Изображение государственного Герба Республики Казахстан

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН**

–––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––––

**СТАНДАРТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕЙ СЕРЫ В ГАЗООБРАЗНЫХ ТОПЛИВАХ МЕТОДОМ ГИДРОГЕНОЛИЗА И РАТЕОМЕТРИЧЕСКОЙ КОЛОРИМЕТРИИ**

СТ РК ASTM D4468

*(ASTM D4468-85 (2015) Standard test method for total sulfur in gaseous fuels by hydrogenolysis and rateometric colorimetry, IDT)*

Этот национальный стандарт Республики Казахстан основан на ASTM D4468-85 (2015), Title, Copyright ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, США, в соответствии с лицензией ASTM International

*Настоящий проект стандарта не подлежит применению до его утверждения*

**Комитет технического регулирования и метрологии**

**Министерства торговли и интеграции Республики Казахстан**

**(Госстандарт)**

**Нур-Султан**

**Предисловие**

**1** **ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН** РГП на ПХВ «Казахстанский институт стандартизации и метрологии» Комитета технического регулирования и метрологии Министерства торговли и интеграции Республики Казахстан

**2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Приказом Председателя Комитета технического регулирования и метрологии Министерства торговли и интеграции Республики Казахстан от ………….. года №

**3** Настоящий стандарт идентичен американскому стандарту ASTM D4468-85 (2015) Standard test method for total sulfur in gaseous fuels by hydrogenolysis and rateometric colorimetry (Стандартный метод определения содержания общей серы в газообразных топливах методом гидрогенолиза и ратеометрической колориметрии).

Американский стандарт разработан подкомитетом D03.05 «Определение специальных компонентов газообразных топлив».

Официальный экземпляр американского стандарта, на основе которого разработан настоящий стандарт, и официальные экземпляры американских стандартов, на которые даны ссылки, имеются в Едином государственном фонде нормативных технических документов.

Перевод с английского языка (en)

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

Степень соответствия – идентичная (IDT)

**4** В настоящем стандарте реализованы нормы ТР ТС «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» (ТР ТС 013/2011).

**5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ**

*Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном каталоге «Документы по стандартизации», а текст изменений и поправок* ***-*** *в периодически издаваемых информационных каталогах «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные 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 торговли и интеграции Республики Казахстан

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН**

**СТАНДАРТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕЙ СЕРЫ В ГАЗООБРАЗНЫХ ТОПЛИВАХ МЕТОДОМ ГИДРОГЕНОЛИЗА И РАТЕОМЕТРИЧЕСКОЙ КОЛОРИМЕТРИИ**

**Дата введения\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_**

**1 Область применения**

Настоящий стандарт распространяется на измерение содержания серы в газообразных топливах в диапазоне от 0,001 до 20 промилле на единицу объема (ppm/v).

Настоящий стандарт может также применяться к измерениям более высоких концентраций путем разбавления образцов.

Значения, указанные в единицах СИ, должны рассматриваться как стандартные. Никакие другие единицы измерения не включены в настоящий стандарт.

Настоящий стандарт не распространяется на полноту описания всех мер безопасности, если таковые имеются, связанных с его использованием. Вся ответственность за установление соответствующих правил техники безопасности и мер по охране здоровья, а также определение пределов применимости регламентов до начала использования данного стандарта, лежит на пользователе стандарта.Специальные меры предосторожности описаны в 6.7, 6.8 и 7.3.

**2 Нормативные ссылки**

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные документы по стандартизации:

ASTM D1193-06 (2018) Standard Specification for Reagent Water (Спецификация для лабораторной воды)

ASTM D1914-95 (2014) Standard Practice for Conversion Units and Factors Relating to Sampling and Analysis of Atmospheres (Методика преобразования единиц и множителей, связанных с отбором и анализом проб воздуха)

ASTM D4045-2019 Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Hydrogenolysis and Rateometric Colorimetry (Метод определения содержания серы в нефтепродуктах методом гидрогенолизаи и интенсиметрической колориметрии)

**3 Описание метода**

Проба вводится с постоянной скоростью в протекающий поток водорода. Проба и водород пиролизуются при температуре не ниже 1000°C для преобразования серосодержащего соединения в сероводород (H2S). Считывание данных производится ратеометрическим методом анализа колориметрической реакции H2S с ацетатом свинца. При этом в качестве единиц измерения содержания используются ppm/v, которые эквивалентны микромолям/моль.

**Проект, 1 редакция**

**4 Значение и применение метода**

Данный метод испытаний может использоваться для определения технических характеристик или соответствия нормативным требованиям к общему содержанию серы в газообразных топливах. На газоперерабатывающих установках сера является загрязнением и поэтому должна удаляться перед закачкой газа в трубопроводы. На нефтехимических заводах сера является токсичным веществом для многих катализаторов, содержание которой должно сокращаться до приемлемого уровня, обычно от 0,01 до 1 ppm/v. Данный метод испытаний может также использоваться как средство контроля качества для измерения содержания серы в конечной продукции, такой как пропан, бутан, этан и этилен.

**5 Оборудование**

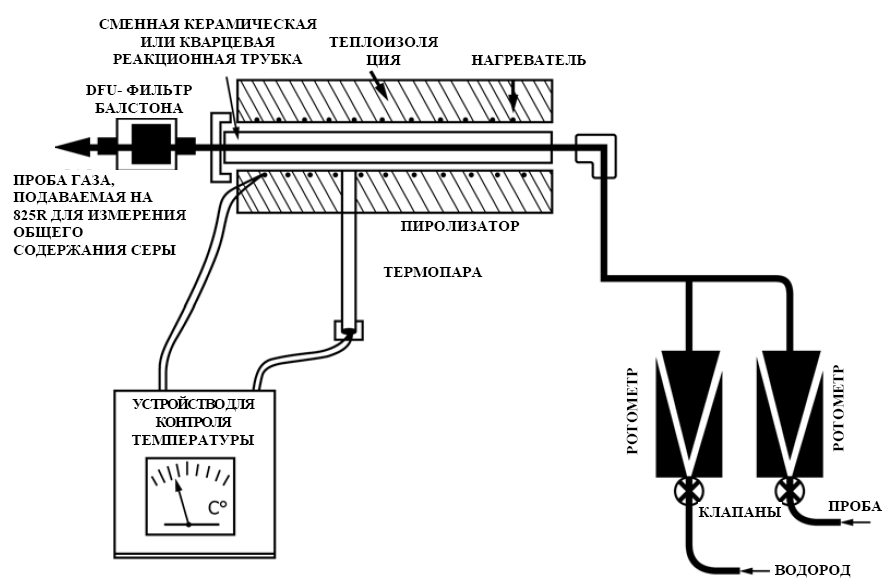
5.1 *Пиролизная печь* — Печь, в которой регулируемая температура от 900 до 1300°C может поддерживаться в кварцевой или керамической трубке с внутренним диаметром не менее 5 мм, что необходимо для пиролиза пробы (см. рис. 1). Проточная система должна изготавливаться из фторуглерода или любого другого материала, инертного к действию H2S и других сернистых соединений (см. рис. 1).

5.2 *Считывание показаний H2S ратеометрическим методом* — Продукты гидрогенолиза содержат H2S пропорционально содержанию серы в пробе. Концентрация H2S определяется путем измерения скорости изменения отражательной способности пропитанной ацетатом свинца ленты, обусловленного ее затемнением за счет формирования на ней сульфида свинца. Электронная ратеометрическая аппаратура, рассчитанная на регистрацию первой производной выходного сигнала, обеспечивает достаточную чувствительность при измерениях содержания серы до 0,001 ppm/v (см. рис. 2).

5.3 *Регистратор* — Для непрерывной регистрации результатов анализа может применяться подходящий ленточный самописец.

**6 Реагенты и материалы**

6.1 *Чистота химических реагентов* — Если не указано иное, то реагенты должны быть химически чистыми.



**Рисунок 1 - Блок-схема процесса гидрогенолиза**

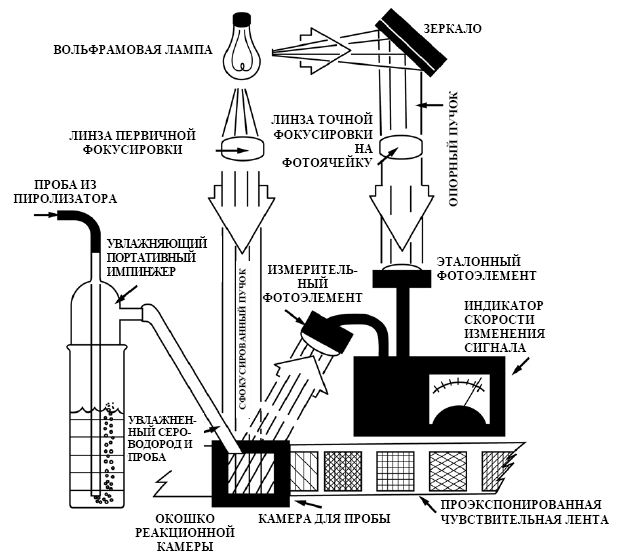
6.2 *Чистота воды* — Если не указано иное, то ссылка на воду должна подразумевать химически чистую воду Типа II, отвечающую требованиям Спецификации D 1193.

6.3 *Чувствительная лента* — Должна использоваться фильтровальная бумага аналитического качества, пропитанная ацетатом свинца.

6.4 *Уксусная кислота (5%)* — Смешивают 1 объемную часть химически чистой ледяной уксусной кислоты с 19 частями воды для приготовления 5%-ного раствора уксусной кислоты.

6.5 *Газонепроницаемый шприц* — Газонепроницаемый шприц емкостью 0,1 и 0,5 мл предназначен для приготовления калибровочных стандартных растворов. Точность волюметрических измерений с помощью этого шприца должна быть 1% или выше.

6.6 *Поршневой цилиндр* — Используют 10-л акриловый цилиндр со свободно перемещающимся поршнем и кольцевой прокладкой из силиконовой резины с жидкой силиконовой смазкой. Этот цилиндр используется для волюметрического приготовления калибровочных проб с заданным содержанием серы в ppm/v.



**Рисунок 2 – Система установки для измерения содержания H2S методом фоторатеометрии**

6.7 *Сероокись углерода (COS)* — Мерный флакон с COS, чистотой 99%, с игольчатым клапаном, соединенным с выходным патрубком этого флакона. Соединяют тигоновую трубку, предназначенную для вставки шприца для подкожных инъекций с целью извлечения чистой COS при прочистке из мерного флакона. Другие серосодержащие соединения могут использоваться при условии соответствующего контроля запаха. Если серосодержащее соединение обладает двумя атомами в каждой молекуле, то снижают объем наполовину.

Предупреждение— Работы с COS должны проводиться в хорошо вентилируемом помещении или под вытяжным колпаком.

6.8 *Газообразный водород* — Используют не содержащий серы водород лабораторной чистоты.

Предупреждение— В смеси с воздухом водород обладает широким диапазоном взрывоопасных концентраций; см. меры предосторожности в 1.4.

6.9 *Газ-носитель для калибровочных эталонов* — Используют не содержащий серы лабораторный баллонный газ того же типа или аналогичной плотности, что и газ, подлежащий анализу или для калибровки измерителя расхода газа, предназначенного для точной установки параметров потока для имеющегося газа-носителя. Проводят испытания согласно 7.5, объединяя потоки газа-носителя и водорода.

6.10 *Продувочный газ* — Не содержащий серы продувочный газ – азот, CO2 или другой инертный газ. Допускается применение промышленного баллонного газа.

**7 Подготовка оборудования**

7.1 Включают печь и дают температуре в ней стабилизироваться на уровне 1000°C. Если присутствует тиофенольная сера, то используют установку с температурой 1300°C.

Примечание 1 — Снижение рабочей температуры приводит к увеличению срока службы печи. Переход на тиофенольное соединение приводит к повышению срока службы с примерно 60% при температуре 1000°C до 100% при температуре 1300°C.

7.2 Выполняют все трубопроводные соединения для подачи газа и заполняют увлажнитель внутри шкафа 30 мл 5%-ного по объему раствора уксусной кислоты. Продувают все системы подачи газа инертным газом, после чего закрывают клапан. Проверяют все соединения на предмет утечки с помощью мыльного раствора, и при необходимости устраняют все утечки. Подсоединяют источник водорода, устанавливают расход водорода 200 мл/мин и дают температуре стабилизироваться. Поток пробы не должен превышать 1/3 от расхода H2. Общий расход газа может доходить до 500 мл/мин, за исключением случая, когда проба имеет тиофенольное соединение, при котором для преобразования необходим расход H2 в 200 мл/мин. Выполняют окончательные регулировки температуры при 1000 ± 15°C или не менее 1300°C, если проба содержит соединения тиофенольной серы.

7.3 Устанавливают чувствительную ленту и включают отсчетное устройство анализатора H2S. Используют соответствующие средства защиты при работе с пропитанной ацетатом свинца лентой.

7.4 Регулируют нулевые показания на индикаторе анализатора (или на самописце, если он применяется) при перекрытии потока. Это должно выполняться, когда перо самописца на максимуме.

7.5 Проверяют чистоту водорода путем его подачи и регистрации любых изменений положения нуля по прошествии 5 мин. При отклонении показаний от нулевой точки более чем на 4% источник водорода должен считаться содержащим серу и поэтому должен быть заменен.

7.6 При отклонении показаний от нулевой точки менее чем на 4%, при подаче водорода вновь устанавливают нуль регистратора в нужное положение. Это должно выполняться, когда перо самописца на максимуме.

**8 Стандартизация**

8.1 При расходе водорода 200 мл/мин продвигают ленту в не подвергающуюся воздействию область и регистрируют базовую линию.

8.2 Готовят эталонный стандарт согласно разделу 9. Подсоединяют источник эталонной пробы к насосу и прокачивают ее в анализатор. После получения стабильного показания регистрируют его (значение *С* в 11.1). Продвигают ленту и подают поток эталонного газа-пробы с концентрацией серы, близкой к ожидаемой в неизвестной пробе (см. 9.2). Устанавливают расход газа на уровне 65 мл/мин. По прошествии примерно 4 мин регулируют отклонение пера самописца таким образом, чтобы на записи требуемый отклик регистрировался целиком и был линейным. Может быть приготовлен калибровочный эталон с содержанием серы 0,8 ppm/v, при котором отклонение пера самописца необходимо отрегулировать на 80% от полной ширины записи, соответствующей содержанию серы 1 ppm/v. При этом любое меньшее значение содержания может считываться непосредственно по записи, разбитой на 100 делений.

**9 Калибровка и нормирование**

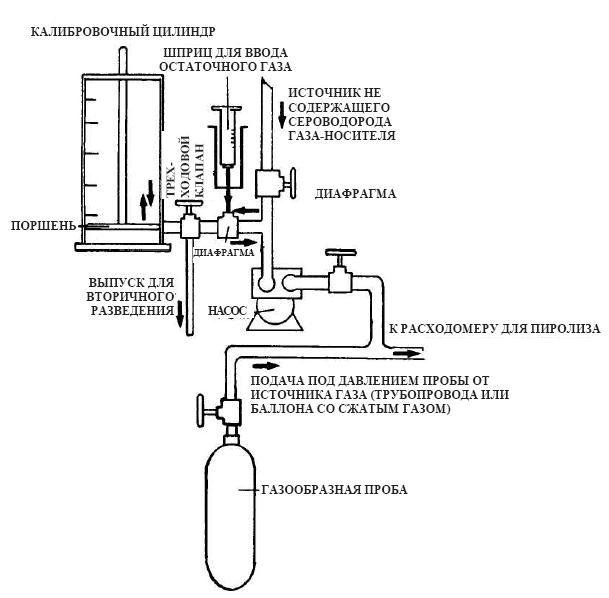
9.1 *Эталон* — Эталоны должны приготавливаться с помощью волюметрических измерений непосредственно перед применением эталонного материала (см. рис. 3), что будет минимизировать степень старения пробы, которое обычно происходит со скоростью менее 1% за 15 мин. Небольшие объемы чистого серосодержащего соединения должны измеряться с помощью газонепроницаемого шприца. Разбавленный газ измеряется с помощью 10-л отградуированного цилиндра с подвижным поршнем. При подготовке проб с заданным содержанием серы в ppm/v с помощью волюметрических измерений для немедленного их применения не требуется никакая лабораторная коррекция, учитывающая изменения температуры и давления. Коррекция результатов может понадобиться при их преобразовании в весовые единицы.

9.2 *Подготовка* — Для подготовки пробы с содержанием серы 1 ppm/v добавляют 10 мкл (0,01 мл) COS для получения 10-л смеси газа-носителя. Вводят COS через мембранную диафрагму, установленную на 10-л акриловом цилиндре сразу же после его заполнения газом-носителем. Образование завихрений обеспечивает смешивание газов. Для расчета объема серосодержащего соединения в миллилитрах, необходимого для создания смеси объемом 10-л, используют следующую формулу:

 (1)

где,

*p* - объем серосодержащего соединения в миллилитрах. (Это применимо только для веществ, находящихся в газообразном состоянии).



**Рисунок 3 - Проточная система для газовой пробы и калибровочного эталона**

9.2.1 Готовят эталон с содержанием серы, слегка превышающим ожидаемое в пробе. Продувают 10-л цилиндр не содержащим серы газом-носителем. Подсоединяют тигоновую трубку к мерному флакону с COS, а ее конец вставляют в лабораторный химический стакан с водой. Открывают клапан на время наблюдения пузырьков для регулировки подачи потока газа для продувки. Вставляют иглу шприца для подкожных инъекций в стенку тигоновой трубки. Несколько раз медленно вводят/выводят поршень этого шприца для его прочистки. Начинают заполнять 10-л цилиндр газом-носителем и вводят нужное количество серосодержащего соединения через диафрагму. Сразу же после введения быстро вынимают иглу шприца во избежание попадания остаточного газа, содержащегося в ней, в поток газа-носителя. Прекращают подачу газа-носителя при заполнении объема 10 л. При этом эталон должен быть уже приготовлен для калибровки анализатора. Для проб с содержанием серы менее 1 ppm/v может использоваться дополнительное волюметрическое разбавление. Например, для получения пробы с содержанием 0,2 ppm/v следует перекачать содержимое цилиндра, заполненного 10 л газа с содержанием серы 1 ppm/v, в сосуд емкостью 2 л, после чего вновь заполнить этим газом и газом-растворителем объем 10 л.

**10 Процедура измерения пробы**

10.1 Подают пробу в анализатор и регулируют расход газа на уровне примерно 65 мл/мин, стабильность которого должна поддерживаться в течение всего времени испытаний. После того, как будет установлена стабильность отклика, регистрируют показания *А* (см. 11.1). Эталон, описанный в 9.2, должен готовиться и прогоняться достаточно часто для контроля смещения пера анализатора с целью компенсации изменений температуры и давления. Если пробы будут отличаться от эталона в пределах 25%, то достаточно дважды в день полностью повторять процедуру калибровки.

**11 Расчет**

11.1 Рассчитывают концентрацию неизвестной пробы в ppm/v по следующей формуле:

 (2)

где,

*A* - показание по шкале для неизвестной пробы, полученное при комнатной температуре и давлении,

*В* - показание по шкале, полученное для контрольной пробы,

*С* - показание по шкале, полученное для подготовленного эталона при комнатной температуре и давлении,

*D* - доля серосодержащего соединения в эталоне в единицах ppm/v, и

*X* - доля серосодержащего соединения в неизвестной пробе в ppm/v.

11.2 Преобразование объемного содержания в массовую концентрацию *W* серосодержащего соединения в миллиграммах на кубический метр, при температуре 25°C и давлении 760 мм рт. ст. (101,3 кПа) выполняется путем умножения промилле на молекулярный вес и деления этого произведения на 24,450 согласно ASTM D1914. Для сероокиси углерода:

 (3)

где,

*W* - массовая концентрация, мг/м3;

*X* - объемная доля серосодержащего соединения в неизвестной пробе, промилле по объему, и

*M* - молекулярный вес.

При других температурах и давлениях вносят соответствующую поправку.

**12 Сходимость**

12.1 Информация, приведенная в этом разделе, заимствована из данных, собранных Комитетами ASTM D03 и D22 и полученных с использованием аналогичного типа анализатора для измерения H2S.

12.1.1 *Повторяемость* — На 95%-ном уровне достоверности расхождения, возникающие из-за погрешности между двумя измерениями, полученными на одной и той же пробе в одной и той же лаборатории, должны считаться сомнительными, если они будут превышать приведенные ниже значения:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Повторяемость | | |
| Полный диапазон измерений, (ppm/v) | Эталонное (ручное) отклонение поршня цилиндра, (ppm/v) | Эталонное (автоматическое) отклонение РРМ-генератора, (ppm/v) |
| 1,0 | 0,014 | 0,017 |
| 0,1 | 0,002 | 0,002 |

12.1.2 *Воспроизводимость* — На 95%-ном уровне достоверности расхождения, возникающие из-за погрешности между двумя результатами измерений, полученными на одной и той же пробе в различных лабораториях, должны считаться сомнительными, если они будут превышать приведенные ниже значения:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Воспроизводимость | | |
| Полный диапазон измерений, (ppm/v) | Эталонное (ручное) отклонение поршня цилиндра, (ppm/v) | Эталонное (автоматическое) отклонение РРМ-генератора, (ppm/v) |
| 1,0 | 0,050 | 0,141 |
| 0,1 | 0,006 | 0,008 |

12.1.3 Для других серосодержащих соединений, помимо H2S, повторяемость и воспроизводимость представляется следующим образом (см. ASTM D4045):

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Полный диапазон измерений, (ppm/v) | Повторяемость,  (ppm/v) | Воспроизводимость,  (ppm/v) |
| 1,0 | 0,16 | 0,26 |
| 0,1 | 0,051 | 0,082 |

**Приложение В.А**

*(информационное)*

**Сведения о соответствии национальных стандартов**

**ссылочным стандартам**

**Таблица В.А.1 – Сведения о соответствии стандартов ссылочным международным,**

**региональным стандартам, стандартам иностранных государств**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Обозначение и наименование ссылочного международного, регионального  стандартов, стандарта иностранного государства | Обозначение и наименование международного, регионального  стандартов, стандарта иностранного государства | Степень соответствия | Обозначение и наименование  национального стандарта,  межгосударственного стандарта |
| ASTM D1193-06 (2018) Standard Specification for Reagent Water | ASTM D 1193-06 Standard Specification for reagent water | IDT | СТ РК АСТМ Д 1193 – 2010 Спецификация на воду - реактив |
| ASTM D4045-2019 Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Hydrogenolysis and Rateometric Colorimetry | ASTM D 4045-15 Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Hydrogenolysis and Rateometric Colorimetry | IDT | СТ РК ASTM D 4045-2016 Стандартный метод определения содержания серы в нефтепродуктах методом гидрогенолиза и интенсиметрической колориметрии |

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  | **МКС 75.160.30** |
| **Ключевые слова:** газообразные топлива; сера | |

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  | **МКС 75.160.30** |
| **Ключевые слова:** газообразные топлива; сера | |

**РАЗРАБОТЧИК**

РГП на ПХВ «Казахстанский институт стандартизации и метрологии» Комитета технического регулирования и метрологии Министерства торговли и интеграции Республики Казахстан

**Заместитель**

**Генерального директора С. Радаев**

**Руководитель**

**Департамента стандартизации А. Сопбеков**

**Ведущий специалист**

**Департамента стандартизации Б. Убиштаева**