединений. Образцы собираются и хранятся в контейнерах, которые не реагируют на сернистые соединения (например, контейнеры из нержавеющей стали с тонкой кремнеземной подкладкой и тедларные контейнеры с полипропиленовой арматурой или им подобные). Для обеспечения точности образцов контейнеры с образцами должны быть заполнены и очищены не менее трех раз. Для обеспечения надежных результатов лабораторное оборудование должно быть инертным. Пробы должны быть испытаны до истечения срока хранения.

4.2 0,25 см³ образца газообразного топлива вводится в газовый хроматограф, где образец проходит через 30 метровую колонку диаметром 0,32 мм. Может быть использована колонка с более широким диаметром 0,53 мм, для более точного разделения и/или обнаружения нижних пределов.

4.3 Атомно-эмиссионные детекторы. Все соединения серы и углеродов могут быть обнаружены данным методом. GC-AED был разработан недавно для анализа большинства элементов, в том числе серы и углерода. AED использует СВЧ индуцированную гелиевую плазму для отделения молекул и атомных/возбужденных элементов при высокой температуре 5000 °C. Характерные линии излучения от конкретных атомов обнаруживаются Фотодиодным Лучевым детектором (PDA). Выбросы серы измеряются при 181 нм. Выбросы углерода измеряются в диапазоне от 193 нм до 179 нм. Количество излучаемого света на каждой длине волны пропорционально концентрации серы или углерода. Выбросы углерода и водорода также можно измерить при 498 нм и 486 нм, соответственно. Для водородного измерения должен быть построен квадратичный градуированный график. GC-AED предлагает очень высокую степень избирательной способности и широкий динамический диапазон для обнаружения различных типов соединения. Руководство по применению AED, как и Хемилюминесцентного Детектора Серы (BCC) приведено в ASTM D5504.

4.4 Другие детекторы. Данные методы испытания используются, прежде всего, для атомно-эмиссионного детектора. Метод GC может быть использован с другими детекторами, которые имеют достаточную чувствительность и реакцию на все компоненты серы и углеводороды в требуемом диапазоне измерений. Совместное использование детекторов FID-SCD соответствуют данным критериям.

5 Значение и использование

5.1 Газообразные виды топлива, такие как природный газ, нефтяные газы и биогазы, содержат различное количество видов соединений серы. Они, пахучие, имеют коррозионное воздействие на оборудование, и могут подавлять или уничтожать катализаторы, используемые в переработке газа. Их точное измерение необходимо для переработки газа, эксплуатации и утилизации.

5.2 В целях безопасности в природный газ и другие виды газового топлива добавляют одоранты (от 1 промилле до 4 промилле по объему).

5.3 Этот метод предлагает технику определения отдельных видов серы в газообразном топливе и общее содержание серы при помощи подсчетов.

5.4 Газовая хроматография широко используется для определения всех компонентов в газообразном топливе, в соответствии с ASTM D1945 и ASTM D1946. Основные измеряемые компоненты часто используются для определения наличия газа.

6 Оборудование

6.1 Хроматограф. Любой газовый хроматограф стандартного производства с аппаратным и программным обеспечением, необходимым для связи с атомно-эмиссионным детектором.

6.1.1 Образец входного устройства. Образцы газа вводятся в GC с использованием автоматизированного или ручного неактивного клапана из нержавеющей стали для отбора газа, нагреваемый при температуре выше 10 °C при которой был отобран газ. Инертные трубы, произведенные из непроницаемых, не сорбирующих и не химически активных веществ. Подаваемое тепло должно иметь одинаковую температуру для передачи образцов с контейнера до дозирующего газового клапана. Часто используется кремневое покрытие и нержавеющая сталь для труб 316 (SS). Чтобы избежать возможный распад или поглощение активных форм, используется калибровочная петля фиксированного объема, 0,25 см³. Калибровочные петли другого фиксированного размера объема могут быть использованы для различных диапазонов концентрации. Следует избегать использования разделяющего вкладыша с отношением деления равным нулю, как средство достижения ввода потока без деления. Рекомендуется прикрепленный спереди к аналитической колонке отдел деактивированной передней колонки с шириной в один метр. Впускная система должны быть в хорошем состоянии и немедленно оцениваться на совместимость с максимальным количеством серных реактивных соединений.

6.1.2 Цифровой передатчик давления. Калиброванный преобразователь давления/вакуумный преобразователь с цифровым отсчетом может быть оснащен для обеспечения отбора проб при различных давлениях для создания калибровочных кривых.

6.1.3 Механизм для программирования температуры. Хроматографик должен запрограммировать линию температуры в диапазоне от 30 °C до 250 °C, в запрограммированной установке со скоростью от 0,1 °C/мин до 30 °C/мин. Программируемая скорость должна быть достаточной для получения воспроизводимого времени повторяемостью в 0,05 мин. (3 с) для всего анализа.

6.1.4 Контроль носителя и детектора газа. Постоянный контроль потока носителя и детектора газа имеет важное значение для оптимальной и последовательной аналитической работы. Управление лучше всего обеспечивается за счет использования регуляторов давления и фиксированных ограничителей потока. Также могут быть использованы регуляторы массового расхода, способные поддерживать поток газа с постоянной точностью ± 1 %. Давление подачи газа, поставляемый в газовый

хроматограф, должно быть на 69 кПа (10 фунтов на квадратный дюйм) больше, чем регулируемый газ в инструменте для компенсации системы обратного давления.

6.1.5 Детектор. В данном методе используется атомно-эмиссионный детектор, калиброванный в специальном режиме углерода и серы. Другие детекторы, способные одновременно измерять серу и углерод, как указано в п.4.4, не указываются в данном методе испытания.

6.1.5.1 Когда соединения серы и углеводородов разлагаются при высокой температуре в зоне AED, они производят количественно возбужденное состояние атомных видов серы и углерода. Углеродсодержащие компоненты одновременно обнаруженные на длине излучения 179 нм и 193 нм для различных измерений чувствительности. Виды серы обнаружены на 181 нм с высокой селективностью. Реакция детектора является линейной в отношении серы и углерода.

6.2 Колонка. Используется открытая колонка из плавленого кварца, длиной 30 м и диаметром 0,32 мм, содержащая пленку толщиной в 4 мкм, прикрепленная к метиловой силиконовой жидкой фазе. Колонки должны обеспечивать адекватные сохранения и характерные критерии по 7.3..

6.3 Сбор данных:

6.3.1 КЧС не должен превышать 10 % разницы для всех компонентов серы. КЧУ не должен превышать 10 % разницы для всех углеводородных компонентов. Чтобы это проверить, нужно ежедневно использовать разные стандартные калибровочные компоненты или контролировать образцы. Ежедневные изменения F_n не должны быть более 5 раз в 5 %. Детектор должен быть полностью калиброван для оптимальной чувствительности и линейности, если F_n превышает это ограничение. Устройства и программное обеспечение должны иметь следующие возможности:

6.3.1.1 Графическое представление хроматограммы и спектра AED,

6.3.1.2 Цифровой дисплей хроматографической площади пика,

6.3.1.3 Идентификация пиков при времени удерживания, или относительного времени удерживания, или оба значения,

6.3.1.4 Подсчет и использование соответствующих факторов,

6.3.1.5 Подсчет внешних стандартов и представление данных, и

6.3.1.6 Контроль инструментов во время работы AED, такие как реагент газа и контроль вентиляции.

7 Реагенты и материалы

7.1 Параметры газа в баллоне. Газовые параметры должны быть стабильными, высокой чистоты, и высокой точности. Параметры смешанной газообразной серы и углеводородов могут быть использованы, если имеются средства для обеспечения точности и стабильности смеси. Газовые параметры могут быть источником ошибок, если их устойчивость во время хранения не может быть гарантирована.

7.1.1 Параметры газа в баллоне. Могут быть использованы параметры сжатого газа на основе азота, гелия или газа метана. Следует быть внимательным при использовании параметров сжатого газа, поскольку они могут внести ошибки в измерение из-за отсутствия однородности в их производстве или нестабильности их хранения и использовании. Может быть использован протокол для параметров сжатого газа, в соответствии с ASTM D5504.

7.1.2 Параметры системы доставки сжатого газа. Регуляторы давления, газопровода и арматура должны быть инертными.

СТ РК АСТМ Д 6968-2011

ПРИМЕЧАНИЕ Серные и углеводородные соединения могут быть воспламеняемыми. Серные и ароматические соединения могут быть опасными, если их проглотить или вдохнуть.

7.2 Параметры трубки для контроля проникающей способности серы. Параметры газа, выработанные на основе отдельных или скомбинированных трубок для контроля проникающей способности при постоянной температуре и скорости потока. Стандартная концентрация рассчитывается по потере массы и скорости потока разжиженного газа. Примеси, проникающие из каждой трубки должны быть обнаружены, измерены и учтены при потере массы, если они находятся выше уровня 0,1% от проникновения серных соединений. Должна быть обеспечена техника D3609 для методов калибровки с использованием трубок для контроля проникающей способности.

7.3 Газ-носитель - Гелий высокой чистоты (99,999% минимальной чистоты). Рекомендуется дополнительная очистка с использованием молекулярных сит или других подходящих средств для удаления воды, кислорода и углеводородов. Возможное давление должно быть достаточным для обеспечения постоянной скорости потока газа-носителя (см. 6.1.4).

ПРИМЕЧАНИЕ Используемый гелий и азот являются сжатыми газами под высоким давлением.

7.4 Водород - Водород высокой чистоты (99,999% минимальной чистоты) используется в качестве топлива для детектора атомного излучения (AED).

ПРИМЕЧАНИЕ Водород является сильно воспламеняемым газом под высоким давлением.

7.5 Кислород – Сжатый кислород высокой чистоты (99,999% минимальная чистота) используется в качестве окислителя для детектора атомного излучения (AED).

ПРИМЕЧАНИЕ Сжатый кислород является газом под высоким давлением, который способствует возгоранию.

8 Подготовка прибора и калибровка

8.1 Хроматограф — Эксплуатируется в соответствии с инструкциями производителя. Типичные условия эксплуатации приведены в Таблице 1.

Таблица 1 - Эксплуатационные параметры газового хроматографа

Калиброванная петля пробы газа	0.25 mL при 125°C
Тип ввода	На колонке
Газ-носитель	He 2.4 см ³ /мин.
Термостат колонок	32°C держится 4.0 мин., 12°C/мин. - 225°C, держится 6 мин., или, как необходимо
Детектор	Реагент и поток газа в соответствии с рекомендациями производителя AED, детектор открывается на 0.1 - 0.1 мин перед вымыванием H ₂ S.

8.2 Детектор атомного излучения – Эксплуатируйте детектор в соответствии с инструкциями производителя. Водород, кислород и He, составляющие газ являются критическими и должны быть надлежащим образом регулироваться в соответствии с инструкциями производителя. Источник плазмы AED должен быть сохранен и находиться под контролем, чтобы обеспечить последовательную и оптимальную чувствительность. Скорость потока может быть отлажена для достижения эквимольной реакции каналов

углерода и серы. Различные стандарты, содержащие различные типы соединений серы и углеводородных соединений, могут быть использованы для проверки эквимольной реакции. Предлагаемые соединения серы включают H_2S , COS, IPM, DMS, DMDS, Тиофен и Тиофан. Предлагаемые углеводородные соединения включают n -бутан, n -пентан, n -гексан, бензол и толуол.

8.2.1 Ввод пробы – Пробоотборная петля может быть обычного размера для ввода пробы для выполнения проверки. Линейную калибровочную кривую можно определить с помощью стандартов различных концентраций или путем введения единого стандарта калибровки при различных давлениях от 13,3 кПа до 133 кПа (от 100 до 1000 мм рт.ст.). Если используется последний метод, концентрация компонентов серы или углеводородов для калибровки рассчитывается по следующей формуле.

$$C_n = (P_s/P_o) \times C_{no} \quad (1)$$

Где,

C_n = расчетная концентрация компонентов серы или углеводорода на основании моля или объема,

P_s = абсолютное давление пробы,

P_o = абсолютное лабораторное атмосферное давление и

C_{no} = концентрация отдельных компонентов серы или углеводорода в калибровочном стандарте.

8.2.2 Калибровка показаний детектора – Проанализируйте калибровочные газы и выявите хроматограммы и площади пика. Определите линейный диапазон чувствительности детектора к сере и углероду с использованием методов ввода пробы, показанным в разделе 8.2.1. Линейной калибровочная кривая строится с рассчитанным линейным коэффициентом корреляции. Вычислите коэффициент чувствительности детектора серы или углерода каждого соединения при атмосферном давлении путем формулы:

$$F_n = (C_n/A_n) \times L_n \quad (2)$$

Где,

F_n = коэффициент чувствительности детектора на основе серы (коэффициент чувствительности детектора серы) или углерода (коэффициент чувствительности детектора углерода), C_n = расчетная концентрация компонентов серы или углеводорода на основании моля или объема, A_n = площадь пика измеряемого компонента и L_n = моли серы или углерода в соединении.

ПРИМЕР:

Предположим, 1,0 промилле по объему от диметилсульфида (DMS) вводится в GC с 0,25 см³ фиксированной выборки. Площади пика собственного углерода и серы 2000 и 500 расчетов.

1 промилле по объему DMS = 2 промилле по объему углерода = 1 промилле по объему серы
коэффициент чувствительности углерода (КЧУ) = 2 промилле по объему углерода / 2000 = 0,001 промилле по объему углерода

Коэффициент чувствительности серы (КЧС) = 1 промилле по объему серы / 500 = 0,002 промилле по объему серы

КЧС не должен превышать 10% разницы для всех компонентов серы. КЧУ также не должен превышать 10% разницы для всех углеводородных компонентов. Различные стандарты калибровочных компонентов или управление стандартами или образцами следует использовать ежедневно для проверки. Ежедневные изменения F_n не должны быть больше, чем на 5%. Детектор должен быть сохранен, скорость потока скорректирован для оптимизации производительности детектора, детектор должен быть полностью перенастроен для оптимальной чувствительности и линейности, если F_n превышает это ограничение.

8.2.3 Помехи - Спектральные помехи должны быть минимизированы для надежного расчета. Оптимизация реагента детектора и скорости потока газа, снижение объема ввода пробы и вентиляция легких компонентов, таких как метан и этан, до их ввода в детектор являются приемлемыми, а иногда и необходимыми путями для улучшения производительности. Высокая концентрация компонентов углеводорода может мешать измерению тесно элюированным соединениям серы, если их хроматографическое разделение не является надлежащим, и селективность измерения серы над углеродом ($>3 \times 10^4$) является недостаточным. Например, большое количество пропана в газообразных образцах топлива может помешать измерениям карбонильного сульфида, когда используется метил силиконовая колба. На измерение H_2S может повлиять наличие большого количества этана в газе образцов. Могут быть использованы различные колбы GC для лучшего разделения пропана и COS или этана и H_2S . Тесты могут проводиться для проверки возможных помех.

8.2.3.1 Дополнительные стандарты - Дополнительные стандарты могут быть использованы для выявления неисправностей. Дополнительный стандарт может быть сделан путем одновременного введения стандартного газа с образцом газа с использованием 10-портовым впускным клапаном или путем анализа образцов с введенным известным объемом стандартного газа. Этот стандартный газ должен содержать возможные лишние компоненты. RT и степень извлечения введенных компонентов используются для проверки возможных помех. Приемлемая степень извлечения для присутствующих в концентрации компонентов, которая находится на среднем уровне линейной калибровочной кривой, должна быть лучше, чем 90%. Неприемлемо низкая или высокая степень указывает на помехи матрицы или другие проблемы анализа.

8.2.3.2 Разжижение матрицы – Образец газа можно разбавить чистым инертным газом и проанализировать, чтобы обнаружить, а иногда и уменьшить возможные помехи.

8.3 Хроматография - Хроматограмма типичного анализа природного газа показана на рис. 1 (относительный показатель и время удерживания). Время удерживания отдельных компонентов серы и углеводородов указаны в ссылке (табл. 2). Они могут существенно различаться в зависимости от хроматографических условий. Элюированная последовательность и распространение пиков серы и углеводородов должны оставаться примерно такими же. Надлежащая степень разделения пиков определяется в качестве базового разделения соседних пиков, которая должна быть достигнута. Базового разделения двух пиков определяется как конкретные сигналы AED первого соединения, возвращающегося в точку, по крайней мере до 5% от наименьшей из двух пиков.

9 Процедура

9.1 Образцы и подготовка образцов аликвотов:

9.1.1 Образцы газа - Образцы должны быть поставлены в лабораторию в специальных контейнерах для образцов с высоким давлением образца или в поливинилфторидных упаковках при атмосферном давлении. Образцы должны быть проанализированы как можно скорее в течение от 1 до 7 дней с выборки в зависимости от типа контейнера для хранения.

9.2 Инструмент установки - Настройте GC-AED в зависимости от рабочих параметров хроматографа, перечисленных в таблице 1.

9.3 Проверка работы инструментов - Проанализируйте выбранные стандарты контроля или образцы, при необходимости в двух экземплярах, чтобы проверить хроматографическую производительность (см. 8,3), время удержания (табл. 1), и факторы показателей (см. 8.2.2). Компоненты, присутствующие в контроле, должны быть

определены правильно на основе RT. Ежедневное изменение факторов показателей не должно превышать 10%. Необходима система технического обслуживания и калибровка, если эти критерии не могут быть удовлетворены.

9.4 Внешняя калибровка стандарта - Анализируйте калибровку смеси стандарта по крайней мере два раза в день или так часто, как необходимо, для проверки калибровочной кривой, указанной в 8.2.1 и 8.2.2. и определите стандартные коэффициенты чувствительности анализа проб. Разница коэффициентов чувствительности, обнаруженная в начале и конце каждой серии или серии опытов в течение 24-часового периода, не должна превышать 5%.

9.5 Анализ проб - Освободите и очистите очереди в контейнере образца через пробоотборную петлю в газовом хроматографе. Введите 0,25 см³ с газовым дозирующим краном, как в разделе 8.2.1. Если размер выборки превышает линейный диапазон детектора, уменьшите размер выборки с использованием меньшего цикла или меньшей частоты давления. Кроме того, могут быть использованы разведенные образцы. Выполните анализ в условиях, указанных в таблице 1. Выявите хроматографические данные через компьютерные системы хроматографических данных. Изучите графический дисплей на наличие любых ошибок (например, данные компонентов над диапазоном), и повторите ввод и анализ, если необходимо. Разница между соответствующими областями повторяющихся площадями пик не должна превышать 5% для соединений, присутствующих в концентрациях, равных или выше 50 раз их соответствующих пределов обнаружения. Добавление стандарта и разбавление матрицы должны проводиться для выявления возможных помех и улучшения качественного и количественного определения.

9.6 Определение компонентов - Содержанием серы и углеводородных соединений идентифицируются по их времени удерживания во время калибровки. Углерод и сера, выявленные в каждом соединении, используются для подтверждения идентификации на основе отношения серы и углерода. Количество углерода и водорода, определенные в 498 и 486 нм, в отдельных рядах могут быть использованы для дальнейшего определения ароматических углеводородов и других непредельных углеводородов на основе отношения углерода и водорода. Все соединения, не соответствующие стандартам, определяются как неизвестные. Углеводородные группы классифицируются в соответствии с номером углерода с использованием n-алканов в качестве ссылки. Углеводородная группа C_n-C_{n+1} состоит из всех соединений между элюированным nC_n и nC_{n+1} пиков, включая и nC_n и nC_{n+1}.

10 Расчеты

10.1 Определите хроматографическую площадь пика каждого компонента и используйте коэффициент чувствительности (уравнение 2), полученный при выполнении калибровки для вычисления суммы каждого соединения серы или углеводородов, которые в настоящем исправлены для ввода давления. Сумма каждого неизвестного соединения рассчитывается по коэффициенту чувствительности ближайших соседних соединений калибровки и определяется как количество серы или углерода.

$$C_n = (A_n \times P_o / P_n) \times F_n / L_n \quad (3)$$

Где,

C_n концентрация соединения или группы соединений в газе на моль или объем (промилле на объем);

A_n площадь пика соединения или группы измеряемых соединений;

СТ РК АСТМ Д 6968-2011

F_n Коэффициент чувствительности соединения или смежного соединения на основе обнаружения углерода или серы (промилле на объем/единица площади);

P_o Лабораторное атмосферное давление;

P_n Давление отбора проб;

L_n моль серы или углерода в соединении;

L_n 1 для всех неизвестных соединений, описываемых как моно-соединения серы;

L_n номер углерода (x) для группы углеводорода;

$C_{x-C_{x+1}}$ описываемые как C_x

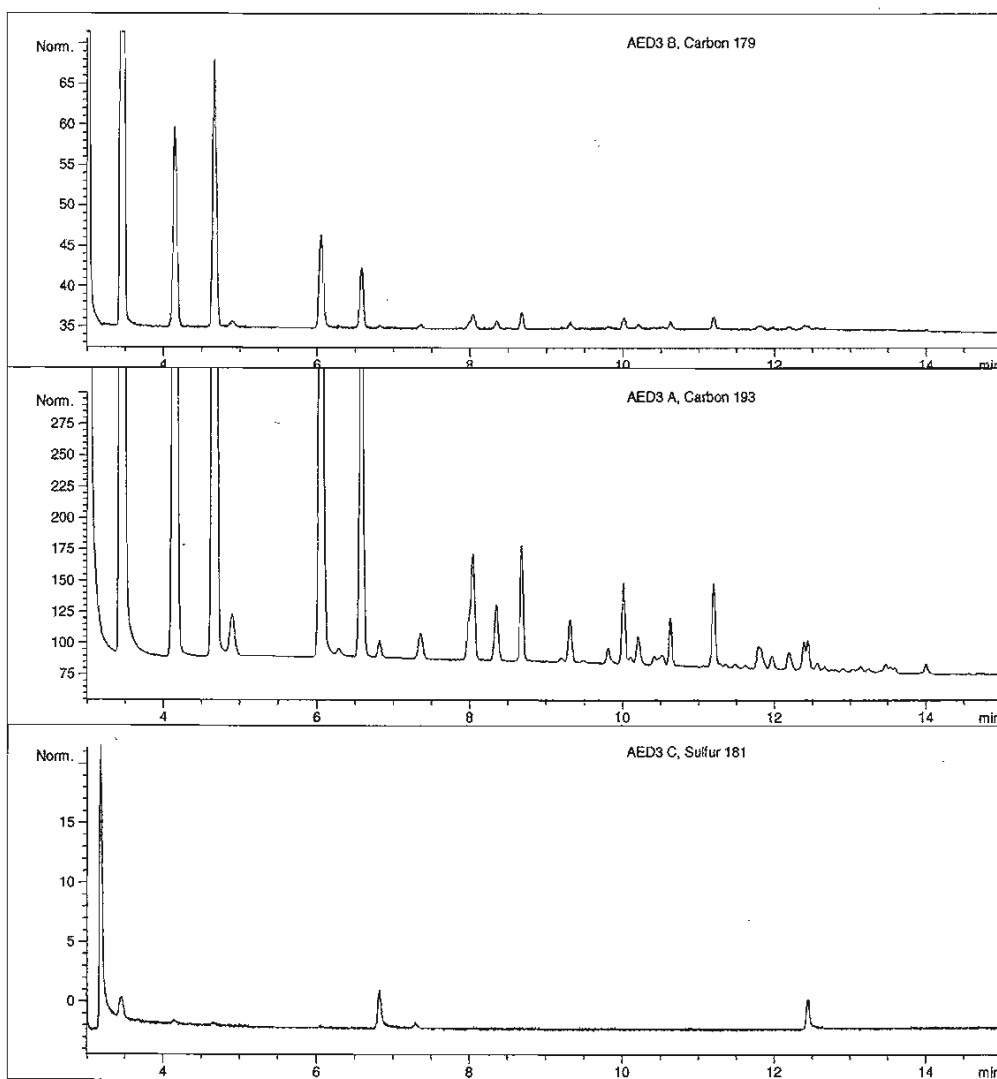


Рисунок 1 - Хроматограммы (C-179, C-193, S-181) смеси природного газа, содержащий H_2S , CO_2 , DMS и THT

Таблица 2 - Время удерживания различных соединений углеводорода и серы

ВУ (мин)	Соединение	ВУ (мин)	Соединение	ВУ (мин)	Соединение
3.23	H ₂ S	7.60	ИпрSH	12.66	<i>n</i> -Октан
3.43	COS	8.03	2-Метилпентан	12.81	ТНТ
3.50	Пропан	8.43	TBM	13.43	Этилбензол
4.04	/-Бутан	8.63	NPrSH	13.55	MEDS
4.53	<i>n</i> -Бутан	8.75	<i>n</i> -Гексан	13.66	<i>m,p</i> -Ксилол
4.67	MeSH	8.87	MES	14.29	<i>o</i> -Ксилол
4.72	2,2-Диметилпропан	9.00	Тиофен	14.42	<i>n</i> -Нонан
5.92	/-Пентан	10.06	Бензол	15.98	<i>n</i> -Декан
6.30	EtSH	10.22	Циклогексан	17.40	<i>n</i> -Ундекан
6.47	<i>n</i> -Пентан	10.45	DES	18.73	<i>n</i> -Додекан
6.77	DMS	10.85	<i>n</i> -Гептан	20.03	<i>n</i> -Тридекан
7.23	CS ₂	11.45	DMDS	21.23	<i>n</i> -Тетрадекан
7.27	2,2-Диметилбутан	11.76	Толуол	22.67	<i>n</i> -Пентадекан

10.2 Общее количество серы может быть вычислено путем суммирования настоящего содержания серы во всех видах серы.

$$S_{\text{total}} = \Sigma (L_n \times C_n) \quad (4)$$

Где,

C_n = концентрация соединения серы на основе моля или объема (ppmv), и L_n = моли серы в соединении.

10.3 Общее количество углерода может быть вычислено путем суммирования настоящего содержания углерода во всех видах углерода.

$$C_{\text{total}} = \Sigma (L_n \times C_n) \quad (4)$$

Где,

C_n = концентрация соединения углерода на основе моля или объема (ppmv), и L_n = моли углерода в соединении.

10.4 Перевод единиц измерения:

$$C_n(\text{mg}/\text{m}^3) = C_n(\text{ppmv}) \times \frac{\text{относительная молекулярная масса соединения/}}{\text{Молярный объем на литр}}$$

$$S_{\text{total}}(\text{mg}/\text{m}^3) = S_{\text{total}}(\text{ppmv}) \times \frac{\text{относительная атомная масса серы/}}{\text{Молярный объем на литр}}$$

$$C_{\text{total}}(\text{mg}/\text{m}^3) = C_{\text{total}}(\text{ppmv}) \times \frac{\text{относительная атомная масса углерода/}}{\text{Молярный объем на литр}}$$

11 Отчет

11.1 Предоставьте определение и концентрацию каждого вида серы, C₅-C₆ углеводородных и ароматических соединений (бензол, толуол, этилбензол и ксилолы), и группы C₆ + углеводороды, C_n-C_{n+1}, таких как C₆-C₇, C₇-C₈, C₈-C₉, и C₉-C₁₀ и т.д., в промилле на объем (ppmv). Предоставьте сумму всех компонентов серы, обнаруженных в ближайшем промилле на объем или мг/м³ от общего объема серы.

12 Точность и погрешность

12.1 *Точность.* Точность настоящего метода испытаний определяется на основе серной стандартной смеси метана, содержащий COS, DMS и ТНТ, которая является стабильной в течение периода тестирования, и природный газ содержит стандартные алканы C₁-C₆ и бензола. Статистическое изучение результатов лабораторных тестов выглядит следующим образом:

12.1.1 *Повторяемость (Один оператор и прибор).* Разница между последовательными результатами испытаний, полученными одним и тем же оператором и прибором при постоянных условиях работы с идентичным анализируемым материалом, в конечном счете при нормальной и правильной работе метода испытания, превысит следующие значения только в одном случае из двадцати.

Соединение	ppmv	Повторяемость
COS	3.00	± 0.23
DMS	4.00	± 0.30
ТНТ	6.00	± 0.29
n-Пентан n-Гексан	1000	± 38
Бензол	530	± 36
	530	± 53

12.1.2 *Воспроизводимость (разные операторы, приборы и лаборатории).* На данный момент нет доступных данных о углеводородной воспроизводимости. Серные контрольные образцы стабильны в течение длительного периода тестирования, что необходимо для таких условий, не доступно в данный момент, воспроизводимость не может быть определена.

12.2 *Погрешность.* Погрешность углеводородных измерений еще не определены. Поскольку соответствующий серный материал не определен для определения искажений измерений серы, никаких заявлений поэтому не может быть сделано.

УДК 662.753.1:006.354

МКС 75.160.20

Ключевые слова: обнаружение атомных выбросов; расширенный анализ газа; газовая хроматография; углеводороды; отдушки; соединения серы; общей количество серы.
