

Prüfung von gasförmigen Brennstoffen und sonstigen Gasen
Bestimmung des Gehaltes an Schwefelverbindungen
Teil 8: Gaschromatographische Bestimmung von Dihydrogensulfid,
Kohlenstoffoxidsulfid und anderen Schwefelverbindungen
mit spezifischen Detektoren

DIN
51855-8

ICS 75.160.30

Deskriptoren: gasförmiger Brennstoff, Gehaltsbestimmung, Schwefelverbindung, Brenngas

Testing of gaseous fuels and other gases —
Determination of sulfur compounds content —
Part 8: Gaschromatographic determination of dihydrogen
sulfide, carbonyl sulfide and other sulfur compounds
using specific detectors

Essai des combustibles gazeux et autres gaz —
Détermination de la teneur en composés du soufre —
Partie 8: Détermination de sulfure d'hydrogène, du sulfure
de carbonyle et autres composés soufrés par chromato-
graphie en phase gazeuse avec détecteurs spécifiques

Vorwort

Die vorliegende Norm wurde vom Arbeitsausschuß NMP 622/FABERG "Anforderungen an und Prüfung von Brenngasen" des Normenausschusses Materialprüfung (NMP) in Zusammenarbeit mit dem Fachausschuß Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP und den Normenausschüssen Bergbau (FABERG) und Gastechnik (NAGas) im DIN ausgearbeitet.

Zusammenhang mit der von der Internationalen Organization for Standardization (ISO) herausgegebenen Internationalen Norm ISO 6326-4 : 1994 siehe Anhang B.

Anhang A und Anhang B sind informativ.

Fortsetzung Seite 2 bis 8

Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
Fachausschuß Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP im DIN
Normenausschuß Bergbau (FABERG) im DIN
Normenausschuß Gastechnik (NAGas) im DIN

1 Anwendungsbereich

Das in dieser Norm festgelegte gaschromatographische Verfahren dient der Bestimmung des Gehaltes an Schwefelverbindungen mit spezifischen Detektoren in Brenngasen nach DIN 1340 — speziell in Erdgas — sowie sonstigen Gasen.

Schwefelverbindungen können von Natur aus in Brenngasen, z. B. Erdgas, enthalten sein und nach der Aufbereitung in Spuren im Gas verbleiben. In der öffentlichen Gasversorgung werden Schwefelverbindungen geruchsarmen Gasen zugesetzt, damit diese Gase geruchlich wahrgenommen werden können (Gasodorierung).

Nach diesem Verfahren können

- Dihydrogensulfid (Schwefelwasserstoff (H_2S)),
- Kohlenstoffoxidsulfid (Carbonylsulfid (CO_2S)),
- Methanthiol (Methylmercaptan (CH_3SH)) und Homologe bis einschließlich Butanthiol (Butylmercaptan (C_4H_9SH)),
- Dimethylsulfid (C_2H_6S), Methylethylsulfid (C_3H_8S) und Diethylsulfid ($C_4H_{10}S$),
- Thiacyclopentan (Tetrahydrothiophen (THT) (C_4H_8S)) oder
- andere Schwefelverbindungen

als Massenkonzentration im Gas von 1 bis 100 mg/m³ bestimmt werden.

Der Gehalt an Schwefelverbindungen wird zur Kontrolle der Gasodorierung und Überwachung von Gasreinigungsanlagen bestimmt.

2 Normative Verweisungen

Diese Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation.

DIN 1340

Gasförmige Brennstoffe und sonstige Gase — Arten, Bestandteile, Verwendung

DIN 51853

Prüfung von Brenngasen — Probenahme

DIN EN ISO 4259

Mineralölerzeugnisse — Bestimmung und Anwendung der Werte für die Präzision von Prüfverfahren (ISO 4259 : 1992 + Cor 1 : 1993);
Deutsche Fassung EN ISO 4259 : 1995

ISO 6326-4 : 1994

Natural gas — Determination of sulfur compounds — Part 4: Gas chromatographic method using a flame photometric detector for the determination of hydrogen sulfide, carbonyl sulfide and sulfur-containing odorants

Erdgas — Bestimmung von Schwefelverbindungen — Teil 4: Gaschromatographisches Verfahren zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff, Kohlenstoffoxidsulfid und schwefelhaltigen Odoriermitteln mit einem flammenphotometrischen Detektor

3 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Die zu bestimmenden Schwefelverbindungen werden gaschromatographisch in einer gepackten Säule oder —

bei ausreichender Detektorempfindlichkeit — in einer Kapillarsäule bei temperaturprogrammierter Fahrweise getrennt. Möglicherweise störende Kohlenwasserstoffe werden dabei von den Schwefelverbindungen getrennt. Die Bestimmung der Schwefelverbindungen erfolgt mit:

- einem flammenphotometrischen Detektor (FPD) beim Verbrennen in einer wasserstoffreichen Flamme,
- einem elektrolytischen Leitfähigkeitsdetektor (ELD; Hall-Detektor), der das beim Verbrennen gebildete Schwefeldioxid erfaßt,
- einem Schwefel-Chemolumineszenz-Detektor (SCD), der auf der Chemolumineszenzreaktion zwischen dem beim Verbrennen in einer wasserstoffreichen Flamme gebildeten Schwefelmonooxid und Ozon basiert.

Einige Schwefelverbindungen werden in gepackten Säulen nicht vollständig voneinander getrennt. In diesen Fällen kann die Identifizierung durch selektive Wäsche der Probe zur Beseitigung besonderer Gruppen von Schwefelverbindungen erleichtert werden (siehe 8.2).

4 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens nach dieser Norm (08) zur Bestimmung des Gehaltes an Schwefelverbindungen in Brenngasen und sonstigen Gasen durch gaschromatographische Bestimmung, mit einem flammenphotometrischen Detektor (FPD):

Prüfung DIN 51855 — 08 — FPD

5 Geräte und Chemikalien

5.1 Geräte

5.1.1 Gaschromatograph (GC), bestehend im wesentlichen aus den Teilen nach 5.1.1.1 bis 5.1.1.6

5.1.1.1 Gasproben-Einlaßteil

Der Gasproben-Einlaßteil muß Probeschleifen mit einem Volumen von 0,5 ml und 5 ml enthalten. Um Ad- und Desorptionen der Schwefelverbindungen zu vermeiden, dürfen die gasführenden Teile nicht aus Metall, sondern müssen aus Polytetrafluorethylen (PTFE) oder Perfluoräthylenpropylen (FEP) bestehen. Vor Gebrauch ist der Gasproben-Einlaßteil auf Sorption der zu bestimmenden Schwefelverbindungen zu prüfen.

Manuelle Probeneingabe ist mit einer gasdichten Spritze aus Glas und PTFE möglich.

In Abhängigkeit von dem Gehalt an Schwefelverbindungen und der Detektorempfindlichkeit darf das Probenvolumen verringert werden.

5.1.1.2 Trennsäule

Die Trennsäule — speziell bei Verwendung des FPD — besteht aus einem 1,2 m langen Rohr mit 2 mm Innendurchmesser aus Glas, FEP, PTFE oder jedem sonstigen Material, das nachweislich keine Schwefelverbindungen sorbiert und für Temperaturen bis 230°C geeignet ist. Die Trennsäule ist mit porösem Styrol-Divinylbenzol-Polymerisat der Kornfraktion 150 bis 180 µm gefüllt.

Eine neue Trennsäule muß über Nacht bei 230°C im sorgfältig getrockneten Trägergasstrom ausgeheizt werden. Unter den in Abschnitt 7 empfohlenen Betriebsbedingungen muß die Trennleistung Bild 1 und Bild 2 entsprechen. Es dürfen auch andere Trennsäulen mit mindestens gleichwertiger Trennleistung verwendet werden.

Bei ausreichender Empfindlichkeit der Detektoren dürfen auch Kapillarsäulen, deren Trennleistung mindestens der

in Bild 1 und Bild 2 dargestellten entsprechen muß, verwendet werden.

ANMERKUNG: Sorptionsverluste von Schwefelverbindungen können im gesamten GC auftreten. Da H_2S und CH_3SH am stärksten sorbiert werden, können Sorptionseffekte am besten durch aufeinanderfolgende Eingabe einer stabilen Gas Mischung mit diesen Komponenten ermittelt werden. In vielen Fällen lassen sich Sorptionsverluste durch Injektion von Silanisierungsreagenzien (z. B. Dimethyldichlorsilan) verringern.

5.1.1.3 Säulenofen mit Temperaturprogrammierung

Der Säulenofen muß im Temperaturbereich von 50 bis 250°C jede Temperatur auf 0,5°C konstant halten. Die Temperaturprogrammierung muß eine Aufheizrate von 10°C/min ermöglichen.

5.1.1.4 Strömungs- und Druckregler

Die Strömungs- und Druckregler dienen der Einstellung der Strömungsgeschwindigkeiten des Trägergases und der Hilfsgase für den Detektor.

5.1.1.5 Detektoren

5.1.1.5.1 Flammenphotometrischer Detektor (FPD)

Der FPD ist auf die Bestimmung von Schwefelverbindungen einzustellen (Interferenzfilter mit maximaler Durchlässigkeit bei 386 nm).

ANMERKUNG: Der FPD ist unempfindlich gegenüber Kohlenwasserstoffen und wird daher einen gleichzeitig mit einer Schwefelverbindung eluierten Kohlenwasserstoff, der die Anzeigeempfindlichkeit der Schwefelverbindung abschwächen kann, nicht anzeigen. Die für dieses Prüfverfahren angegebenen Bedingungen vermeiden eine solche Störung bei den meisten Erdgaszusammensetzungen. Falls erforderlich kann der aus der Trennsäule austretende Gasstrom zwischen dem FPD und einem parallel betriebenen Flammenionisationsdetektor (FID) aufgeteilt werden. Der FID würde eine potentielle Störung durch Kohlenwasserstoffe eindeutig anzeigen. Bei größeren Gehalten an Schwefelverbindungen wird der FPD überlastet, wenn die gleiche Probemenge, die zur Bestimmung geringer Gehalte geeignet ist, aufgegeben wird. Die quantitative Bestimmung anderer Schwefelverbindungen wird durch H_2S -Gehalte bis 10 000 mg/m³ nicht beeinträchtigt.

5.1.1.5.2 Elektrolytischer Leitfähigkeitsdetektor (ELD)

Die aus der Trennsäule eluierenden Komponenten werden in einer Pyrolysekammer in einem Nickelrohr thermisch gespalten und mit dem zugeführten Reaktionsgas (Sauerstoff oder synthetische Luft) verbrannt. Dabei wird Schwefel katalytisch zu SO_2 bzw. SO_3 oxidiert. In einer nachgeschalteten Absorbersäule werden Stickstoff- und Halogenverbindungen absorbiert, die bei der Leitfähigkeitsmessung stören würden. Die Schwefeloxide bilden im Detektor mit der kontinuierlich durchfließenden Absorptionslösung Ionen. Das durch Änderung der elektrischen Leitfähigkeit verursachte Meßsignal ist der Schwefelmenge proportional.

5.1.1.5.3 Schwefel-Chemolumineszenz-Detektor (SCD)

Die aus der Trennsäule eluierenden Komponenten werden zunächst in einem Flammenionisations-Detektor (FID) in einer wasserstoffreichen Flamme verbrannt. Das dabei aus Schwefelverbindungen gebildete Schwefelmonoxid wird in einer nachgeschalteten Reaktionskammer mit Ozon oxidiert. Die Chemolumineszenz dieser Reaktion wird gemessen, sie ist der Schwefelmenge proportional.

5.1.1.6 Datenerfassung

Das Detektorsignal wird entweder analog mit einem Kompensationsstreifen oder digital mit einem geeigneten EDV-Gerät erfaßt.

5.2 Chemikalien

5.2.1 Säulenfüllung

Z. B. Styrol-Divinylbenzol-Polymerisat, Kornfraktion 150 bis 180 µm.

5.2.2 Trägergas

Stickstoff, Helium oder Argon (Volumenanteil > 99,5 %) mit einem Massenanteil an Gesamtschwefel < 1 mg/kg, Sauerstoff und Wasser < 5 mg/kg.

5.2.3 Hilfsgase

Wasserstoff und Sauerstoff > 99,99 % oder synthetische Luft (Volumenanteil > 99,9 %) mit jeweils einem Massenanteil an Gesamtschwefel < 1 mg/kg.

5.2.4 Schwefelverbindungen

Thiole und Sulfide mit ein bis vier Kohlenstoffatomen, THT, H_2S und COS.

5.2.5 Prüfgase mit Schwefelverbindungen

5.2.6 Absorptionslösungen

Wäßrige Natriumhydroxid- und Silbernitratlösung mit einer Stoffmengenkonzentration von 1 mol/l zum selektiven Entfernen von Gruppen von Schwefelverbindungen.

6 Probenahme

Die Probenahme wird nach DIN 51853 vorzugsweise durch direkte Entnahme aus dem Gasstrom durchgeführt. Die Probenahmeleitung muß aus PTFE oder Polyamid (PA) bestehen. Auf der Hochdruckseite darf bei entsprechendem Volumendurchfluß auch nichtrostender Stahl verwendet werden. Kupfer und seine Legierungen sowie Gummiteile, z. B. in Druckminderern, sind nicht zu verwenden.

Bei indirekter Entnahme von Kurzzeitproben unter hohem Druck nach DIN 51853 sind Druckgasflaschen aus nichtrostendem Stahl oder Aluminiumlegierungen zu verwenden. Bevorzugt sind Druckgasflaschen einzusetzen, deren Innenfläche zur Verminderung von Adsorptionseffekten vorbehandelt wurde. Die Druckgasflasche ist mehrmals zu spülen, um jede Möglichkeit einer Verunreinigung durch Luft, insbesondere Sauerstoff, auszuschließen.

Die Probenschleife des Gasproben-Einlaßteils wird mit dem zu untersuchenden Gas bei einem Volumendurchfluß von 150 ml/min gespült.

7 Vorbereitung

Der Gaschromatograph mit seinen Zusatzeinrichtungen wird nach der Betriebsanleitung in Betrieb genommen. Hierbei ist die Dichtheit der gasführenden Teile zu kontrollieren.

Wenn der Gasproben-Einlaßteil und der Injektorblock separat beheizt werden, so ist in beiden Fällen eine Temperatur von (100 ± 10)°C einzustellen.

Die Temperatur des Säulenofens ist bei Verwendung der in 5.1.1.2 beschriebenen gepackten Trennsäule folgendermaßen zu programmieren:

— Anfangstemperatur	70°C;
— Zeitspanne vor dem Aufheizen	3 min;
— Aufheizrate	10°C/min;
— Endtemperatur	230°C;
— Zeitspanne bei Endtemperatur	5 min.