

Метод UOP 791-94

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРНИСТЫХ
КОМПОНЕНТОВ В СЖИЖЕННОМ НЕФТЯНОМ ГАЗЕ ИЛИ
ФРАКЦИЯХ УГЛЕВОДОРОДОВ ЛЕГЧЕ C₅ МЕТОДОМ
ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ДЕТЕКТОРА СЕРЫ**

**SULFUR COMPONENTS IN LPG OR C₅ MINUS HYDROCARBON
FRACTIONS BY GC-SCD**

ЗАРЕГИСТРИРОВАНО

**Федеральное агентство
по техническому регулированию
и метрологии**

ФБУ «КВФ «ИНТЕРСТАНДАРТ»

Номер регистрации: 1663-12/UOP

Дата регистрации: 24.05.2012

Федеральное агентство по
техническому регулированию
и метрологии



ИНТЕРСТАНДАРТ

**ОФИЦИАЛЬНЫЙ
ПЕРЕВОД**

Москва

2012 г.

**КОНТРОЛЬНЫЙ
ЭКЗЕМПЛЯР**

Данный перевод выполнен ФБУ «КВФ «Интерстандарт» Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии согласно лицензии Американского общества по материалам и их испытаниям (ASTM International,) 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. ASTM International и UOP LLC не утверждают и не подтверждают эти переводы, и при любых обстоятельствах в качестве оригинальной версии может рассматриваться только английская версия со знаком копирайта UOP LLC. Копирование указанных переводов какой-либо Стороной, кроме ASTM International или ФБУ «КВФ «Интерстандарт», строго запрещено в соответствии с законодательством США и международным авторским правом.

This translation is executed by FBU "CIC "Interstandard" of Federal Agency on Technical Regulating and Metrology under the license of American Society for Testing and Materials (ASTM International) 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. ASTM International and UOP LLC do not approve and do not confirm these translations, and in any cases only the English version published with a sign of UOP LLC copyright can be considered as the original version. Reproduction of the specified translations by any Party, except for ASTM International or FBU "CIC "Interstandard", is strictly forbidden according to the USA legislation and international copyright.

Федеральное бюджетное учреждение
Консультационно-внедренческая фирма в области
международной стандартизации и сертификации
ФБУ «КВФ «ИНТЕРСТАНДАРТ»
Ленинский проспект, д. 9,
Москва, В - 49, ГСП-1, 119991
Тел.: (499) 236-54-49
Факс: (499) 230-13-72
E-mail: interst@gost.ru
Web: www.interstandart.ru

Метод UOP 791-94

Определение содержания сернистых компонентов в сжиженном нефтяном газе или фракциях углеводородов легче C_5 методом газовой хроматографии с использованием хемилюминесцентного детектора серы

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Данный метод предназначен для определения содержания микроколичеств сернистых веществ в потоках сжиженного нефтяного газа (LPG) или углеводородов легче C_5 с помощью газового хроматографа, оснащенного хемилюминесцентного детектора серы (GC-SCD). Отдельные сернистые компоненты количественно определяются в диапазоне примерно от 1 до 50 массовых промилле. Большие концентрации могут определяться путем повышения концентрации серы в эталоне.

ПОЛЬЗОВАТЕЛЬ НЕСЕТ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ ЗА УСТАНОВЛЕНИЕ СООТВЕТСТВУЮЩИХ ПРАВИЛ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕНИМОСТИ НОРМАТИВНЫХ ОГРАНИЧЕНИЙ ДО НАЧАЛА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДА. ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ МЕТОДИКИ НЕОБХОДИМО ПРИДЕРЖИВАТЬСЯ ИНСТРУКЦИЙ ПО ОХРАНЕ ЗДОРОВЬЯ И ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ. НЕВЫПОЛНЕНИЕ МЕТОДИКИ ОПИСАННЫМ НИЖЕ СПОСОБОМ МОЖЕТ ПРЕДСТАВЛЯТЬ ОПАСНОСТЬ. ПРИ ВЫБОРЕ СООТВЕТСТВУЮЩИХ СРЕДСТВ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ЗАЩИТЫ (PPE) ДЛЯ ВСЕХ МАТЕРИАЛОВ, ИСПОЛЗУЕМЫХ В ЭТОЙ МЕТОДИКЕ, НЕОБХОДИМО РУКОВОДСТВОВАТЬСЯ СПРАВОЧНЫМИ ЛИСТКАМИ ПО БЕЗОПАСНОСТИ МАТЕРИАЛОВ (MSDS) ИЛИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ТАБЛИЦАМИ ДАННЫХ ПО БЕЗОПАСНОСТИ МАТЕРИАЛОВ (EMSDS).

© COPYRIGHT 1980, 1994 UOP LLC

ВСЕ ПРАВА СОХРАНЕНЫ

Методы UOP можно получить в ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken PA 19428-2959, США. Также эти методы можно найти на сайте ASTM, www.astm.org или связавшись со Службой заказов по электронному адресу service@astm.org, по факсу 610 832 9555 или телефону 610 832 9585

Если элюирует вся проба, то отдельные концентрации сернистых веществ могут суммироваться для регистрации общего содержания серы в пробе. Идентифицированные компоненты также могут рассчитываться и указываться в протоколе испытаний в массовых промилле.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ МЕТОДА

Воспроизводимый объем пробы вводят в газовый хроматограф, оснащенный капиллярной колонкой из плавленого кварца, изнутри покрытой метилсиликоном, хемилюминесцентным детектором серы (SCD) и системой криогенного охлаждения печи. Этот детектор специализирован на определение содержания серы и чувствителен во всем сернистым соединениям на эквимольной основе. Концентрация серы (в массовых промилле) для каждого вида сернистого соединения, содержащегося в LPG-пробе, рассчитывают численно, с использованием внутреннего эталона; при этом площадь пика каждого сернистого соединения сравнивают с площадью пика для соответствующего известного количества внутреннего эталона.

АППАРАТУРА

Ссылки на номера по каталогу и поставщиков приводятся для удобства пользователя данного метода, хотя могут использоваться и иные поставщики.

Весы, электронные, с ценой деления 0,1 мг и нагрузочной способностью 200 г

Ведро, емкостью 9,5 л, поставщик – компания Fisher Scientific, № по каталогу 03-687-30

Крышки, винтовые со сквозным отверстием, для закупоривания резьбового цилиндрического флакона 22-400, поставщик – компания Alltech Associates, № по каталогу 95331

Хроматографическая колонка, капиллярная трубка из плавленого кварца,

30 м, с внутренним диаметром 0,32 мм, изнутри покрытая пленкой толщиной 4 мкм из метилсиликона, поставщик – компания Supelco, № по каталогу 2-4158M

Зажим, для кольцевого штатива и баллонов для проб, с минимальным размером отверстия 38,1 мм, поставщик – компания Scientific Products, № по каталогу C6088-12

Держатель зажима, для кольцевого штатива и зажима, поставщик – компания Scientific Products, № по каталогу C6088-2

Баллон, для сбора пробы, типа 316 или 304, из нержавеющей стали, рассчитанный на максимальное рабочее давление 12,400 кПа (1800 фунтов на кв. дюйм), емкостью 500 мл, поставщик – компания Whitey, № по каталогу 304L-HDF4-500. Должен быть оснащен 2 клапанами из нержавеющей стали, поставщик – компания Whitey, № по каталогу 16DKM4-F4.

Расходомер в корпусе, из нержавеющей стали, 3,175 мм (1/8 дюйма) FPT, на давление 1725 кПа (250 фунтов на кв. дюйм), поставщик – компания Matheson Gas Products, № по каталогу LI-4C101-J010

Трубка расходомера, модель № J010, 65 мм, 20 to 300 sccm воздуха, поставщик – компания Matheson Gas Products,

Испаритель, лабораторный, модель SLF518A, поставщик – компания Scientific Products, № по каталогу R3863-1A

Газовый хроматограф, с программируемой температурой, криогенным охлаждением, введенным для хроматографии с капиллярной колонкой, использующий отдельную систему ввода проб, которая имеет вставку канала для ввода проб из деактивированного стекла и снабжена хемилюминесцентным детектором серы (модели 355B, поставщик – компания Sievers Instruments). Хроматограф должен обеспечивать получение минимальной высоты пика, в 10 раз превышающей уровень шума при регистрации этилметилсульфида (как серы) с концентрацией 1,0 массовых % (в процессе работы хроматографа при рекомендованных рабочих условиях).

Интегратор, электронный, для получения площадей пиков

Печь, сушильная, способная работать при температуре 160°C

Устройство для удаления кислорода, одноразовый картридж газопоглотителя, поставщик – компания R&D Separations, № по каталогу GC1

Пипетка Пастера, одноразовая, 146 мм, поставщик – компания Fisher Scientific, № по каталогу 13-678-20A

Пипетка с грушей, емкостью 1 мл, поставщик – компания Fisher Scientific, № по каталогу 13-678-9A

Самописец, с полной шкалой на 1 мВ, с временем реакции не более 1 с

Регулятор давления воздуха, модели 3104-590, двухступенчатый, особо чистый, поставщик – компания Matheson Gas Products

Регулятор давления гелия, модели 3104-580, двухступенчатый, особо чистый, поставщик – компания Matheson Gas Products

Регулятор давления водорода, модели 3104-350, двухступенчатый, особо чистый, поставщик – компания Matheson Gas Products

Регулятор давления азота, модели 3104-580, двухступенчатый, особо чистый, Matheson Gas Products

Кольцевой штатив, с прямоугольным основанием 140 × 229 мм и штангой длиной 610 мм, поставщик – компания Scientific Products, № по каталогу S9135-30

Ињектор пробы, любой шприц или ињектор, способный вводить пробу объемом 1,0 мкл, например, шприц типа Hamilton 701-NWG, поставщик – компания Alltech Associates, № по каталогу 80307 (требуется для проб C₅-минус)

Мембрана, 20 мм, покрытая TFE, для крышек 22-400, поставщик – компания Alltech Associates, № по каталогу 95333

Шприц, емкостью 2 мл, газонепроницаемый, поставщик – компания Alltech Associates, № по каталогу 83094

Трубка, из нержавеющей стали, с внешним диаметром 1,59 мм (1/16 дюйма), поставщик – компания Alltech Associates, № по каталогу 300010

Трубка, Tygon, с внутренним диаметром 6,35 мм (1/4 дюйма), поставщик – компания Scientific Products, № по каталогу T6010-3

Клапан, инъекционный, с внутренним объемом 1,0 мкл для пробы, из нержавеющей стали, серии UWP, с фитингами 1,59 мм (1/16 дюйма), с ручным отклонителем, поставщик – компания Valco Instruments. № по каталогу C14UWP1 (требуется для анализа LPG-проб)

Клапан, дозирующий, 3,175 мм (1/8 дюйма), Swagelok, прямой, из нержавеющей стали, поставщик – компания Nupro, № по каталогу M-2MG

Клапан, разгрузочный, низкого давления, с внешней регулировкой, из нержавеющей стали, рассчитанный на диапазон давления от 0 до 1540 кПа (0 - 225 фунтов на кв. дюйм), устанавливаемого при максимальном разгрузочном давлении, поставщик – компания Nupro, № по каталогу SS-RL3M4-F4

Клапан, рычажный, переключающий, латунный, 3,175 мм (1/8 дюйма), Swagelok, поставщик – компания Alltech Associates, № по каталогу 2328

Флакон, сцинтилляционный, стеклянный, емкостью 20 мл, с резьбовым окончанием 22-400 GPI, поставщик – компания Scientific Products, № по каталогу R2548-21

РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

Все реактивы (если не оговорено иное) должны отвечать спецификациям, утвержденным Комитетом по аналитическим реагентам Американского химического общества, где эти спецификации и можно получить.

Ссылки на номера по каталогу и поставщиков приводятся для удобства пользователя данного метода, хотя могут использоваться и иные поставщики.

Воздух, нулевой поверочный газ, с общим содержанием углеводородов (например, метана) менее 2,0 промилле

Смесь, LPG, калибровочная, сертифицированный эталон, содержащий номинально 50 массовых промилле этилметилсульфида (21 массовых промилле серы) в изобутане, алюминиевый баллон размера № 3, с эдукторной трубкой, в

который под давлением 1437 кПа (210 фунтов на кв. дюйм) подается инертный газ; поставщик – компания Matheson Gas Products (требуется для анализа LPG-проб в потоках). Срок годности калибровочной смеси оценивается в 6 месяцев. Смесь должна регулярно проверяться и заменяться при признаках изменения концентрации или состава содержащихся в ней веществ.

Двуокись углерода, сжатый газ, с чистотой не хуже 99,5%, с погружной трубкой

Этилметилсульфид, с чистотой не хуже 99%, поставщик – компания Aldrich Chemical, № по каталогу 23,831-7

Раствор этилметилсульфида, с концентрацией примерно 1% в гептане. Растворите 0,05 г этилметилсульфида в 5 г гептана

Хлорное железо, безводное, с чистотой не хуже 98%, поставщик – компания Aldrich Chemical, № по каталогу 15,774-0

Гелий, нулевой поверочный газ, с общим содержанием углеводородов (как метана) менее 2 массовых промилле

n-гептан, с чистотой не хуже 99%, поставщик – компания Aldrich Chemical, № по каталогу 27,051-2 (требуется для анализа проб C₅ минус)

Соляная кислота, с чистотой не хуже 37%, ACS-реагент, поставщик – компания Aldrich Chemical, № по каталогу 25,814-8

Водород, нулевой поверочный газ, с чистотой не хуже 99,95%, с общим содержанием углеводородов (как метана) менее 0,5 массовых промилле

Фенилсульфид, с чистотой не хуже 98%, поставщик – компания Aldrich Chemical, № по каталогу P3,531-6 (требуется для анализа проб C₅ минус)

Вода, дистиллированная

ПОДГОТОВКА АППАРАТУРЫ

Метод хроматографии

1. Установите очиститель кислорода на магистраль подачи пробы между источником газа-носителя и впускными патрубками для него в газовый

хроматограф.

- Срок службы колонки существенно снижается, если не будет использоваться газоочиститель.
2. Установите капиллярную колонку из плавленого кварца в газовый хроматограф.
3. Установите клапан для ввода проб в магистраль подачи газа-носителя непосредственно перед каналом ввода пробы и соедините штуцера клапана согласно инструкциям изготовителя (см. рисунок 1).
- Клапан для ввода проб необходим только для анализа LPG-проб.

Таблица 1
Рекомендуемые условия работы хроматографа

Газ-носитель	гелий
Давление в головке колонки	70 кПа (10 фунтов на кв. дюйм)
Линейная скорость потока при @ 15°C	38 см/с
Расход раздельного потока	40 мл/мин
Температура инъекционного канала	250°C
Программа регулировки температуры колонки	
Начальная температура	-10°C
Время начальной выдержки температуры	3 мин
Программная скорость 1 изменения температуры	15°C/мин
Промежуточная конечная температура	150°C
Время выдержки промежуточной температуры	0 мин
Программная скорость 2 изменения температуры	20 °C/мин
Конечная температура	250 °C
Время конечной выдержки температуры	10 мин
SCD-Детектор	*
Скорость записи самописца	5 мм/мин
Объем пробы	1,0 мкл (воспроизводимый при анализе LPG-проб)

* Хемиллюминесцентный детектор серы должен устанавливаться и эксплуатироваться согласно инструкциям его изготовителя.

4. Установите рекомендуемые условия эксплуатации хроматографа согласно таблице 1.

- Могут использоваться и другие условия, но при условии, что они будут обеспечивать получение требуемой чувствительности и хроматографического разрешения, эквивалентных полученным на стандартных хроматограммах (см. рисунки 2 и 3).
5. Запрограммируйте печь на температуру 250°C и поддерживайте ее до получения стабильной базовой линии на хроматографе (при требуемой чувствительности).
 6. Охладите печь колонки до стабильной температуры -10°C.
 7. Приведите хроматографическую систему в рабочее состояние (ее мембраны, канал ввода проб, колонку, SCD-детектор), последовательно вводя в нее 10 порций 1%-ного раствора этилметилсульфида в гептане при температуре печи 200°C. После ввода последней порции повторно установите условия эксплуатации хроматографа согласно таблице 1 и проверьте положение базовой линии на предмет отсутствия элюирования поступающих извне сернистых соединений. Повторяйте эту процедуру до тех пор, пока не будет получена ровная базовая линия, после чего продолжите процедуру.
- Приведение хроматографической системы в рабочее состояние необходимо повторять всякий раз при замене элементов хроматографической системы или при выявлении непрерывно уменьшающейся (на 10%) площади пика серы для эталона при последовательном вводе проб.
 - Для обеспечения повторяемости результатов испытаний хроматограф должен быть заспециализирован на определение содержания серы.

КАЛИБРОВКА АППАРАТУРЫ

Калибровка для анализа углеводородов C₅-минус

Количественный анализ этих углеводородов основывается на сравнении анализируемого пика сернистого соединения с таковым для внутреннего

эталона, добавляемого в пробу. Поскольку SCD-детектор чувствителен ко всем сернистым соединениям на эквимольной базе, то характеристики чувствительности для них будут одинаковыми, и никакие дополнительные поправочные коэффициенты не требуются.

Калибровка для анализа LPG-проб

Количественный анализ этих углеводородов основывается на вводе воспроизводимого объема пробы и калибровочной смеси (внешнего эталона). Коэффициент чувствительности затем используется для связи площади пика, получаемого для этилметилсульфида в смеси с площадями пиков всех сернистых загрязнений, существующих в LPG-пробе. SCD-детектор чувствителен ко всем сернистым соединениям на эквимольной базе.

1. Соедините клапан на эдукторной трубке для калибровочной LPG-смеси (содержащей этилметилсульфид в изобутане) с клапану для отбора проб.
2. Анализируйте эту смесь в трех экземплярах согласно п.п. 6-15 раздела «Анализ LPG-проб».
3. По результатам прогона трех порций смеси усредните площади пиков этилметилсульфида.
 - Полученные при каждом из трех прогонов площади пиков не должны отличаться от их среднего значения более чем на 3%; в противном случае убедитесь в отсутствии проблем с аппаратурой, а затем проводите дополнительные прогоны порций до тех пор, пока по результатам двух последовательных прогонов не будет достигнута требуемая повторяемость результатов.
4. Определите коэффициент чувствительности, который затем будет использоваться для определения содержания всех сернистых соединений (с тремя значащими числами) по следующей формуле:

$$Q = \frac{L}{K} \quad (1)$$

где:

- K** - усредненная площадь пика этилметилсульфида в смеси
- L** - концентрация этилметилсульфида (как серы) в смеси, массовые промилле
- Q** - коэффициент чувствительности для сернистых соединений, массовые промилле/площадь пика

ОТБОР ПРОБ

Приготовление баллона для проб

Сернистые соединения легко вступают в реакцию со стенками баллона, поэтому необходимо принимать меры для снижения этой реакционной способности. Для пассивирования баллонов для проб используйте следующую процедуру:

1. Опорожните баллон.
2. Для пассивирования одного баллона емкостью 1 л приготовьте пассивирующий раствор путем растворения примерно 3 г хлорного железа в смеси из 300 мл дистиллированной воды и 300 мл соляной кислоты.
 - Точная масса хлорного железа не является критичной.
 - Объем требуемого раствора зависит от числа и объема пассивируемых баллонов (см. п. 3).
3. Залейте по 600 мл приготовленного по п. 2 раствора в каждый баллон емкостью 1 л (или по 300 мл – в каждый баллон емкостью 0,5 л), после чего закройте оба клапана.
4. Поместите баллон для проб в ведро емкостью 9,5 л, заполненный г водопроводной водой так, чтобы один из клапанов находился над поверхностью воды.
5. Откройте клапан цилиндра, находящийся над водой.
6. Выдержите баллон в этом положении в течение 30 ± 5 мин.
7. Закройте этот клапан и переверните баллон в ведре.
8. Откройте клапан баллона, находящийся над водой, и выдержите баллон в

этом положении в течение 30 ± 5 мин.

9. Закройте этот клапан, выньте баллон из ведерка, энергично протрите баллон в течение нескольких минут, а затем слейте его содержимое.
10. Промывайте баллон горячей водопроводной водой в течение 25 мин.
11. Промывайте баллон холодной водопроводной водой в течение 25 мин.
12. Просушите баллон в печи при температуре 160°C в течение 25 мин.
13. Охлаждайте и продувайте баллон азотом в течение 20 мин.
 - Пассивированные баллоны должны храниться в атмосфере азота (с обоими закрытыми клапанами).

Сбор пробы

Получите пробы согласно Методу UOP 516. Анализ должен проводиться максимально оперативно после отбора проб с целью минимизации поглощения серы стенками баллона, а также реакций, приводящих к изменению состава сернистых соединений в баллоне.

ПРОЦЕДУРА ИСПЫТАНИЙ

Приготовление внутреннего эталона

Смесь фенилсульфида для внутреннего эталона необходима для введения в жидкие пробы углеводородов C_5 -минус. Метод внешнего эталона используется из-за летучести этих углеводородов в шприце для ввода проб, приводящей к невоспроизводимости объема вводимых проб. Вместо фенилсульфида можно применять и другие сернистые соединения при условии их стабильности и отсутствия в пробе. Вначале приготавливается большое количество запасенного эталона, необходимого для достижения точности, а затем его необходимо разбавлять для получения требуемой рабочей концентрации путем последовательного разбавления эталона следующим образом:

**Контрольный эталон фенилсульфида с номинальным содержанием серы
1700 массовых промилле**

1. С помощью пипетки Пастера отвесьте примерно 10 г *n*-гептана (с точностью 0,1 мг) в отгарированный флакон, а затем отгарируйте флакон вместе с его содержимым.
2. С помощью пипетки Пастера введите в этот флакон примерно 0,1 г фенилсульфида, а затем быстро повторно взвесьте флакон с точностью 0,1 мг.
3. Установите мембрану, закройте флакон колпачком и тщательно перемешайте раствор, переворачивая флакон несколько раз.
4. Рассчитайте концентрацию фенилсульфида (как серы) с тремя значащими числами и округлением до 1 массового промилле по следующей формуле:

$$Y = \frac{32.1(10^6)M}{186 P} \quad (2)$$

где:

M - масса фенилсульфида, отвешенного во флакон, г

P - общая масса конечного раствора (фенилсульфида + гептана),
отвешенного во флакон, г

Y - концентрация фенилсульфида (как серы) в эталоне, массовые промилле

32.1 - относительная молекулярная масса серы в фенилсульфиде

186 - относительная молекулярная масса фенилсульфида

10⁶ - коэффициент перевода г в мкг

**Рабочий внутренний эталон с номинальным содержанием серы 155
массовых промилле**

1. С помощью пипетки Пастера отвесьте примерно 5 г *n*-гептана (с точностью 0,1 мг) во второй отгарированный флакон, а затем отгарируйте флакон вместе с его содержимым.
2. С помощью пипетки Пастера введите в этот флакон примерно 0,5 г фенилсульфида, а затем быстро повторно взвесьте флакон с точностью 0,1 мг.

3. Установите мембрану, закройте флакон колпачком и тщательно перемешайте раствор, переворачивая флакон несколько раз.
4. Рассчитайте концентрацию фенилсульфида (как серы) с тремя значащими числами и округлением до 1 массового промилле по следующей формуле:

$$R = \frac{X Y}{Z} \quad (3)$$

где:

- R** - содержание фенилсульфида (как серы) в рабочем эталоне, массовые промилле
- X** - масса введенного контрольного эталона фенилсульфида, г
- Y** - величина, ранее определенная в формуле (2), массовые промилле
- Z** - общая масса конечного раствора (контрольного эталона фенилсульфида + *n*-гептана), отвешенного во флакон, г

Анализ проб жидких углеводородов C₅ минус

1. Перенесите примерно 5 г охлажденной анализируемой пробы в оттарированный флакон, закройте его колпачком (с мембраной) и взвесьте их с точностью 0,1 мг.
 - Пробу с помощью пипетки Пастера помещают в центр флакона так, чтобы жидкость не касалась его горлышка.
 - Пробу необходимо охлаждать для минимизации потерь при взвешивании.
2. Повторно оттарируйте флакон и снимите его с весов.
3. Наполните газонепроницаемый шприц емкостью 2 мл рабочим внутренним эталоном до объема 0,7 мл (0,5 г).
4. Введите 0,7 мл рабочего внутреннего эталона в охлажденную пробу, проткнув иглой шприца мембрану в крышке и выдавив его содержимое в пробу.
5. Выньте иглу и быстро повторно взвесьте флакон с пробой с точностью 0,1 мг.

- Концентрация серы во внутреннем рабочем эталоне приемлема для использования и в качестве внутреннего эталона для диапазона от 1 до 50 массовых промилле каждого компонента.
 - Могут определяться и более высокие концентрации, но при условии, что концентрация и/или объем эталона будут отрегулированы для получения чувствительности для эталона, которая будет близка к чувствительности для пробы.
6. Перемешайте смесь, несколько раз переворачивая флакон. Охладите пробу и шприц до температуры 0°C в холодильнике.
 - При необходимости их можно охлаждать в контейнере, заполненном твердой углекислотой, а не в холодильнике.
 - Охлаждение шприца и пробы необходимы для точного анализа содержания углеводородов легче C₅ в пробах.
 7. С помощью охлажденного шприца введите в хроматограф 1,0 мкл смеси пробы и внутреннего эталона, включите самописец и интегратор, а также запустите программную последовательность операций регулировки температуры.
 8. Идентифицируйте анализируемые компоненты путем сравнения полученной хроматограммы со стандартной хроматограммой (см. рисунок 2).
 - Поскольку SCD-детектор специализирован на анализ содержания серы, то все выявленные компоненты будут содержать ее. Компоненты, выявленные, но не идентифицированные путем сравнения со стандартной хроматограммой, должны указываться в протоколе испытаний как неизвестные, а при необходимости они могут идентифицироваться по временам удерживания известных чистых компонентов.

Анализ LPG-проб

1. Подсоедините расходомер к выпускному штуцеру клапана для ввода проб

(см. рисунок 1).

- Внутренний объем и длина трубки должны быть минимальными. Рекомендуется брать трубку с внешним диаметром 1,59 мм (1/16 дюйма).
2. Подсоедините дозирующий клапан к выходному штуцеру расходомера.
 3. Подсоедините рычажный клапан к выходному штуцеру дозирующего клапана.
 - Расходомер, дозирующий клапан и рычажный клапан используются для гарантии заполнения жидкой пробой внутреннего объема пробоотборного клапана.
 4. Подсоедините трубку Тугон или другую трубку к выпускному штуцеру рычажного клапана.
 5. С помощью азота создайте в баллоне для LPG-пробы давление примерно 1437 кПа (210 фунтов на кв. дюйм).
 6. Установите баллон в вертикальное положение и соедините нижний клапан с впускной трубкой клапана для ввода проб.
 - Соединительная трубка между баллоном и пробоотборным клапаном должна быть минимальной длины.
 - Для подачи LPG-пробы в клапан необходимо использовать трубку из нержавеющей стали.
 - Если баллон снабжен эдукторной трубкой для извлечения жидкой пробы из вертикально установленного баллона, то соедините ее выпускной штуцер с впускной трубкой клапана для ввода проб.
 7. Установите клапан для ввода проб в положение заполнения.
 8. Убедитесь в том, что дозирующий и рычажный клапаны закрыты.
 9. Полностью откройте нижний клапан баллона, содержащего пробу.
 - В баллонах, имеющих эдукторные трубки, откройте установленные на них клапаны.
 10. Откройте рычажный клапан.

11. Частично откройте дозирующий клапан и дайте возможность LPG-пробе протекать через пробоотборную систему, наблюдая за показаниями расходомера для проверки наличия захватываемых пузырьков.
12. Перекройте поток пробы, закрыв рычажный клапан.
13. Сразу же после этого переключите клапан для ввода проб в положение ввода порции пробы, включите самописец, интегратор, а также активируйте программную последовательность операций регулировки температуры.
 - Для проведения полного анализа пробы клапан для ввода проб должен оставаться в положение ввода.
14. Закройте клапан баллона для LPG-пробы и сразу же после этого откройте рычажный клапан на выпуска газа из пробоотборной системы.
15. Идентифицируйте анализируемые компоненты путем сравнения полученной хроматограммы со стандартной хроматограммой (см. рисунок 3).

РАСЧЕТЫ

Расчет содержания серы в жидких углеводородах легче C_5

Рассчитайте по формуле (4) концентрацию каждого сернистого соединения (как серы) в жидких углеводородах легче C_5 с округлением до 0,1 массовых промилле (при его концентрации ниже 10 массовых промилле), или с округлением до 1,0 массового промилле (при его концентрации выше 10 массовых промилле):

$$C = \frac{RBD}{EF} \quad (4)$$

где:

- В** масса внутреннего рабочего эталона фенилсульфида, введенная в пробу, г
- С** - концентрация сернистого соединения (как серы), массовые промилле
- D** - площадь пика сернистого соединения
- Е** - масса пробы, г

- F** - площадь пика внутреннего эталона фенилсульфида
R - концентрация серы во внутреннем рабочем эталоне фенилсульфида (см. формулу (3)), массовые промилле

Рассчитайте по формуле (4) концентрацию сернистого компонента (как того или иного соединения):

$$H = \frac{CM}{(32.1)S} \quad (5)$$

где:

- C** - величина, ранее определенная по формуле (4)
H - концентрация сернистого соединения (как того или иного соединения), массовые промилле
M - молекулярная масса того или иного сернистого соединения, г/моль
S - число атомов серы в молекулярном составе того или иного сернистого соединения
32.1 - относительная молекулярная масса серы, г/моль

Рассчитайте общее содержание серы в пробе по следующей формуле:

$$\text{Общее содержание серы, массовые промилле} = ZT \quad (6)$$

где:

- T** - концентрация всех специфичных сернистых соединений (известных и неизвестных) как серы.

Расчет содержания серы в LPG-пробе

Рассчитайте по формуле (4) концентрацию каждого сернистого соединения (как серы) в LPG-пробе с округлением до 0,1 массовых промилле (при его концентрации ниже 10 массовых промилле), или с округлением до 1,0 массового промилле (при его концентрации выше 10 массовых промилле):

$$V = GQ \quad (7)$$

где:

- G** - площадь пика того или иного сернистого соединения в пробе

Q - величина, ранее определенная по формуле (1), массовые промилле/площадь пика

V - концентрация сернистого соединения (как серы), массовые промилле.

Для расчета концентрации как специфического сернистого соединения используйте формулу (5), подставляя в нее вместо величины C величину V из формулы (7). Для расчета общего содержания серы в LPG-пробе используйте формулу (6).

СХОДИМОСТЬ

Повторяемость

По результатам двух испытаний, проведенных каждым из двух аналитиков в каждый из двух рабочих дней, рассчитывались внутрилабораторные стандартные отклонения для компонентов при определенных концентрациях (см. таблицу 2). Два результата испытаний, проведенных в одной и той же лаборатории различными аналитиками в различные дни не должны отличаться друг от друга более чем на величину допустимого отклонения при заданной концентрации, см. таблицу 2 (при уровне доверительной вероятности 95%).

Таблица 2

Тип пробы	Компонент	Концентрация серы, массовые промилле	Внутрилабораторное стандартное отклонение, массовые промилле	Допустимое отклонение, массовые промилле
LPG	2-метилтиопропан	5,7	0,10	0,3
	2-метилтиобутан	39	0,4	1
	1-пропилмеркаптан	0,8	0,09	0,3
	Общее содержание серы	164	3,3	11
C ₅	Метилсульфид	15	0,7	3
	Тиофен	3,0	0,17	0,7
	<i>n</i> -бутилмеркаптан	30	1,8	6
	Общее содержание серы	68	3,8	13

Воспроизводимость

Для расчета показателей воспроизводимости данного метода испытаний в настоящее время нет достаточных данных.

ВРЕМЯ, ЗАТРАЧИВАЕМОЕ НА АНАЛИЗ

Время, затрачиваемое на один анализ (включая калибровку), составляет 1 ч, а время, устанавливаемое согласно лабораторным требованиям – 0,6 ч.

ССЫЛКА

Метод UOP 516, "Отбор проб бензинов, дистиллятных топлив и фракций C₃-C₄"

ПРЕДЛАГАЕМЫЕ ПОСТАВЩИКИ

Компания Aldrich Chemical Co., Inc., P.O. Box 355, Milwaukee, WI 53201 (414-273-3850)

Компания Alltech Associates, Inc., 2051 Waukegan Rd., Deerfield, IL 60015 (708-948-8600)

Компания Fisher Scientific, 711 Forbes Ave., Pittsburgh, PA 15219 (412-562-8300)

Компания Matheson Gas Products, Inc., P.O. Box 96, Joliet, IL 60434 (815-727-4848)

Компания Nupro Co., 4800 E. 345th St., Willoughby, OH 44094 (216-951-7100)

Компания R&D Separations, Inc., 11358 Sunrise Gold Circle, Rancho Cordova, CA 95742 (916-635-2763)

Компания Scientific Products (Baxter), 1430 Waukegan Rd., McGaw Park, IL 60085 (708-689-8410)

Компания Sievers Instruments, Inc., 1930 Central Ave., Suite C, Boulder, CO

80301 (303-444-2009)

Компания Supelco, Inc., Supelco Park, Bellefonte, PA 16823 (814-359-3441)

Компания Valco Instruments Co., P.O. Box 55603, Houston, TX 77255 (713-688-9345)

Компания Whitey Co., 318 Bishop Rd., Highland Heights, OH 44143 (216-473-1050)

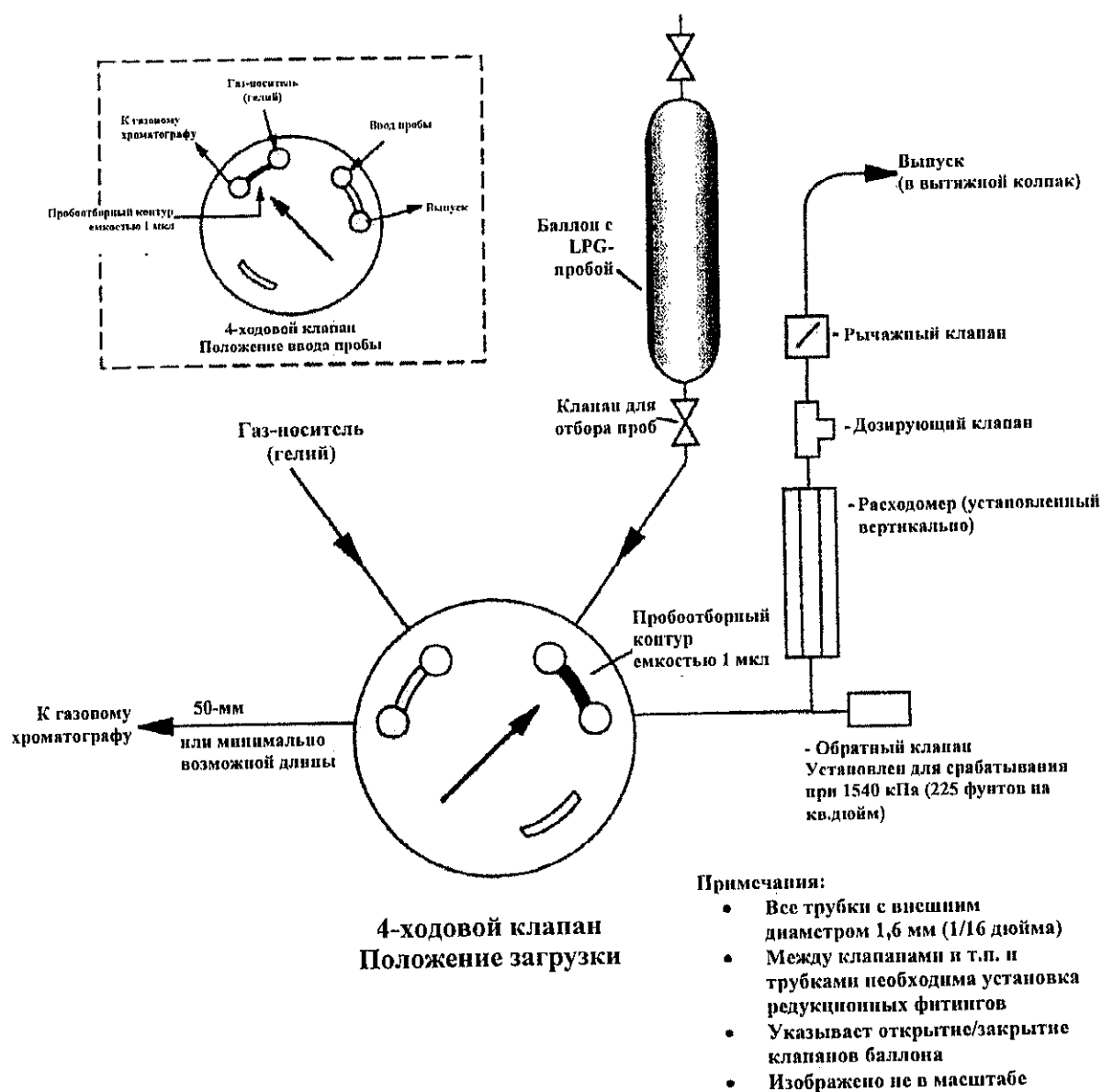
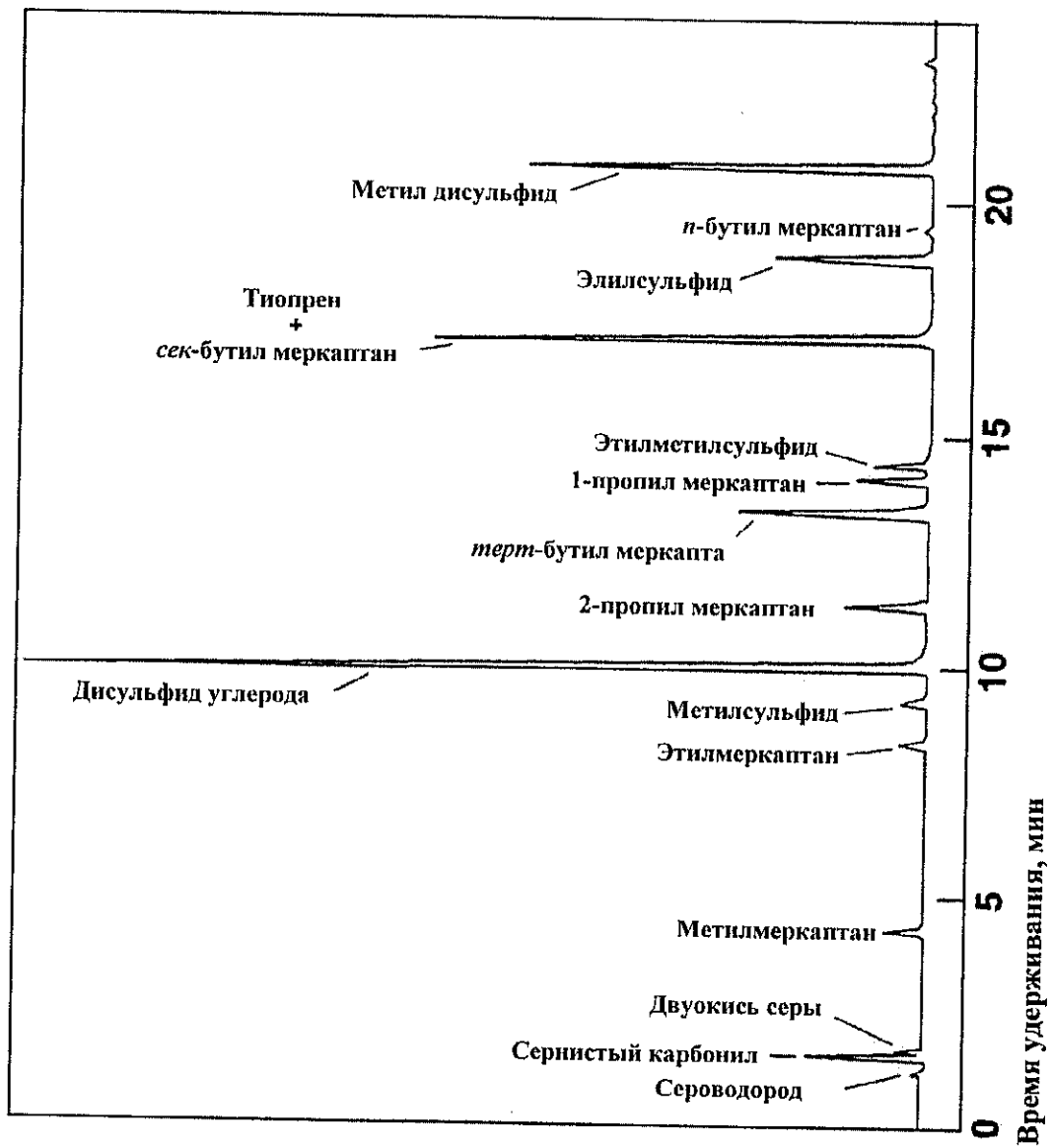


Рисунок 1
Система отбора LPG-проб



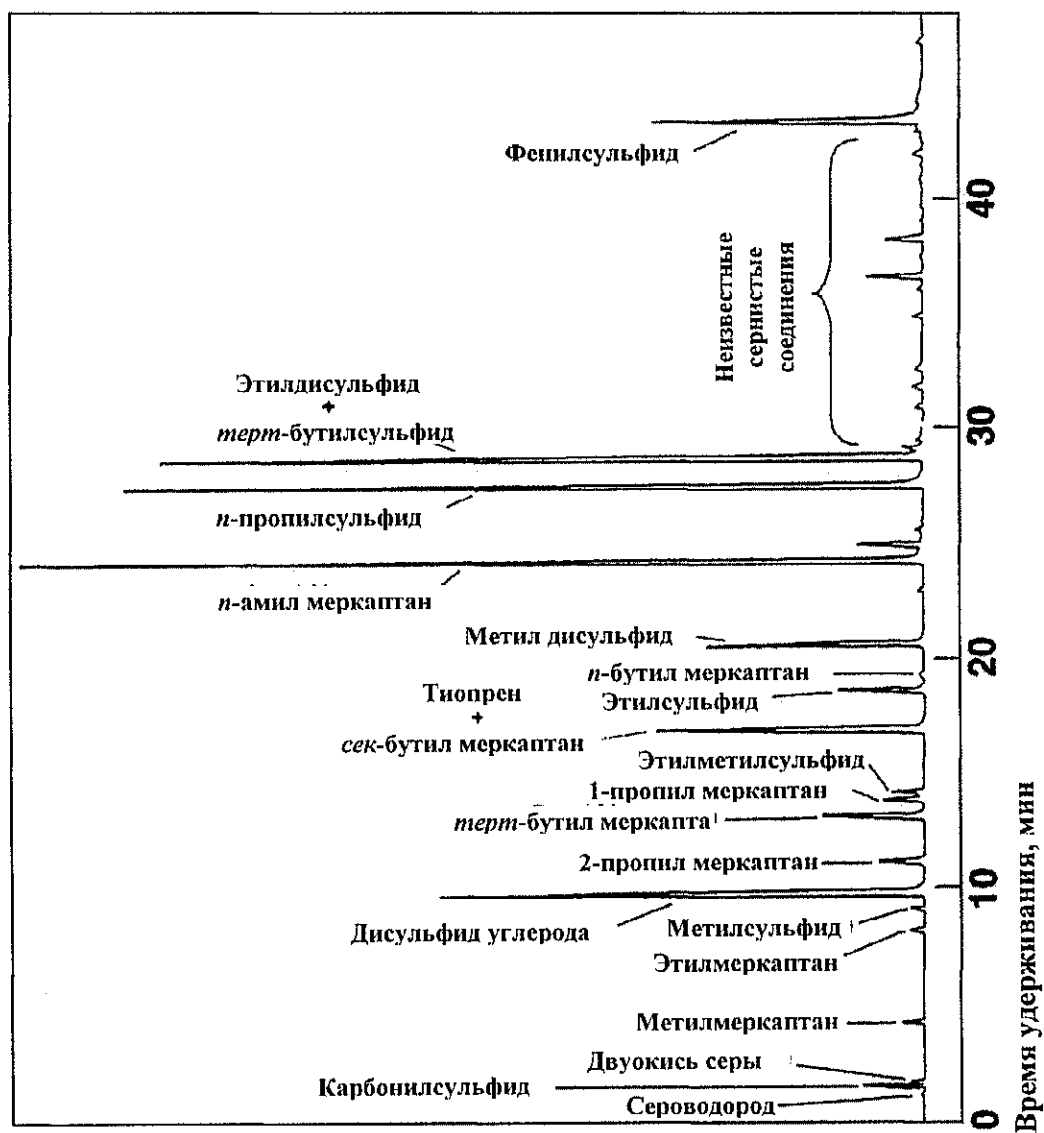


Рисунок 3

Стандартная хроматограмма LPG-пробы Время удерживания, мин