



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Промышленность нефтяная и газовая

**СТАНДАРТНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ В ПРИРОДНОМ ГАЗЕ И ГАЗОВОМ ТОПЛИВЕ ПРИ
ПОМОЩИ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ**

**ASTM D 5504-08 Standard test method for determination of sulfur compounds in natural
gas and gaseous fuels by gas chromatography and chemiluminescence**

СТ РК АСТМ Д 5504-2010

Издание официальное

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

Астана

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Акционерным обществом «Главное диспетчерское управление нефтяной и газовой промышленности»

ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации № 58 «Нефть, газ, продукты их переработки, материалы, оборудование и сооружения для нефтяной, нефтехимической и газовой промышленности»

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Председателя Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан от «30» декабря 2010 года № 602-од.

3 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ASTM D 5504-08 Standard test method for determination of sulfur compounds in natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and chemiluminescence (Стандартный метод исследования для определения соединений серы в природном газе и газовом топливе при помощи газовой хроматографии и хемилюминесценции).

Международный стандарт ASTM D 5504-08 разработан американской международной добровольной организацией, разрабатывающей и издающей стандарты для материалов, продуктов, систем и услуг.

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

Сведения о соответствии государственных (межгосударственных) стандартов ссылочным международным стандартам, приведены в дополнительном Приложении Д.А.

Перевод с английского языка (en).

Степень соответствия – идентичная (IDT).

**4 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ**

2017 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.

Содержание

1	Область применения	1
2	Нормативные ссылки	1
3	Общие положения	2
4	Значение и применение	3
5	Оборудование	3
6	Реагенты и материалы	8
7	Подготовка оборудования	10
8	Градуировка	11
9	Процедура	12
10	Расчет	15
11	Отчет	16
12	Точность и систематическая погрешность	19
	Приложение X1 (информационное) Протокол для эталонов градуировки сжатого газа	20
	Приложение X2 (информационное) Модели хемилюминесцентной реакции	22
	Библиография	23

СТ РК АСТМ Д 5504-2010

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Промышленность нефтяная и газовая

**СТАНДАРТНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ В ПРИРОДНОМ ГАЗЕ И ГАЗОВОМ ТОПЛИВЕ ПРИ
ПОМОЩИ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ**

Дата введения 2012-01-01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод испытания для определения содержания летучих сернистых соединений в природном газе и газовом топливе с высоким содержанием метана. Настоящий стандарт также применим к другим газообразным веществам, таким как воздух, газ вторичной переработки, газ из органических отходов и переработанный топочный газ. Настоящий стандарт применим для определения содержания серы от 0,01 мг/м³ до 1000 мг/м³ (от 10 пг до 1000000 пг) при испытании пробы объемом 1 см³.

Диапазон определения концентрации сернистых соединений в газе может быть расширен путем разбавления или выбора меньшего объема дозирующей петли.

ПРИМЕЧАНИЕ Разбавление снижает точность метода.

Настоящий стандарт не предназначен для определения всех сернистых соединений в пробе. Определяются только компоненты, которые элюированы через выбранную колонку при определенных хроматографических условиях. Показание детектора на серу является эквимоллярным для всех соединений серы в пределах области применения настоящего стандарта. Неопознанные соединения определяются с точностью определения опознанных соединений. Общее содержание серы в пробе вычисляется как сумма всех индивидуально определенных компонентов.

Настоящий стандарт не предусматривает описание всех факторов опасности (при наличии таковых), связанных с его применением.

Пользователь стандарта является ответственным лицом за принятие соответствующих мер предосторожности, применение безопасных методов работы, а также определение применимости соответствующих нормативных ограничений перед использованием настоящей методики.

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 1072-06* Standard Test Method for Total Sulfur in Fuel Gases by Combustion and Barium Chloride Titration (Метод определения общей серы в топливных газах

* Применяется в соответствии с СТ РК 1.9

СТ РК АСТМ Д 5504-2010

сжиганием и последующим титрованием с помощью хлорида бария).

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

ASTM D 3609-00(2010)* Standard Practice for Calibration Techniques Using Permeation Tubes (Практическое руководство по технике калибровки с использованием цилиндров для приготовления калибровочных смесей).

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

ASTM E 594-96(2001)* Standard Practice for Testing Flame Ionization Detectors Used in Gas or Supercritical Fluid Chromatography (Практическое руководство по проверке пламенно-ионизационных детекторов, используемых в газовой хроматографии или сверхкритической жидкостной хроматографии).

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 Общие положения

3.1 Анализ содержаний сернистых соединений в газах затруднен из-за реактивности этих веществ, вследствие этого процедура отбора проб и анализ усложнены. Анализ должен проводиться на месте отбора пробы, чтобы исключить повреждение образца, как одного из факторов, влияющих на результат анализа. Отбор проб должен быть выполнен с использованием инертных резервуаров, таких как футерованные конверторы, мешки с полипропиленовой оснасткой или равнозначной ей. Пробы в мешках должны быть защищены от света и тепла. Для обеспечения высокой точности результатов лабораторное оборудование должно быть инертным или пассивированным.

3.2 Отобранная проба, объемом 1 см³, вводится в газовый хроматограф, где проходит элюирование через колонку, плотную пленку, метилсиликоновую жидкую фазу, открытую трубчатую разделительную колонку или другую подходящую колонку, где разделяется на составляющие.

3.3 По мере того, как содержание сернистых соединений элюируют из газохроматографической колонки, они переносятся потоком газа-носителя в детектор пламенной ионизации (FID) или в нагреваемую зону горения. Продукты собираются и перемещаются в хемилюминесцентный детектор серы (SCD). Такая техника обеспечивает чувствительную, избирательную и линейную реакцию на летучие соединения серы и может использоваться во время анализа углеводородного и сорбированного газов в FID.

3.3.1 SCD детекторы могут часто использоваться с рядом других детекторов сорбированного газа и углеводорода. Тем не менее, при проверке может быть подвергнута сомнению совместимость детекторов и может потребоваться демонстрация равнозначности функционирования SCD в системе с другими детекторами и SCD, работающим с использованием FID или зоны горения. Пример общей процедуры демонстрации эквивалентности детекторов представлен в USEPA метод 301.

* Применяется в соответствии с СТ РК 1.9

3.3.2 Настоящий метод распространяется на хемилюминесцентный детектор серы, но другие альтернативные детекторы серы могут использоваться при условии, если они имеют достаточную чувствительность, срабатывают на все элюированные соединения серы, не подвергаются влиянию помех и удовлетворяют критериям достоверности показателя.

4 Значение и применение

4.1. Многие источники природного газа и попутных газов содержат соединения серы, которые имеют неприятный запах, вызывают коррозию и являются ядовитыми по отношению к катализаторам, используемым в процессе переработки газового топлива.

4.2 Небольшое количество серных одорантов добавляется в природный газ и сжиженные газы в целях безопасности. Некоторые одоранты нестабильны и вступают в реакцию с формированием соединений, имеющих более низкий порог восприятия запаха. Количественный анализ этих одорированных газов обеспечивает проверку работы оборудования по введению одоранта согласно техническим характеристикам.

4.3 Хотя данный метод не предназначен для других газов, кроме природного и соответствующему топливу, он успешно применяется к газообразному топливу, включая переработанный топочный газ, газ вторичной переработки, к газам после переработки жидких и твердых отходов. Переработанный топочный газ, газ вторичной переработки, газы после переработки жидких отходов и другие топливные газы по существу содержат летучие соединения серы, содержание которых должно контролироваться. Метановая фракция топливных газов продается поставщикам природного газа. По этим причинам, производственные и распределительные службы могут потребовать точное определение содержания серы, чтобы удовлетворить требования, существующие в законодательстве, на производстве и при продаже природного газа. Топливные газы также используются в производстве энергии или в синтезе новых продуктов, с использованием катализаторов, на которые негативно отражаются присутствие избытка серы в подаваемом газе. На производстве часто требуется измерение содержания серы в данных топливных газах для защиты покрытий катализаторов.

4.4 Газовая хроматография (GC) используется для определения стабильного природного газа и органических компонентов природного газа в соответствии с ASTM D 1945. Другие методы анализа серы в топливных газах определяются в соответствии с ASTM D 1072 и ASTM D 4468 для анализа общей серы и в соответствии с ASTM D 4010 и ASTM D 4884 для анализа сероводорода.

5 Оборудование

5.1 Может использоваться любой газовый хроматограф стандартного производства, с оборудованием, необходимым для взаимосвязи с хемилюминесцентным детектором и содержащим все необходимые устройства для используемых прикладных программ.

Хроматографические параметры должны быть подобраны так, чтобы на всем протяжении анализа воспроизводимость времени удерживания составляла 3.

5.1.1 Система ввода пробы должна быть способна обеспечить продолжительную работу при максимальной используемой температуре печи. Система разделительного/неразделительного ввода, способная разделять и контролировать разделение в диапазоне от 10:1 до 50:1, может использоваться с капиллярными колонками или в случае присутствия примесей в образце газа. Для многих методов требуется автоматизированный пробоотборный клапан. Система ввода пробы должна быть

СТ РК АСТМ Д 5504-2010

изготовлена из инертных материалов, и периодически проверяться на присутствие остаточного количества соединений серы с реакционной способностью.

5.1.2 Постоянный контроль потоков газа-носителя и детектора газа является важным для оптимального и стабильного функционирования инструмента. Контроль осуществляется с помощью регуляторов давления и ограничителей постоянного потока. Газовый поток измеряется и настраивается с помощью подходящих средств измерения. Также могут использоваться регуляторы массы потока, позволяющие поддерживать массовый поток постоянным, с погрешностью до $\pm 1\%$, необходимым для оптимального функционирования инструмента.

5.1.3 Соединения серы обрабатываются с использованием детектора пламенной ионизации (FID), нагреваемой зоны горения и других схожих приборов. Продукты собираются и переносятся газом-носителем в хемилюминесцентный детектор (SCD).

5.1.3.1 Технические характеристики FID детектора во время его эксплуатации должны соответствовать Таблице 1 ASTM E 594.

Детектор должен допускать работу при максимальной температуре колонны.

В течение всего анализа поток газа, начиная от системы ввода пробы, на всем протяжении колонки до FID, должен выдерживаться при температуре равной температуре колонки или быть выше ее. Введение пробы в SCD должно происходить без ухудшения способности FID опознавать углеводороды. Скорость потока воздуха и водорода или кислорода и водорода, должна быть подобрана так, чтобы пламя, обогащенное водородом, или зона горения могли обеспечивать горение углеводородов. Это необходимо для минимизации влияния помех со стороны матрицы. Когда необходимо одновременное определение углеводородов, FID детектор и нагреваемая зона горения могут быть использованы в последовательности. Чистый воздух необходим для одновременного определения серосодержащих газов и углеводородов.

5.1.3.2 Технические характеристики хемилюминесцентного SCD детектора на серу должны соответствовать или превосходить следующие параметры: (1) линейность свыше 10^5 , (2) чувствительность менее 5 пг S/с, (3) избирательность соединений серы по всем углеводородам свыше 10^6 , (4) отсутствие гашения сигнала на серные соединения и (5) отсутствие помех от коэлюирующих соединений при стандартных для газового хроматографа объемах проб.

5.1.3.3 Соединения серы, элюирующиеся из хроматографической колонки, анализируются в нагретой водородной обогащенной зоне горения или в пламенно-ионизационном детекторе, присоединенном к концу колонки. Продукты переносятся под сниженным давлением в реакционную камеру хемилюминесцентного детектора. Излишек озона, присутствующий в камере сгорания, вступает в реакцию с продуктами горения серы, и излучает синий (480 нм) и ультрафиолетовый свет (260 нм).

5.1.3.4 Работа SCD детектора основана на реакции хемилюминесценции (световое излучение), образованной путем реакции озона с неопознанными соединениями серы, произведенными в зоне горения, детекторе пламенной ионизации или в схожих приборах. Хемилюминесцирующие соединения серы являются предметом текущего исследования. Приложение X2 описывает две модели хемилюминесцентной реакции. Продукты соединения серы и излишек озона втягиваются в реакционную камеру при низком давлении менее 2666,44 Па (менее 20 торр). Озон вступает в реакцию, в результате которой происходит излучение синего света (480 нм), выделение кислорода и других продуктов. Синий чувствительный фотоэлектронный умножитель обнаруживает излученный свет, который затем усиливается для вывода результатов.

5.2 Различные колонки могут использоваться при определении серосодержащих соединений. Обычно используется, кремниевая открытая колонка, 60 м $\times$ 0,54 мм (внутренний диаметр), с метилсиликоновой жидкой фазой толщиной 5 мкм. Выбранная

колонка должна обеспечивать характеристики удерживания и разрешения в соответствии с Таблицей 2 (см. Рисунок 1). Колонка должна быть инертной по отношению к соединениям серы. Колонка также должна демонстрировать достаточно низкую степень утечки жидкой фазы при высокой температуре для того, чтобы не происходило затухание отклика SCD детектора во время работы колонки при температуре 200 °С

5.3 Сбор данных:

5.3.1 В качестве записывающего устройства может быть использован самопишущий потенциометр с диапазоном от 0 мВ до 1 мВ или аналогичное устройство с полной шкалой времени срабатывания с шагом 2 с или менее.

5.3.2 Рекомендуется применение электронного интегрирующего устройства или компьютера. Для одновременного представления сигналов от FID и SCD детекторов необходима двухканальная система. Устройство и программное обеспечение должны иметь следующие возможности:

5.3.2.1 Графическое представление хроматограммы.

5.3.2.2 Цифровое изображение хроматографических пиков.

5.3.2.3 Идентификацию пиков по временам удержания, по относительному времени удержания или по обоим этим параметрам.

5.3.2.4 Расчет и применение коэффициентов чувствительности.

5.3.2.5 Расчет по внешнему эталону и представление данных.

Таблица 1 - Пример продолжительности удержания с использованием 4×10^{-6} м (4 мкм) капиллярной колонки (30 м × 0,32 мм)

Условия Таблицы 2			
Соединение	Среднее время удержания, мин	Соединение	Среднее время удержания, мин
Метан	1,458	?S	16,363
Этан	1,730	<i>n</i> -Октан	16,423
Этилен	1,733	?S	16,425
Сероводород	2,053	?S	16,592
Пропилен	2,550	?S	16,692
Сернистый карбонил	2,586	?Этилтиофен	16,983
Пропан	2,679	?S	17,183
Диоксид серы	2,815	?S	17,319
<i>i</i> -Бутан	4,422	?S	17,631
Бутен-1	5,263	?S	17,754
<i>n</i> -Буган	5,578	<i>m</i> -Ксилол <i>p</i> -Ксилол	17,788
Метантиол	5,804	?S	17,913
<i>t</i> -Бутен-2	5,938	?S	18,063

СТ РК АСТМ Д 5504-2010

Таблица 1 (продолжение)

Соединение	Среднее время удержания, мин	Соединение	Среднее время удержания, мин
2,2-Диметил-Октен-3	6,009	?S	18,139
<i>c</i> -Бутен-2	6,409	<i>o</i> -Ксилен	18,279
3-Метил-Бутен-1	7,463	<i>n</i> -Нонан	18,488
<i>i</i> -Пентан	8,035	?S	18,450
Пентен-1	8,500	?S	18,567
Этантиол	8,583	?S	18,642
2-Метил-Бутен-1	8,717	Диэтил-Дисульфид	18,767
<i>n</i> -Пентан	8,860	?S	18,911
Изопрен	8,983	?S	19,008
<i>t</i> -Пентен-2	9,096	?S	19,125
Диметилсульфид	9,117	?S	19,292
<i>o</i> -Пентен-2	9,321	?S	19,979
2-Метил-Бутен-2	9,463	2,2,4-Триметил-Бензол	20,227
Дисульфид углерода	9,617	<i>n</i> -Декал	20,308
2,2-Диметил-Октен-4	9,898	?S	20,550
<i>i</i> -Пропантиол	10,222	?S	21,396
Циклопентен	10,392	?S	21,733
3-Метил-Пентадиен	10,525	?S	21,808
Циклопентен/2,3-Диметил-Октен-4	10,733	<i>n</i> -Ундекан	22,033
2-Метил-Октен-5	10,883	?S	22,208
3- Метил-Октен-5	11,269	?S	23,046
<i>t</i> -Бутантиол	11,278	?S	22,417
Гексен-1	11,392	<i>n</i> -Додекан	23,631
<i>n</i> -Пропантиол	11,625	Бензотиофен	23,717
<i>n</i> -Гексан	11,720	<i>n</i> -Тридекан	25,134
Метил-Этил-Сульфид	11,779	Метил-Бензил-Тиофен	25,225
Метил-Циклокарбонат	12,457	Метил-Бензил-Тиофен	25,328

Таблица 1 (продолжение)

Соединение	Среднее время удержания, мин	Соединение	Среднее время удержания, мин
Бензол	13,154	Метил-Бензил-Тиофен	25,433
s-Бутантиол	13,154	Метил-Бензил-Тиофен	25,550

Таблица 2 - Типичные рабочие параметры газового хроматографа

Инжектор, газо-пробоотборная линия:	150°C	0,5 см ³
Инжектор, безцелевой:	150°C	100 % пробы в колонну
Плазменно-ионизационный детектор:	250°C	
	H ₂ :	200 см ³ /мин
	Воздух:	400 см ³ /мин
	Природный газ (He):	20 см ³ /мин
Или зона теплового горения (HCZ)	800 °C	
	H ₂	100 см ³ /мин
	Воздух	40 см ³ /мин
SCD: вывод при 0-1 В давление в ячейке 800 Па (6,0 торр)		
Колонная печь: 1,5 мин при 30 °C 15,0°/мин до 200 °C выдерживать при 200 °C Несущий газ (гелий): установить время удержания метана на 1,10 мин Носитель: 11 см ³ /мин		

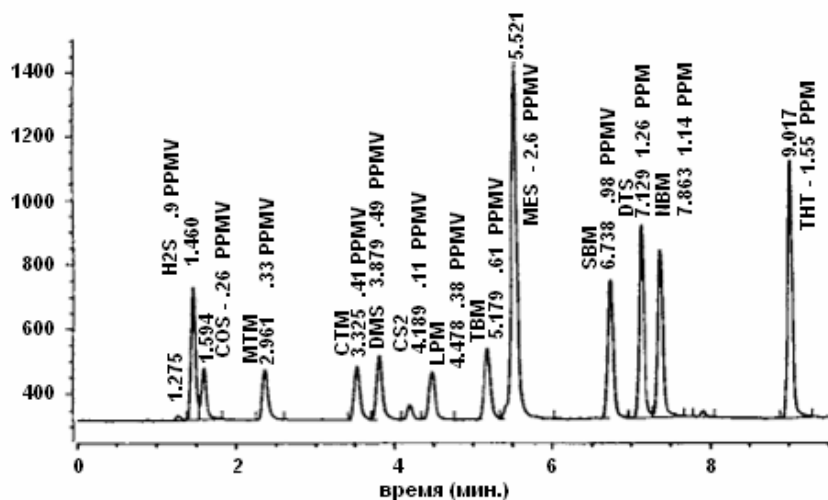


Рисунок 1 - Проведение анализа аттестованной газовой смеси в устройстве для приготовления градуированной смеси

6 Реагенты и материалы

6.1 Аттестованные газовые смеси с серосодержащими соединения необходимы для количественного определения серного газа. Аттестованные газовые смеси должны быть стабильными, высокой чистоты и самой высокой точности.

ПРИМЕЧАНИЕ Соединения серы, содержащиеся в устройствах для приготовления градуированной смеси (цилиндрах) и в цилиндрах сжатого газа могут быть огнеопасными и вредными или смертельными, при проглатывании или вдыхании. Цилиндры сжатого газа должны находиться в хорошо вентилируемом месте, подальше от вспышек и пламени. Неправильное обращение с цилиндрами сжатого газа, содержащими воздух, азот или гелий, может стать результатом взрыва. Быстрое освобождение азота или гелия может привести к удушью. Сжатый воздух поддерживает горение.

6.1.1 Устройства для приготовления градуировочной смеси (цилиндры) - стандарты серосодержащих соединений, приготовленные для каждого определяемого вида серосодержащего соединения, гравиметрически градуируются при соответствующей рабочей температуре. При постоянной температуре, градуированные газы могут быть приготовлены путем изменения и точного измерения скорости потока газа – разбавителя проходящего через цилиндры. Эти градуированные газы могут быть использованы для градуировки GC/ SCD системы.

6.1.1.1 Цилиндры должны содержаться при градуированной температуре в пределах $\pm 0,1$ °C.

6.1.1.2 Система измерения скорости потока измеряет скорость потока газа – разбавителя в пределах ± 2 %.

6.1.1.3 Цилиндры тщательно обследуются и взвешиваются, с точностью до $\pm 0,01$ мг, как минимум, раз в месяц, используя весы, отградуированные в отношении к весовому классу «S» в соответствии с требованиями Национального института стандартов и технологии (США). Концентрация вещества, определяемого при анализе, вычисляется исходя из потери веса и расхода растворенного газа согласно ASTM D 3906. Данные устройства бракуются в случае, если жидкое содержимое уменьшается на 10 % от

исходного объема и менее или, когда поверхность цилиндра имеет нестандартный цвет или имеются иные отклонения.

6.2 В качестве альтернативы, могут использоваться аттестованные газовые смеси серосодержащих веществ в азоте, гелии или газе с метановой основой. Должно уделяться большое внимание использованию аттестованной газовой смеси, которая может вызвать ошибки в измерении в результате недостаточной гомогенности их состава, нарушении правил хранения и эксплуатации. Протокол для аттестованной газовой смеси, приведенный в Приложении X1 может использоваться для проверки гомогенности в аттестованной газовой смеси и для соответствия NIST или ссылочного материала NMI.

6.2.1 Регуляторы давления стандартов сжатого газа должны быть предназначены для транспортирования и доставки серных газов, а относящееся к ним оборудование, должно быть пассивированным или инертным к серным газам.

6.2.2 Для включения в эталон сжатого газа рекомендуются следующие соединения серы:

- сероводород (H_2S);
- карбонил сульфид (COS);
- метил меркаптан (CH_3SH).

6.2.3 Следующие вещества также могут быть включены в состав аттестованной газовой смеси:

- этил меркаптан ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$);
- 1-пропантиол ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$);
- 2-пропантиол ($\text{CH}_3\text{CHSHCH}_3$);
- диметил сульфид (CH_3SCH_3).

6.2.4 Следующие соединения не рекомендуются для введения в смешанные аттестованные газовые смеси из-за их способности к деградации:

- сероуглерод (CS_2);
- диметил дисульфид (CH_3SSCH_3);
- другие дисульфиды.

6.2.5 Все многокомпонентные аттестованные газовые смеси должны переподтверждаться как рекомендовано производителем, или по необходимости для обеспечения точности.

6.2.6 Для анализа сложных образцов, таких как переработанное топливо и топливные газы похожего типа, система SCD должна быть способна элюировать сравнительно высокомолекулярные серосодержащие соединения, включая ди-н-пропил сульфид (пропил сульфид). Стандартный образец, по которому проверяется время удержания таких соединений, может быть приготовлен из соединения (ACS Grade) с концентрацией примерно 160 объемных ppm добавлением 1 мкл аликвоты жидкости в мешок $V = 10$ л наполненного азотом или гелием высокой чистоты.

6.2.7 Рекомендуются использовать молекулярные сита или другие подходящие устройства для удаления воды, кислорода и углеводорода. Давление газа должно быть достаточным для обеспечения постоянной интенсивности скорости потока (см. 5.1.2).

6.2.8 Водород высокой чистоты требуется в качестве топлива для пламенно-ионизационного детектора, нагретой зоны горения и других схожих устройств.

6.2.9 Воздух высокой чистоты необходим в качестве окислителя пламенно-ионизационного детектора, нагреваемой зоны горения и других схожих устройств.

6.2.10 Для максимальной чувствительности детектора, может использоваться кислород высокой чистоты для SCD генератора озона.

СТ РК АСТМ Д 5504-2010

7 Подготовка оборудования

7.1. Запустить хроматограф в соответствии с инструкциями производителя. Для количественного и качественного анализа серосодержащего газа могут быть использованы различные условия анализа.

Типичными, минимальными критериями эффективности для хроматографических положений являются:

7.1.1 Разделение всех летучих соединений серы, требуемых для градуировки.

7.1.2 Элюирование всех интересующих соединений серы.

7.1.3 Перенос всех интересующих серосодержащих соединений системой ввода в GC колонку без потерь, абсорбции и реакций между серосодержащими соединениями или перенос избытка образца на анализ последующего образца.

7.1.4 Условия процесса, представленные в Таблице 1 должны удовлетворять критериям, описанным выше. Таблица 1 предоставляет перечень времен удержания для выбранных серосодержащих соединений, полученных, используя параметры, представленные в Таблице 2. На рисунках 2 и 3 приведены типичные анализы аттестованной газовой смеси и природного газа.

7.2 Запустить SCD детектор в соответствии с инструкциями производителя. FID детектор, нагретая зона горения и смешанные конфигурации FID и нагретая зона горения могут применяться для анализа серосодержащих газов в газовых пробах. Для каждой из этих конфигураций, оптимизация окислителя/топливного коэффициента является критической для обеспечения полного процесса окисления компонентов углеводорода в образце. Пламя или зона горения, которые слишком обогащены водородом, вызовет неполное сгорание (окисление), о чем будет свидетельствовать метановый пик перед пиком H_2S (см. Рис. 4). При изменении размера образца, наблюдаются помехи со стороны матрицы. Если процент отдачи в анализе образца в смеси с градуированным газом менее 90 % или более 110 % для образцов с градуированным газом или для образцов, разбавленных воздухом, то это свидетельствует о присутствии помех со стороны матрицы. В этом случае, анализируются предварительно разбавленные образцы или предпринимаются другие меры по подавлению матричных помех, при условии, что образец газа с градуированным газом, приготовленным, используя процедуру по уменьшению матричных помех, дает результаты, лежащие в пределах 10 % от теоретических результатов.

Характеристики процесса специфичны для используемой конфигурации описываются следующим образом.

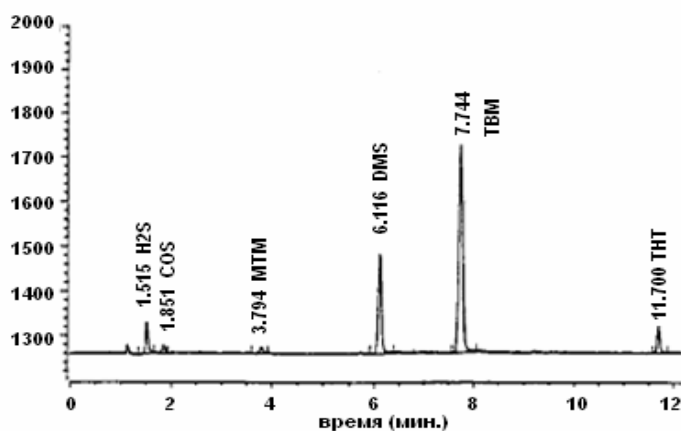


Рисунок 2 - Анализ природного газа на серные соединения

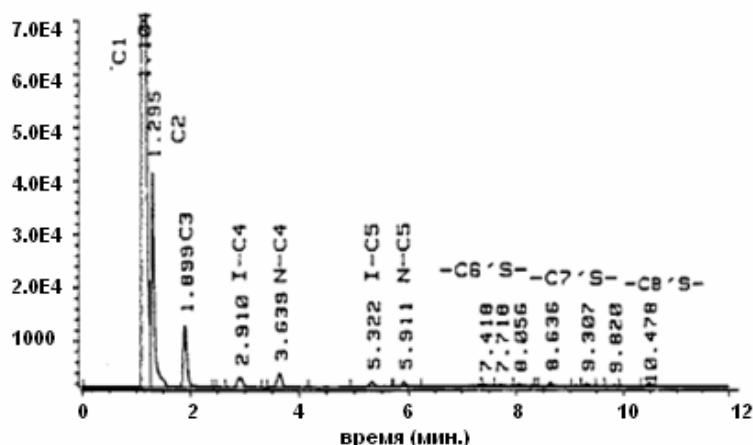


Рисунок 3 - Анализ природного газа на углеводородные соединения

7.2.1 Запустить FID детектор в соответствии с инструкциями производителя SCD. Для данного интерфейса расположение пробы является критическим для оптимальной чувствительности и воспроизводимости. Показание, которое остается прежним или уменьшается с увеличением размера образца, указывает на сомнительную результативность преобразователя (см. Рисунки 5 и 6).

7.2.2 Запустить FID детектор в соответствии с инструкциями производителей. Типичный беспламенный интерфейс в своей конструкции содержит керамические трубки. Эффективное функционирование данных трубок важно для эффективной работы SCD. Керамические трубки, с какими – либо дефектами восприимчивы к помехам, вызванным влиянием матрицы. Такие трубки могут позволить получить воспроизводимые результаты при повторном анализе образца, но дают неудовлетворительные результаты при проведении процедуры контроля качества QA, такие как матричное разбавление и анализ пика. Плохо функционирующие трубки могут также давать дрейф показаний прибора, потерю эквиволярного ответа и нестабильность реакции.

7.2.3 Комбинированное соединение FID детектора и нагретой зоны горения могут позволить одновременное обнаружение углеводородов и серосодержащих газов. Образцы, демонстрирующие значительные углеводородные помехи, могут анализироваться с использованием данной конфигурации.

8 Градуировка

8.1 Введение образца – используя пассивированное или инертное оборудование, производится перенос аликвоты эталона градуировки в хроматографическую дозирующую петлю. Аликвота должна быть соответствующего размера для полного заполнения петли. Обычно размер образца составляет десятикратный объем петли и трубки ввода. Ввести образец в дозирующую петлю GC колонки и начать анализ. Для градуировки должны быть выбраны соответствующие концентрации вещества, определяемого при анализе.

8.2 Градуировка SCD детектора – Ежемесячно или каждый раз при осуществлении технического обслуживания, рекомендуется и для определенных методов может потребоваться построение по трем точкам градуировочной кривой, проходящей через нуль, которая подготавливается для каждого вещества, определяемого при анализе. Удовлетворительное функционирование SCD детектора согласуется с подтверждением линейности градуировки.

СТ РК АСТМ Д 5504-2010

8.2.1. При необходимости, линейность может быть установлена согласно следующей процедуре. Для каждой концентрации вещества, определяемого при анализе, эталон анализируется до тех пор, пока отклонение трех последовательных опытов не будет лежать в пределах 5 %. Рассчитывается средняя площадь для каждой точки. Расчет уравнения линейной регрессии производится для каждого компонента, используя среднюю площадь пика. Для каждой точки градуировки из средней площади вычисляется определенная концентрация. Линейность подтверждается, когда найденная концентрация находится в пределах 5 % от фактического количества вещества, определяемого из анализа.

8.2.2. Доказательство линейности подтверждается использованием ежедневной градуировки по одной точке. Когда линейность не может быть установлена, предполагается ежедневная трехточечная градуировка с конечными точками, охватывающими ожидаемые концентрации вещества, определяемого при анализе.

8.2.3. Ежедневный анализ эталонов проводится до тех пор, пока три (3) последовательных испытания не дадут отклонение результатов, максимум в 5 %.

8.2.4. SCD детектор является эквивалентным детектором, следовательно, коэффициенты чувствительности для всех компонентов градуировки должны лежать в пределах 5 % от коэффициента чувствительности сероводорода. Невыполнение этих критериев указывает на деградацию эталона градуировки, или повреждение нагреваемой зоны горения SCD детектора, детектора пламенной ионизации (FID) или схожих устройств.

8.2.5. Рассчитайте относительный коэффициент чувствительности для каждого соединения серы:

$$F_n = (C_n I A_n), \quad (1)$$

где F_n - коэффициент чувствительности соединения;

C_n - концентрация соединения серы в смеси;

A_n - площадь пика соединения серы в смеси.

Коэффициент чувствительности (F_n) каждого отдельного соединения серы должен находиться в пределах 5 % F_n сероводорода. Рисунок 1 представляет пример типичной хроматограммы, в Таблице 4 приведены данные и градуировочный отчет. В Таблице 3 приведена информация для градуировочного вычисления.

9 Процедура

9.1 Различные условия работы могут использоваться для качественного и количественного определения серного газа. Минимальные критерии для допустимых условий работы изложены в 7.1. Кроме того, целесообразно и необходимо для регулирующих целей установить пределы обнаружения (LOD) для системы SCD детектора.

9.2 Соответствующие процедуры по отбору проб являются критическими для точного определения серы и должны быть налажены в зависимости от определенного источника образца.

9.2.1 Образцы доставляются в лабораторию в мешках с полипропиленовым или другой инертной оснасткой при атмосферном давлении, защищенном от нагревания и света. Образцы должны анализироваться в течение 24 часов с момента отбора проб. Образцы доставляются в лабораторию в футерованных конверторах или другом пассивированном или линованном сосуде, в которых образцы пробы не разрушаются в течение 24 часов. Как часть программы QA/QC (достоверность показателя/достоверность качества), пассивированные или линованные сосуды должны периодически проверяться

на способность сохранять стабильность серосодержащего газа и на соответствие характеристик при последующих отборах проб. Пассивированные или линованные сосуды позволяют провести достоверный анализ после 24 часов хранения. В таких случаях рекомендуется сделать анализ в течение 7 дней.

9.3 Процедуры, приведенные в 8.2, подтверждают использование одноточечной градуировки. Не реже, чем раз в день, проводите анализ градуировочного эталона и определяйте коэффициенты чувствительности эталонов. Обычно эталоны анализируются до тех пор, пока три (3) последовательных испытания не дадут результатов с максимальным отклонением в 5 %.

9.4 Бланк анализ рекомендуется проводить для подтверждения отсутствия в колонке остатков или загрязнения, он может потребоваться для некоторых методов. Анализ осуществляется путем анализа азота или чистого воздуха. Наблюдение избыточного количества летучих соединений серы высокой молекулярной массы обычно свидетельствует о повреждении инъекционного клапана.

9.5 Рекомендуется проводить повторный анализ одного и того же образца, для некоторых методов повторный анализ может быть необходим.

Дублирование анализа одного образца подтвердит соответствие условий для функционирования SCD системы. Для подтверждения приемлемого функционирования системы необходимо, чтобы результат повторного анализа серосодержащих компонентов, присутствующих в концентрациях равных 1,0 ppm или выше, согласовываясь с первоначальным анализом того же образца в пределах 10 %.

Когда найденное количество любого соединения серы превышает диапазон концентраций, по которым производилась градуировка, описанная в 8.2.2, необходимо использование градуированного ввода. В альтернативе, образцы могут разбавляться с использованием азота высокой чистоты или чистого воздуха, в качестве растворителя. Продолжительность времени удержания для пиков в хроматограмме образца сравнивается с пиками в стандартных хроматограммах для идентификации серосодержащих соединений. Соединения, для которых нет стандарта, определяются, используя коэффициенты чувствительности одного из компонентов, входящего в градуированную смесь. Проводить анализ необходимо согласно условиям, указанным в Таблице 1, или, используя другие условия, удовлетворяющие хроматографическим критериям эффективности, указанным в 7.1. Получение хроматографических данных происходит через потенциометрическую запись (графически), цифровой интегратор, или хроматографическую информационную систему на базе компьютера. Необходимо проводить проверку графических показаний или цифровых данных на ошибки (например, данные по компонентам, выходящим за границы диапазона).

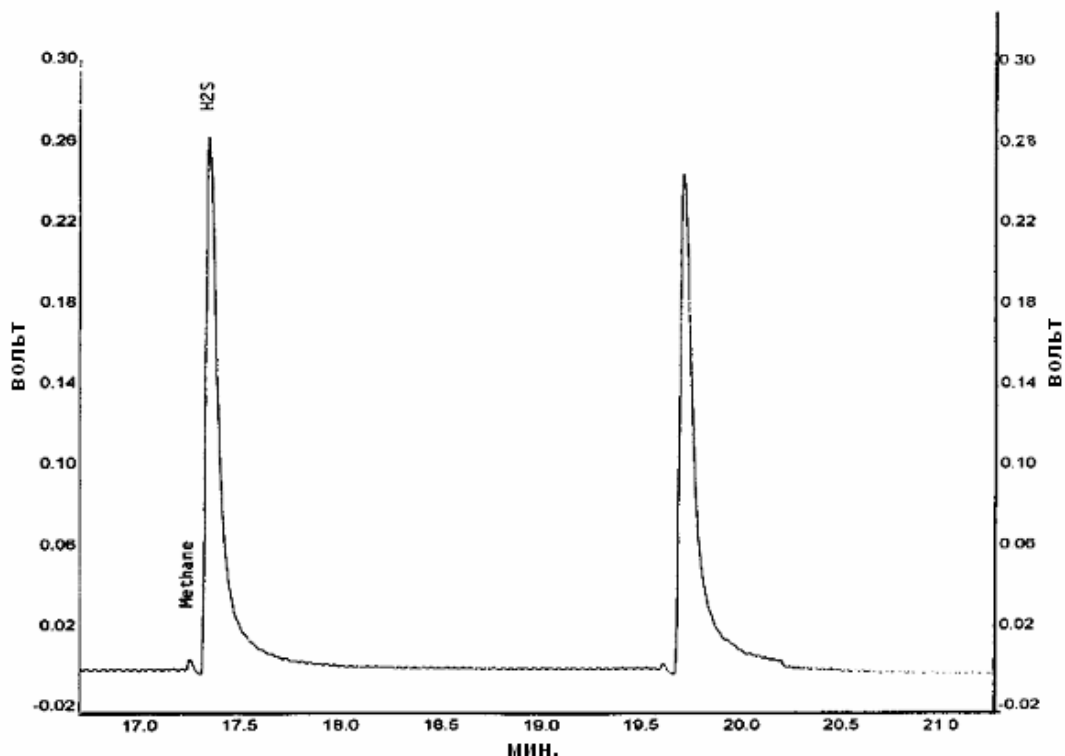


Рисунок 4 - Чрезмерное обогащение пламени горения вызывает кривую проскока метана

9.6 Нижеприведенные процедуры по проверке достоверности показателя (QA) функционирования системы рекомендуются и могут быть необходимы. Данные процессы выявляют неточности в результатах по причине дефектов детектора пламенной ионизации, нагретой зоны горения, или других компонентов системы SCD детектора.

9.6.1 Образцы газовых пиков с аттестованной газовой смесью анализируются ежедневно, как часть QA/QC программы. Газовые пики готовятся путем количественного добавления смеси градуированного газа к известному объему образца. Обычно для получения конечного объема в 100 мл, в образец добавляется от 20 мл до 50 мл смешанной аттестованной газовой смеси. Приемлемые результаты для компонентов, присутствующих в концентрациях выше 5×10^{-6} или 5 % от общего количества летучих сернистых соединений должны находиться в пределах 10 % от теоретического количества для подтверждения номинального функционирования системы. Неприемлемые результаты указывают на матричные помехи или неисправной работы самой системы. В случае получения неприемлемых результатов образцы могут анализироваться путем разбавления или другими методами для подавления помех, вызываемых влиянием матрицы.

9.6.2 После анализа образцов, ежедневно, проводится повторный анализ аттестованной газовой смеси, как часть QA/QC программы. Все компоненты должны быть в пределах 10 % теоретического количества, основанного на первичных эталонах. Недопустимые результаты обычно указывают на повреждение зоны горения.

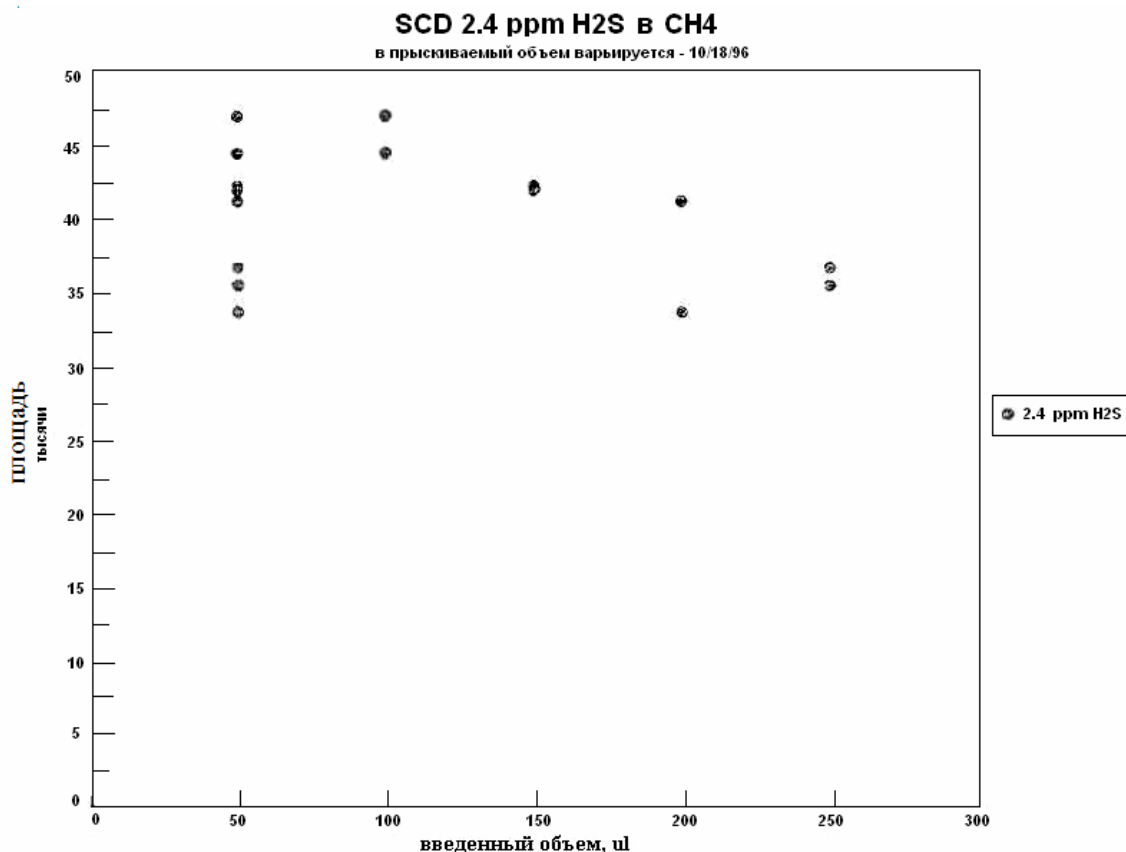


Рисунок 5 - Пример структурной помехи. Изменение объема пробы должно дать изменение реактивности

10 Расчет

10.1 Определить площади хроматографических пиков и использовать коэффициенты чувствительности, полученные при анализе градуированного газа, для расчета количества присутствующей серы.

ПРИМЕР Предположим, что 1,0 ppmv диметилсульфида (DMS), введено без разделения в 1,0 см³ дозирующую петлю.

$1 \cdot 10^{-6}$ диметилсульфид (DMS) = 2,54 мг/м³ (см. Таблицу 3)

$2540 \text{ пг} \times 51.61\% \text{ См} = 1310 \text{ пг S/пик}$

Если обнаружено, что площадь должна составить 15 850 единиц.

Коэффициент чувствительности пикограммов (S/пик) составляет $1310/15\ 850 = 8,27 \times 10^{-2}$ (выражается в пикограммах серы на пик) или коэффициент чувствительности (ppm пробы DMS) = $1,0/15\ 850 = 63 \times 10^{-6}$ (выражается в ppmv соединения серы в пробе).

ПРИМЕЧАНИЕ Так как срабатывание (реактивность) детектора пропорционально весу серы, все моносернистые соединения (COS, H₂S, DMS и т.д.) будут иметь приблизительно одинаковый коэффициент чувствительности в пикограммах S или ppmv (см. 8.2.2.).

В качестве альтернативы, концентрация летучих соединений серы вычисляется в ppm (v/v), следующим образом:

СТ РК АСТМ Д 5504-2010

$$\text{Концентрация вещества, определяемого при анализе} = \frac{pksamp}{pkstd} \times Std, \quad (2)$$

где концентрация вещества, определяемого при анализе равна концентрации отдельных соединений серы или SO₂;

pksamp - площадь пика в образце;

pkstd - площадь пика в эталоне;

Std - концентрация вещества, определяемого при анализе, в эталоне, ppm.

Высоты пиков могут быть заменены на площади пиков.

Концентрация общей летучей серы является суммой идентифицированных и неопознанных соединений серы.

10.2 Процент отдачи для абсолютной летучей серы или каждого компонента в обогащенных образцах вычисляются следующим образом:

$$\text{Отдача (\%)} = \frac{SM}{(SA)(DF_1) + (SS)(DF_2)} \times 100, \quad (3)$$

где *SM* - концентрация обогащенного образца с мерой в ppm (v/v);

SA - средняя концентрация образца из повторного анализа образца в ppm (v/v);

SS - концентрация вещества, определяемого при анализе, используемая для обогащения образца в ppm;

DF₁ - коэффициент разбавления для образца;

DF₂ - коэффициент разбавления для эталона.

Процент отдачи вычисляется только для компонентов в эталоне, используемом для обогащения образца. Общий процент отдачи для пика вычисляется по уравнению, приведенному выше, с использованием только компонентов в эталоне, применяемом для осуществления анализа скорректированного внутреннего стандарта.

10.3 Процент отдачи для аттестованной газовой смеси, анализируемой после анализа образцов, вычисляются следующим образом:

$$QA/QC \text{ Отдача (\%)} = \frac{\text{Значение, используемое для калибровки} - \text{измеренное значение}}{\text{Значение, используемое для калибровки}} \times 100 \quad (4)$$

11 Отчет

11.1. Записать в отчет обозначение и концентрацию каждого отдельного соединения серы. Сумма всех соединений серы, определенных с точностью до пикограмма серы (пг S), может использоваться для расчета общей серы. В качестве альтернативы, результаты могут быть представлены в ppm (v/v) с помощью альтернативных вычислений в 10.1.

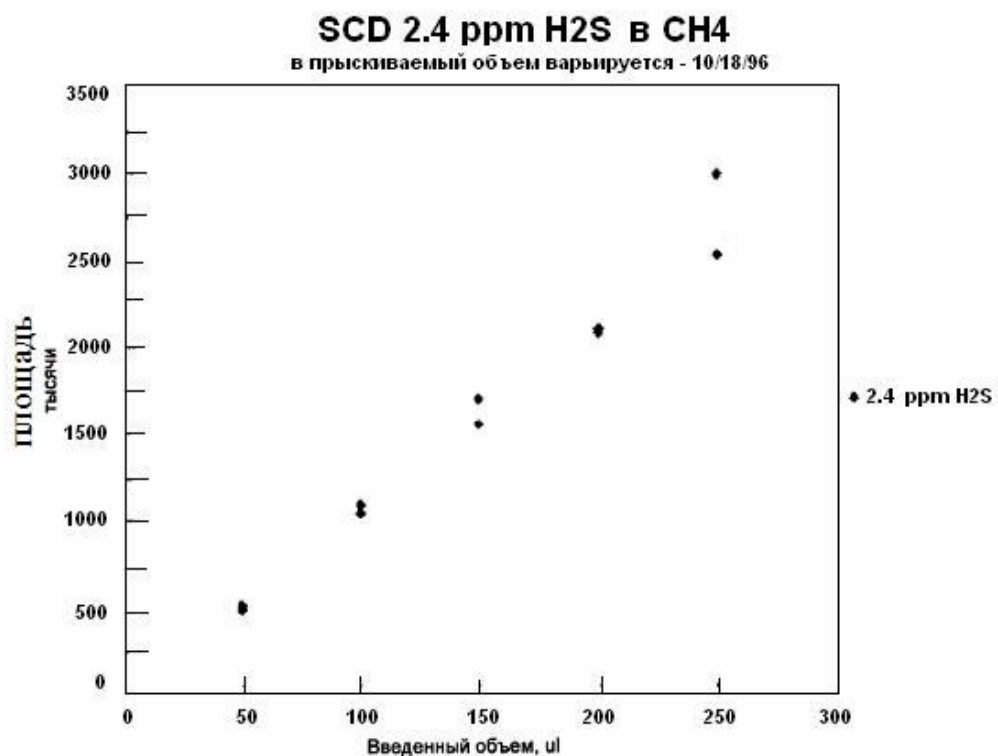


Рисунок 6 - Пример типичной кривой реактивности с изменением объемов пробы

Таблица 3 - Стандарт серосодержащего газа

Соединение	Молекулярный вес	Плотность	ВР °С	% S	(Преобразование) мг/м ³ на PPVM
Сероводород (H ₂ S)	34,08	1,1857	-	94,08	1,39
Карбонил сульфид (COS)	60,08	1,24	-	53,37	2,46
Метантиол (MeSH)	48,110	0,8665	6,2	66,65	1,97
Этантиол (EtSH)	62,134	0,8391	35,0	51,61	2,54
Диметилсульфид (DMS)	62,134	0,8483	37,3	51,61	2,54
Дисульфид углерода (CS ₂)	76,14	-	-	84,23	3,11
2-Пропантиол (iPrSH)	76,160	0,8143	52,6	42,10	3,11
t-Бугентиол (tBSH)	64,220	0,8002	65,0	49,93	2,62
1-Пропантиол (nPrSH)	76,160	0,8415	67,0	42,10	3,11
Метилэтилсульфид (MES)	76,160	0,8422	67,0	42,10	3,11
Тиофен (TP)	84,14	1,07	84,16	38,03	3,44

СТ РК АСТМ Д 5504-2010

Таблица 3 (продолжение)

Соединение	Молекулярный вес	Плотность	ВР °С	% S	(Преобразование) мг/м ³ на PPM
s-Бутантиол (s-BuSH)	90,186	1,07	84,16	35,56	3,69
i-Бутантиол (i-BuSH)	90,186	0,8343	88,7	35,56	3,69
Диэтилсульфид (DES)	90,190	0,8362	92,0	35,55	3,69
n-Бутантиол (n-BuSH)	90,186	0,8415	98,5	35,56	3,69
Диметилсульфид (DMDS)	94,200	1,0625	109,7	68,08	3,85
Диэтилсульфид (DEDS)	122,252	0,9931	154,0	52,46	5,00

Таблица 4 - Градировочная таблица

Sievers 8 ptubes new det – megabore/20psig he 5/6/91 безцелевой градуировочное досье: Данные: SVPT.Q Последнее обновление: 24 июля 91г. 17:37 Интервал эталонного пика: 5,00% от времени удержания. Интервал неэталонного пика: 5,00% от времени удержания. Объем пробы: 0,000 RF Неградуированного пика: 60/00e-6 Коэффициент: 1,000					
Время удержания	Фаза №	Описание сигнала	Сумма PPMV	Коэффициенты чувствительности	Тип пика Сокращенное название
1,461	1	GC Signal 1	0,9100	1 59,60e-6	1 H2S
1,595	2	GC Signal 1	0,2610	1 36,92e-6	1 COS
2,861	3	GC Signal 1	0,3570	1 50,11e-6	1 MTM
3,529	4	GC Signal 1	0,4150	1 50,28e-6	1 ETM
3,809	5	GC Signal 1	0,4943	1 49,02e-6	1 DMS
4,185	6	GC Signal 1	0,2289	1 0001001	1 CS2
4,481	7	GC Signal 1	0,3904	1 50,04e-6	1 1PM
5,179	8	GC Signal 1	0,6140	1 49,99e-6	1 TBM
5,521	9	GC Signal 1	2,600	1 50,00e-6	1 MES
6,738	10	GC Signal 1	0,9870	1 49,99e-6	1 SBM
7,129	11	GC Signal 1	1,225	1 48,81e-6	1 DES
7,868	12	GC Signal 1	1,135	1 49,99e-6	1 NBM
7,912	13	GC Signal 1	0,07660	1 0,0001000	1 DMDS
9,017	14	GC Signal 1	1,558	1 49,99e-6	1 THT

12 Точность и систематическая погрешность

12.1 Точность настоящего метода исследования определяется статистической проверкой результатов анализов, полученных при проведении межлабораторных исследований с учетом следующего:

12.1.1 Повторяемость, т.е. разница между последовательными результатами анализа, полученными одним и тем же лаборантом с использованием одного и того же оборудования при постоянных рабочих условиях и для одинакового исследуемого вещества, при длинном прогоне и при нормальном и правильном режиме настоящего метода исследования, может превысить следующие значения повторяемости только в одном случае из двадцати (Экспериментальные результаты, подлежащие определению).

12.1.2 Воспроизводимость, т.е. разница между двумя отдельными и независимыми результатами исследования, полученными разными лаборантами, работающими в различных лабораториях, для одинакового исследуемого вещества при длинном прогоне и при нормальном и правильном режиме метода исследования, может превысить следующие значения только в одном случае из двадцати (Экспериментальные результаты, подлежащие определению).

12.2 Анализ соединения серы в нефти и нефтепродуктах не имеет систематической погрешности, приведенной в настоящем стандарте.

Приложения X1
(информационное)

Протокол для эталонов градуировки сжатого газа

Настоящий протокол был разработан в помощь пользователям аттестованной газовой смесью. Он обеспечивает градуированную газовую прослеживаемость по НИСТ США, НИИ и схожим стандартным ссылочным материалам. Настоящий протокол требует определения частичной и общей серы, используя НИСТ США или Национальный институт измерения – НИИ (NMI - National Measurement Institute) сероводород SRM (управление поставками) или NTRM, в качестве основной ссылки. Данная процедура обеспечит согласованность в измерении содержания серы. Настоящий протокол был разработан поставщиками сжатого газа и должен быть представлен на рассмотрение покупателям, когда заказывается градуировочный газ.

X1.1 Аттестованная газовая смесь анализируется согласно ASTM D 5504. Программа температуры GC разработана для элюирования всех видов серы, включая ди-н-пропил сульфид. Как минимум, три последовательных результата обработки собираются с необходимой точностью для отчетного аналитического соответствия. Необходимая точность достигается путем процентного отклонения схожего эталона (% RSD), вычисленного из трех последовательных результатов обработки, меньше и равных одному проценту. Средняя площадь для каждого компонента и общая площадь серы вычисляется с помощью всех последовательных анализов.

X1.2 Ссылочный материал аттестованной смесью сероводорода анализируется в идентичных условиях, используемых в анализе стандарта. Приемлемые ссылочные аттестованные смеси сероводорода включают в себя стандарты НИСТ США или НИИ США, прослеживаемое Обществом управления диапазонами США ОУД (Управление поставками) или Отслеживаемым справочным материалом НОСМ НИСТ. Как минимум три последовательных результата обработки собираются с необходимой точностью для отчетного аналитического соответствия. Средняя площадь сероводорода вычисляется с помощью всех последовательных анализов.

X1.3 Значения для отдельных соединений серы и общее количество серы вычисляются по формуле:

$$\text{Вычисленная концентрация серы} = \frac{\text{Средняя площадь, вычисленная в 1 шаге}}{\text{Средняя площадь, вычисленная во 2 шаге}} \times H2SStd.Conc.$$

X1.4 Анализ для общей летучей серы и отдельных компонентов, вычисленных, как сероводород (X1.1- X1.3) проводится по меньшей мере дважды, с минимально 48 часовым инкубационным периодом между двумя анализами. Разница в процентах между двумя значениями и отдельные компоненты, вычисленные, как сероводород, должна составлять менее 2 %. Это необходимо для обеспечения прочности продукта. Отчетная общая и отдельная концентрация серы представляет собой значение, полученное при втором анализе.

X1.5 Значения для общей летучей серы и отдельных соединений сообщаются на сертификате анализа следующим образом:

X1.5.1 Значения для общей летучей серы и отдельных соединений, как из первого, так и со второго анализа в X1.4, вместе с данными анализов.

X1.5.1.1 Номер цилиндра, концентрация и НИСТ или НИИ ОУД / НОСМ группы ID из ссылочного эталона НИСТ, используемого в анализе аттестованной смеси.

X1.5.1.2 Общая сера должна включать все компоненты, в том числе неизвестные. Сумма неизвестных компонентов должна также предоставляться в ppmv.

Приложение X2
(информационное)

Модели хемилюминесцентной реакции

Газовая хроматография с SCD детектором является существенным средством для разделения и измерения соединений серы в сложных образцах, включающих газ, переработанный топливный газ, газ из органических отходов и другое газовое топливо. За основу для операции SCD детектора берутся два механизма.

X2.1 Модель 1 – Одна химическая реакция, предложенная в качестве основы для работы SCD детектора показывается ниже (4-9), также даются некоторые второстепенные ссылки по серной химии и хемилюминесценции.

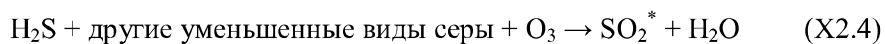
Соединение серы + водородные продукты/кислородное горение → SO + продукты (X2.1)



где h_ν - световая энергия с 300 нм до 400 нм

Согласно данному механизму, монооксид серы и другие продукты горения помещаются в реакционную камеру. Озон, полученный в озонаторе, добавляется в реакционную ячейку, где вступает в реакцию с монооксидом серы. Излученный свет измеряется с помощью фотоэлектронного умножителя. Вакуум защищает реакционную ячейку при 10 мм давления или ниже. Это предотвращает потерю монооксида серы и минимизирует уменьшение реакции в результате неидеального тушения.

X2.2 Модель 2 – Второй механизм реакции, предложенный как основа для работы SCD детектора описан ниже (13-15):



Согласно данному механизму, соединения серы воспламеняются к SO₂. Диоксид серы восстанавливается до H₂S, при наличии избытка водорода. Сероводород переносится в реакционную камеру. Озон, полученный в озонаторе, добавляется в отсек реакции, где вступает в реакцию с сероводородом и переводит диоксида серы в возбужденное состояние. При переходе диоксида серы в основное состояние освобождает фотон. Излученный свет измеряется при помощи фотоэлектронного умножителя. Вакуум защищает отсек реакции при или ниже 10 мм давления. Это предотвращает потерю реагирования в результате неидеального тушения возбужденного состояния диоксида серы.

Библиография

[1] Джоунсен Н. Г., «Новейшие достижения в усовершенствованном анализе серы для природного газа и конденсатов», представлен на IGT симпозиуме по качеству газа и измерению энергии, Чикаго, Иллинойс, 12-13 июня, 1989.

[2] Хайнс В. Дж., «Видообразование серы с помощью капиллярной газовой хроматографии и обнаружения серной хемилюминесценции – научно-исследовательский проект GPA серы», Деятельность 72-ой ежегодного съезда GPA, 50-54 1990 и «Отчет по аналитическим GPA методам для измерения серы в сжиженном нефтяном газе», Деятельность 72-ой ежегодного съезда GPA, 91-96 1990.

[3] Домингез Р. и Вэдли М.В., «Обнаружение летучих соединений серы: оценка детекторов серной хемилюминесценции», район южного побережья воздушного управления качеством, Раздел отчета техническое обслуживание, март 1990, и Домингез Р. и Чо К.Б., «Обнаружение газовой хроматографии летучих соединений серы в газовой хроматографии с использованием удельной электролитической проводимости, хемилюминесценции серы и пламенно фотометрическое обнаружения», район южного побережья воздушного управления качеством, Раздел отчета техническое обслуживание, октябрь 1991.

[4] Беннер Р.Л. и Стедман Д.Х., «Универсальное обнаружение серы с помощью хемилюминесценции», Аналитическая химия, 61, 1268 (1989).

[5] Мартин, Х.Р. и Глински Р.Дж. «Хемилюминесценция из соединений серы в новом пламени и системах выделения: испытание диоксида серы в качестве эмиттера в новом детекторе серной хемилюминесценции», Применяемая спектроскопия, 46, 948 (1992).

[6] Беннер Р.Л. и Стедман Д.Х., «Химический механизм и эффективность детектора серной хемилюминесценции», Применяемая спектроскопия, 48, 848 (1994).

[7] Бурроу П.Л. и Биркс Дж.В., «Исследование кинетики трубки Вентури механизма обнаружения в детекторе серной хемилюминесценции», Аналитическая химия, 69, 1299 (1997).

[8] Ширер Р.Л., «Развитие беспламенного обнаружения серной хемилюминесценции: Применение к газовой хроматографии», Аналитическая химия, 64, 2192 (1992).

[9] Ширер Р.Л., Часть 2, «Беспламенное обнаружение серной хемилюминесценции», Ред.: Сиверс Р.Е., селективные детекторы том 131 в химическом анализе: Виды монографии по аналитической химии и ее применение; Нью-Йорк, 1995.

[10] Халстед К.Дж. и Траш Б.А., «Хемилюминесцентные реакции SO», Фотохим. Фотобиол. 4, 1007 (1965).

[11] Акимото Х., Финлэйсон Б.Дж. и Питтс Дж.Н., «Хемилюминесцентные реакции озона с сероводородом, метил меркаптаном, диметил сульфидом и одноокисью серы», Химия, 12, 199 (1971).

[12] ДеМор В.Б., Сандер С.П., Голден Д.М., Хэмпсон Р.Ф., Курыло М.Дж., Ховард К.Дж., Равишанкара А.Р., Колб К.Е., и Молина М.Дж., «Химическая кинетика и фотохимические данные для использования стратосферного моделирования», Оценка НАСА № 11, Национальная информационная техническая служба, Спрингфилд, 1994.

[13] Кэдл Р.Д. и Лэдфорд М., «Реакция озона с сероводородом», загрязнение воздуха и воды, том 10, стр. 25-30, Изд. Пермагон, Великобритания, 1966.

[14] Никлесс Г., «Неорганическая серная химия», Элсиверская публицистическая компания, Нью-Йорк, 1968.

[15] Ян Х., «Обнаружение с помощью хемилюминесценции в хроматографии», Журнал Хроматография А, 842, 267-308 (1999).

УДК 667.6:669.14:620.179.11

МКС 75.060

Ключевые слова: Обнаружение при помощи хемилюминесценции, газовая хроматография, соединения серы.
