Изображение государственного Герба Республики Казахстан

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН**

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

**СТАНДАРТНЫЙ МЕТОД ИСПЫТАНИЙ ДЛЯ АНАЛИЗА КИСЛОРОДА В ГАЗООБРАЗНЫХ ТОПЛИВАХ (МЕТОД ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДАТЧИКА)**

**СТ РК ASTM D7607**

*(ASTM D7607/D7607M - 19 Standard Test Method for Analysis of Oxygen in Gaseous Fuels (Electrochemical Sensor Method), IDT)*

Этот национальный стандарт Республики Казахстан основан на ASTM D7607/D7607M-19, 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 D7607/D7607M − 19 Standard Test Method for Analysis of Oxygen in Gaseous Fuels (Electrochemical Sensor Method) (Стандартный метод испытаний для анализа кислорода в газообразных топливах (метод электрохимического датчика).

Американский стандарт разработан подкомитетом D03.12 «Оперативный/поточный анализ газообразного топлива».

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 ИСПЫТАНИЙ ДЛЯ АНАЛИЗА КИСЛОРОДА В ГАЗООБРАЗНЫХ ТОПЛИВАХ (МЕТОД ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДАТЧИКА)**

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

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод испытаний по определению содержания кислорода (O2) в газообразных топливах и газах топливного типа. Настоящий стандарт применяется для измерения содержания кислорода в природном газе и других газообразных топливах. Метод испытания может быть использован для измерения содержания кислорода в гелии, водороде, азоте, аргоне, двуокиси углерода, смешанных газах, технологических газах и в окружающем воздухе. Применимый диапазон составляет от 0,1 ppm (v) до 25% по объему.

Единицы *измерения* — Значения, указанные либо в единицах СИ, либо в дюймах-фунтах, должны рассматриваться отдельно как стандартные. Значения, указанные в каждой системе, могут не быть точными эквивалентами; таким образом, чтобы обеспечить соответствие со стандартом, каждая система должна использоваться независимо от другой, а значения от двух систем не должны комбинироваться.

Примечание *-* Настоящий стандарт не претендует на решение всех проблем безопасности, если таковые имеются, связанных с его использованием. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за установление надлежащих методов обеспечения безопасности, охраны здоровья и окружающей среды и определение применимости нормативных ограничений до начала использования.

ASTM D7607/D7607M-19был разработан в соответствии с международно-признанными принципами стандартизации, установленными в Решении о принципах разработки международных стандартов, руководств и рекомендаций, изданных Комитетом Всемирной торговой организации по техническим барьерам в торговле (ТВТ).

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные документы по стандартизации:

ASTM D4150-21b Terminology Relating to Gaseous Fuels (Терминология, относящаяся к газообразным топливам)

ASTM E177-20 Practice for Use of the Terms Precision and Bias in ASTM Test Methods (Практическое руководство по использованию терминов «прецизионность» и «смещение» в методах испытания ASTM)

ASTM E691-21 Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method (Практическое руководство по выполнению межлабораторного исследования для определения прецизионности метода испытания)

**Проект, редакция 1**

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применяются (используются) термины по ASTM D4150, а также следующие термины с соответствующими определениями:

**3.1 Электрохимический датчик** (electrochemical sensor): Химический датчик, который количественно измеряет анализируемый элемент по электрической мощности, вырабатываемой датчиком.

**3.2 Калибровка диапазона** (span calibration): Настройка электроники передатчика на выходной сигнал датчика для заданного стандарта кислорода.

**3.3 Калибровка нуля** (zero calibration): Настройка электроники передатчика на выходной сигнал датчика для проб газа, содержащего менее 0,1 ppm (v) кислорода.

4. Краткое описание метода испытаний

Измерение содержания кислорода выполняется посредством сравнения электрического сигнала, получаемого от неизвестной пробы, с сигналом, получаемым от известного стандарта с использованием специального электрохимического датчика. Газообразная проба с постоянной скоростью потока и температурой проходит через электрохимическую ячейку. Кислород рассеивается в датчике и вступает в химическую реакцию на индикаторном электроде, создавая выходной сигнал электрического тока, пропорциональный концентрации кислорода в газовой фазе. Практика показала, что некоторые типы датчиков, поставляемых с оборудованием, используемым в настоящем стандарте, обычно имеют линейный отклик по всему диапазону их применения, который остается стабильным в течение всего периода нормальной эксплуатации датчика. Анализатор состоит из датчика, системы потока пробы и электроники для точного определения сигнала датчика.

5 Значение и применение

Настоящий стандарт в первую очередь используется для отслеживания концентрации кислорода в газах для подтверждения качества газа для целей эксплуатации и для выполнения договорных обязательств. Содержание кислорода является основным фактором, влияющим на внутреннюю коррозию, качество топлива, качество газа и безопасность пользователя и оператора.

6 Интерференция

Интерферирующие газы, такие как оксиды серы, оксиды азота и сероводород, могут давать ложные показания и сокращать ожидаемый срок службы датчика. Для удаления подобных соединений используются газоочистители. Специальные датчики, подходящие для газа, содержащего высокие доли диоксида углерода, можно получить у производителей.

7 Оборудование

7.1 Датчик - Герметичный датчик заключается в корпусе, изготовленном из нержавеющей стали или другого непроницаемого материала. Датчик содержит катод и анод в растворе электролита. Фторуглеродистая мембрана позволяет кислороду из пробы рассеяться в датчик. Кислород в пробе восстанавливается на катоде и одновременно окисляется на аноде. Электроны, высвобождаемые на поверхности анода, опускаются к поверхности катода, когда обеспечивается внешняя электрическая цепь. Величина тока прямо пропорциональна количеству кислорода, достигающего катода, и используется для измерения концентрации кислорода в газообразной фазе. Электрохимические реакции для элемента со свинцовым анодом следующие:

(катодная полуреакция)

(анодная полуреакция)

(общая токообразующая реакция)

Можно использовать любой электрохимический элемент с другими материалами, если элемент может обеспечить аналогичные эксплуатационные характеристики для селективного обнаружения кислорода с аналогичной чувствительностью.

7.2 Электроника - Для усиления и фильтрации сигнала датчика используются различные электронные схемы. Выходной сигнал может быть скорректирован с учетом температуры пробы газа.

7.3 Выходной сигнал - Автоматический цифровой или аналоговый дисплей с возможностью выбора диапазона показаний содержания кислорода в частях на миллион или в процентах по объему.

7.4 Система отбора проб - Пробный газ должен быть введен в датчик анализатора. Клапан-дозатор с регулировкой потока устанавливается на входе в анализатор для обеспечения расхода пробы газа, равного от 0,5 до 2 л/мин [1-5 SCFM]. При необходимости, перед клапаном низкого давления можно использовать регулятор давления с металлической мембраной для обеспечения входного давления от 35 до 200 кПа [от 5 до 30 фунтов на квадратный дюйм]. Для отбора проб под низким давлением можно использовать герметичный пробоотборный насос. Следует использовать трубки и соединения из нержавеющей стали, чтобы свести к минимуму попадание воздуха в систему отбора проб. Газоочистители могут потребоваться для удаления интерферирующих газов, таких как оксиды серы, оксиды азота и сероводород. Подходящий коалесцирующий или фильтр для улавливания частиц может быть использован для удаления конденсата, влаги или твердых частиц или их комбинации, чтобы предотвратить ошибочные показания анализа и повреждение датчика. Измеритель, такой как ротаметр, используется для контроля низкого уровня газа в пробе через анализатор.

8 Источники опасности

8.1 Используйте безопасную и надлежащую вентиляцию при использовании этого метода для анализа опасных или вредных газов. Несоблюдение инструкций изготовителя для приборов, используемых в данном методе испытаний, может привести к возникновению опасных условий.

8.2 Не открывайте датчик. Датчик содержит агрессивный жидкий электролит, который может быть вредным при прикосновении или проглатывании. Изучите Паспорт безопасности материалов, предоставленный производителем датчика.

9 Подготовка оборудования и калибровка

9.1 Калибровка нуля - Теоретически, датчик кислорода не подает сигнала при воздействии на образец газа, не содержащего кислорода. В действительности, следует ожидать, что датчик будет генерировать показания кислорода при отборе пробы бескислородного газа из-за незначительной утечки в соединениях линии отбора проб, остаточного кислорода в электролите датчика и зазоров между электронными компонентами анализатора. Калибровка нуля требуется после установки нового датчика.

9.1.1 Датчик подвергается воздействию пробы газа с содержанием кислорода менее 0,1 ppm. Следуйте рекомендациям производителя прибора по низкой скорости и давлению пробы на входе, обычно для оптимальной производительности рекомендуется низкая скорость 1 литр в минуту или 2 SCFH.

9.1.2 Дайте выходному сигналу анализатора стабилизироваться. Это может занять несколько часов, если был установлен новый датчик.

9.1.3 Следуйте инструкциям изготовителя прибора для калибровки нуля прибора.

9.2 *Калибровка диапазона измерения прибора* - Сертифицированные газовые стандарты можно получить у продавца газовых стандартов. Калибровка диапазона требуется после установки нового датчика.

9.2.1 Пропустите стандартный газ через анализатор. Стандартный газ должен приблизительно соответствовать образцу газа, подлежащего испытанию, и содержать уровни кислорода в диапазоне, интересующем пользователя.

9.2.2 Дайте выходному сигналу анализатора стабилизироваться. Это может занять несколько минут.

9.2.3 Следуйте инструкциям изготовителя прибора для калибровки прибора.

10 Кондиционирование

10.1 Продуйте бескислородный газ или газообразный кислород с низким содержанием ppm через устройство, если оно не будет использоваться сразу после калибровки. Перед отключением, дайте показаниям дисплея стабилизироваться. Это делается для того, чтобы свести к минимуму воздействие кислорода (реакцию) на датчик во время хранения или ожидания.

11 Процедура

11.1 Отбор проб - Из-за большого объема проб, который может потребоваться для этого анализа, рекомендуется проводить анализ на содержание кислорода в источнике пробы, например, непосредственно из газопровода или резервуара для хранения.

11.2 Холостой анализ - Работоспособность датчика и целостность системы отбора проб можно проверить, пропуская через датчик газ с низким содержанием кислорода. Более высокие, чем ожидалось, показания могут свидетельствовать о неисправности датчика или утечке системы отбора проб.

11.3 Анализ пробы - Перед подачей пробы газа к датчику, установите низкую скорость на линии отбора проб, дайте пробе выйти в атмосферу достаточно долго, чтобы очистить линию от воздуха, затем подсоедините пробу газа к датчику. Избегайте любых утечек в трубке, по которой образец поступает в анализатор, и убедитесь, что в выпускном отверстии анализатора нет ограничений. Необратимое повреждение датчика может произойти из-за обратного давления на датчик.  Условия отбора проб должны быть максимально приближены к условиям калибровки для обеспечения максимальной точности.

11.4 Анализатор отображает прямое считывание содержания кислорода в образце. Не пытайтесь снимать показания до тех пор, пока они не стабилизируются. Для вывода сигнала на регистратор данных или компьютерную систему передачи данных доступны стандартные подключения. Измерения ниже 10 ppm обычно требуют 20 минут, если датчик эксплуатировался на уровне ppm не менее двух недель, и 60 минут, если датчик новый, при условии, что нулевой / продувочный / пробоотборный газ имеет концентрацию кислорода ниже 1 ppm. Измерения выше 100 ppm требуют менее 10 минут.

11.5 *Обеспечение* качества - Предлагаются следующие процедуры обеспечения качества.

11.5.1 Проверка калибровки — Ежедневно проводится повторный анализ первичного калибровочного стандарта. ­ Результаты, которые отличаются более чем на 5% от принятого значения, указывают на проблему с анализатором или отбором проб и могут потребовать расследования.

11.5.2 Вторичная проверка калибровки — Вторичные стандарты могут быть проанализированы как перекрестная проверка, чтобы гарантировать достоверность первичного стандарта. Результаты, которые отличаются более чем на 10% от принятого значения, могут указывать на проблему с используемым стандартом.

11.5.3 Проверка линейности — Известные концентрации кислорода на разных уровнях могут быть введены в датчик для анализа. Отклонение от линейности может указывать на утечки в системе отбора проб или проблемы с датчиками, и их следует расследовать. Допустимые пределы линейности определяются приложением пользователя.

12 Расчет или интерпретация результатов

12.1 Если для защиты датчика от интерферирующих газов используется газоочиститель для отбора проб, концентрацию кислорода следует скорректировать следующим образом:

X = A/(1 - B) (1)

где:

X = скорректированный кислород в образце,

A = показания кислорода, и

B = Молярная доля интерферирующих газов, удаляемых газоочистителем.

12.2 Преобразование объемной концентрации кислорода в массовую (W) в миллиграммах на кубический метр при 25°C и 760 мм рт. ст. [101,3 кПа] получается путем умножения ppm на молекулярную массу и деления на 24,45 (молярный объем):

W = X (32/24,45) (2)

где:

W = массовая концентрация, мг/м, и

X = Концентрация кислорода в образце, ppmv

13 Прецизионность и смещение

13.1 Прецизионность - Прецизионность метода испытаний основана на межлабораторном исследовании метода испытаний ASTM D7607/D7607M, проведенном в 2016 году. Шесть лабораторий протестировали один и тот же тип топлива с тремя различными уровнями кислорода. Каждый «результат теста» представляет собой индивидуальное определение, и каждая лаборатория сообщила о девяти повторных результатах теста для каждого уровня. При планировании и анализе данных применялась практика E691; подробности приведены в Исследовательском отчете ASTM RR:D03-1010.

13.1.1 Повторяемость (r) - Разница между повторяющимися результатами, полученными одним и тем же оператором в данной лаборатории с применением одного и того же метода испытаний на одном и том же оборудовании в постоянных рабочих условиях на идентичном испытуемом материале за короткие промежутки времени, в долгосрочной перспективе в нормальной и правильной работе метода испытаний, превышает следующие значения только в 1 случае из 20.

13.1.1.1 Повторяемость можно интерпретировать как максимальную разницу между двумя результатами, полученными в условиях повторяемости, которая принимается как правдоподобная из-за случайных причин при нормальном и правильном выполнении метода испытаний.

13.1.1.2 Пределы повторяемости приведены в таблице 1.

13.1.2 Воспроизводимость (R) - Разница между двумя отдельными и независимыми результатами, полученными разными операторами, применяющими один и тот же метод испытаний в разных лабораториях с использованием разных приборов на одинаковом испытуемом материале, в конечном итоге, при нормальной и правильной работе метода испытаний, превысит следующие значения только в 1 случае в 20.

13.1.2.1 Воспроизводимость может быть интерпретирована как максимальная разница между двумя результатами, полученными в условиях воспроизводимости, которая принимается как правдоподобная из-за случайных причин при нормальном и правильном выполнении метода испытаний.

13.1.2.2 Пределы воспроизводимости приведены в таблице 1.

13.1.3 Вышеуказанные термины (предел повторяемости и предел воспроизводимости) используются в соответствии с требованиями ASTM E177.

13.1.4 Любое суждение в соответствии с утверждениями 9.1.1 и 9.1.2 будет правильным примерно с вероятностью 95 %.

13.2 Погрешность - На момент исследования не было принятого справочного материала, подходящего для определения погрешности для данного метода тестирования, поэтому никаких заявлений о погрешности не делается.

13.3 Показатель точности был определен путем статистического анализа 162 результатов, полученных в шести лабораториях, по трем уровням конкретного топлива. Эти три уровня были описаны следующим образом:

Низкий: 10 ppm (моль/моль)

Средний: 100 ppm (моль/моль)

Высокий: 1000 ppm (моль/моль)

Чтобы судить об эквивалентности двух результатов испытаний, рекомендуется выбрать уровень, наиболее близкий по характеристикам к уровню тестирования.

Таблица 1 – Содержание кислорода (моль-6/моль)

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Материал | Среднее значение" | Среднеквадратическое отклонение повторяемости | Среднеквадратическое отклонение воспроизводимости | Предел повторяемости | Предел воспроизводимости |
|  |  | Sr | SR | r | R |
| Низкий | 9.84 | 0.16 | 0.85 | 0.46 | 2.38 |
| Средний | 94.38 | 0.51 | 1.67 | 1.44 | 4.69 |
| Высокий | 837.82 | 0.71 | 28.92 | 1.99 | 80.99 |

|  |  |
| --- | --- |
|  | **МКС 75.160.30** |
| **Ключевые слова:** кислород; природный газ | |

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
|  | **МКС 75.160.30** |
| **Ключевые слова:** кислород; природный газ | |

**РАЗРАБОТЧИК**

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

**Заместитель**

**Генерального директора А. Шамбетова**

**Руководитель**

**Департамента стандартизации А. Сопбеков**

**Ведущий специалист**

**Департамента стандартизации Б. Убиштаева**