МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ ISO 20847—2014

НЕФТЕПРОДУКТЫ

Определение содержания серы в топливе для двигателей внутреннего сгорания. Рентгеновская флуоресцентная спектрометрия на основе энергетической дисперсии

(ISO 20847:2004, IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Техническим комитетом по стандартизации Республики Казахстан ТК № 58 «Нефть, газ, продукты их переработки, материалы, оборудование и сооружения для нефтяной, нефтехимической и газовой промышленности» на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Комитетом технического регулирования и метрологии Республики Казахстан

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 5 декабря 2014 г. № 46)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 31 октября 2018 г. № 900-ст межгосударственный стандарт ГОСТ ISO 20847—2014 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2019 г.

5 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 20847:2004 «Нефтепродукты. Определение содержания серы в топливе для двигателей внутреннего сгорания. Рентгеновская флуоресцентная спектрометрия на основе энергетической дисперсии» («Petroleum products — Determination of sulfur content of automotive fuels — Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry», IDT).

Международный стандарт разработан Техническим комитетом по стандартизации ISO/TC 28 «Нефтепродукты и смазочные материалы» Международной организации по стандартизации (ISO).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

7 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Ноябрь 2019 г.

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© ISO, 2004 — Все права сохраняются
© Стандартинформ, оформление, 2018, 2019

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Сущность метода 1
4 Реактивы и материалы 2
5 Средства измерений и вспомогательное оборудование 2
6 Отбор и подготовка проб 3
7 Подготовка аппаратуры 3
8 Градуировка 4
9 Проведение испытания 6
10 Обработка результатов 6
11 Представление результатов 6
12 Точность 6
13 Протокол испытаний 7
Приложение А (справочное) Помехи 8
Приложение В (рекомендуемое) Указания по определению низкого содержания серы (менее 100 мг/кг) 9
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам 10
Библиография 11

Введение

Настоящий стандарт позволяет определять содержание серы при ее концентрации ниже диапазона значений [от 0,01 % (*m/m*) до 5,00 % (*m/m*)], входящего в область применения международного стандарта ISO 8754 [3]. В результате конкретизации требований к типу прибора обеспечивается лучшее отношение сигнала к фону для К-излучения серы, в результате использования калибровочных растворов с подобранной матрицей или других способов корректировки влияния матрицы (описанных ниже) улучшается правильность и точность результатов испытания проб с различным массовым соотношением С:Н и содержанием кислорода. Знание общего состава анализируемой пробы обеспечивает достижение наиболее точных результатов испытания.

В тех случаях, когда подбор матрицы не используется и известно или может быть определено массовое соотношение С:Н испытуемой пробы, точность определения может быть улучшена при использовании приведенной в А.2.2 формулы для корректировки результатов с учетом массового соотношения С:Н калибровочных растворов, т. е. массового соотношения разбавителя (4.1).

В некоторых приборах предусмотрена возможность независимого измерения рассеянного излучения рентгеновской трубки. Информация об использовании данного рассеянного излучения для компенсации матричных эффектов испытуемой пробы приведена в А.2.3.

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

НЕФТЕПРОДУКТЫ

Определение содержания серы в топливе для двигателей внутреннего сгорания. Рентгеновская флуоресцентная спектрометрия на основе энергетической дисперсии

Petroleum products. Determination of sulfur content of automotive fuels. Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Дата введения — 2019—01—01

Примечание — Применение настоящего стандарта связано с использованием опасных материалов, операций и оборудования. В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности, связанных с его применением. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за принятие соответствующих мер безопасности, охраны здоровья и установление необходимых правил техники безопасности и обязательных ограничений перед его применением.

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания серы рентгенофлуоресцентной спектрометрией на основе энергетической дисперсии в автомобильных бензинах [включая бензины с содержанием кислорода до 2,7 % (*m/m*)] и дизельном топливе [включая дизельное топливо с содержанием метиловых эфиров жирных кислот (FAME) до 5 % (*V/V*)] в диапазоне значений от 30 до 500 мг/кг. Данный метод может применяться для испытания других продуктов и определения других значений содержания серы. Однако точность метода настоящего стандарта по отношению к продуктам, не являющимся автомобильными топливами, и результатам определения, лежащим за пределами указанного диапазона значений, не определена.

Из-за наложения спектров настоящий стандарт не применим для испытания этилированных автомобильных бензинов, неэтилированных автомобильных бензинов с содержанием калия 8—20 мг/кг, а также других продуктов или сырья с содержанием свинца, кремния, фосфора, кальция, калия или галоидных соединений, превышающим одну десятую часть измеренного значения концентрации серы.

Примечание — В настоящем стандарте единицы измерения % (*m/m*) и % (*V/V*) применяют для обозначения массовой и объемной доли соответственно.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты. Для датированных ссылок применяют только указанное издание стандарта. Для недатированных — последнее издание (включая любые изменения):

ISO 3170:2004, Petroleum liquids — Manual sampling (Нефтепродукты жидкие. Ручной отбор проб)

ISO 3171:1988, Petroleum liquids — Automatic pipeline sampling (Нефтепродукты жидкие. Автоматический отбор проб из трубопровода).

3 Сущность метода

Испытуемую пробу в кювете с окном, проницаемым для рентгеновских лучей, помещают в пучок излучения от рентгеновской трубки. Измеряют интенсивность характеристического рентгеновского К-излучения серы и сравнивают число накопленных импульсов (отсчетов) с градуировочной кривой,

Издание официальное

построенной с использованием стандартных образцов серы, охватывающих исследуемый диапазон концентраций серы.

Примечание — Возбуждающее излучение может быть как прямым, так и направленным через вторичную мишень.

4 Реактивы и материалы

4.1 Разбавитель

4.1.1 Разбавителем является белое масло [светлое парафиновое (вазелиновое) масло] высокой степени чистоты, с содержанием серы не более 1 мг/кг. При испытании продуктов с одним типом матрицы (например, автомобильного бензина) точность результатов можно повысить, используя разбавитель, подобный матрице. Указанный разбавитель должен соответствовать анализируемому продукту по содержанию ароматических и кислородосодержащих соединений и состоять из компонентов высокой степени чистоты с содержанием серы менее 1 мг/кг.

Примечание — Подходящими компонентами для приготовления разбавителя с подобранной матрицей являются гептан, 2,2,4-триметилпентан, толуол, ксилол, этанол, метил-трет-бутиловый эфир (MTBE), этил-трет-бутиловый эфир (ETBE), трет-амил-метиловый эфир (TAME) и метиловые эфиры жирных кислот (FAME).

4.1.2 Для испытания дизельного топлива с содержанием FAME более 5 % (*V/V*) в качестве разбавителя с подобранной матрицей следует использовать белое масло, содержащее FAME.

4.2 Соединения серы

4.2.1 Общие положения

Для приготовления первичных стандартных растворов должны использоваться сернистые соединения с известным содержанием серы. В 4.2.2—4.2.5 приведены соответствующие сернистые соединения и указано номинальное содержание серы в этих соединениях. Если степень чистоты данных соединений менее 99 % (*m/m*), то их допускается использовать только в том случае, если известны концентрации и тип всех примесей, или следует использовать сертифицированные стандартные образцы.

4.2.2 **Дибензотиофен (DBT)** с номинальным содержанием серы 17,399 % (*m/m*).

4.2.3 **Дибутилсульфид (DBS)** с номинальным содержанием серы 21,915 % (*m/m*).

4.2.4 **Тионафтен (бензотиофен) (TNA)** с номинальным содержанием серы 23,890 % (*m/m*).

4.2.5 **Дибутилдисульфид (DBDS)** с номинальным содержанием серы 35,950 % (*m/m*).

4.3 Стандартные образцы

4.3.1 Для приготовления градуировочных растворов вместо соединений, перечисленных в 4.2, могут использоваться сертифицированные стандартные образцы (CRM) аккредитованных поставщиков с концентрациями серы, охватывающими необходимый диапазон.

4.4 Образцы контроля качества

В качестве образцов для текущего контроля качества могут быть использованы представительные для анализируемых продуктов образцы, в которых содержание серы определено по методу настоящего стандарта и которые остаются стабильными в течение достаточно продолжительного периода времени, или образцы с сертифицированным значением содержания серы. Перед использованием указанного образца следует убедиться, что срок его годности не истек.

5 Средства измерений и вспомогательное оборудование

5.1 Рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный анализатор

5.1.1 **Рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный анализатор,** обладающий возможностью измерения и вычитания фона для получения чистой интенсивности излучения серы.

Прибор должен обеспечивать измерение содержания серы при концентрации 50 мг/кг со статистической погрешностью не более 3% относительного стандартного отклонения.

5.1.2 **Источник рентгеновского возбуждения** со значительным потоком при значениях энергии рентгеновского излучения выше 2,5 кэВ.

5.1.3 **Съемная кювета для пробы,** обеспечивающая помещение пробы высотой не менее 5 мм и оснащенная сменной пленкой, проницаемой для рентгеновских лучей.

Примечание — Прозрачная пленка обычно является полиэфирной или поликарбонатной и имеет толщину от 2 до 6 мкм. Предпочтительным является использование полиэфирной пленки, поскольку пробы с очень высоким содержанием ароматических соединений могут растворить поликарбонатную пленку. В полиэфирной пленке может присутствовать кальций, однако при проведении анализа проб и стандартных образцов с использованием пленки из одного и того же материала любые эффекты усиления или поглощения будут компенсироваться. Для исключения систематической погрешности важно, чтобы анализ проб, стандартных растворов и холостых проб проводился с использованием пленки из одной партии.

5.1.4 **Рентгеновский детектор** с высокой чувствительностью и разрешающей способностью, не превышающей 800 эВ при 2,3 кэВ.

5.1.5 **Устройства для отделения характеристического рентгеновского К-излучения серы от рентгеновских лучей с более высокой энергией** (например, фильтры).

5.1.6 **Электронное устройство для преобразования сигнала и обработки данных,** выполняющее подсчет импульсов и обладающее возможностью измерения не менее двух энергетических зон (для коррекции фонового рентгеновского излучения). Если подбор матриц для пробы и стандартных растворов не проводится, устройство также должно обладать возможностью измерения энергетической зоны, соответствующей рассеянному излучению, и применения результатов данного измерения для компенсации матричных эффектов (см. приложение А). Последнее измерение может выполняться в качестве измерения второй энергетической зоны, указанной выше, и использоваться для вычисления фона.

Примечание — Различия между пробами и стандартными образцами в соотношении «углерод — водород» и значении содержания кислорода может стать причиной возникновения эффекта матрицы, что в свою очередь может привести к систематической погрешности результата определения.

5.2 **Аналитические весы** одночашечные или двухчашечные, обеспечивающие взвешивание с точностью до 0,1 мг.

5.3 **Устройство для перемешивания —** магнитная мешалка с перемешивающим стержнем в политетрафторэтиленовой оболочке.

5.4 **Колбы** конические узкогорлые вместимостью 100 мл, изготовленные из боросиликатного стекла.

Примечание — При вводе в эксплуатацию и при эксплуатации средств измерений и вспомогательного оборудования должно подвергаться поверке (калибровке) в соответствии с национальными законодательствами в области обеспечения единства измерений стран, в которых используется оборудование.

6 Отбор и подготовка проб

6.1 Если не указано иное, пробы отбирают в соответствии с процедурами, приведенными в ISO 3170 или ISO 3171.

6.2 Пробы, содержащие легкие фракции (например, автомобильный бензин и нафта), следует хранить в холодильнике.

6.3 Перед отбором испытуемой порции пробу перемешивают, осторожно встряхивая рукой.

6.4 Перед проведением анализа пробы выдерживают до достижения комнатной температуры.

7 Подготовка аппаратуры

7.1 Анализатор

7.1.1 Устанавливают анализатор (5.1) в соответствии с инструкциями изготовителя. Для обеспечения оптимальной стабильности прибор по возможности должен оставаться постоянно включенным.

7.1.2 Оптическая система промывается гелием (с чистотой не менее 99 %) в соответствии с рекомендациями изготовителя при минимальном времени промывки для обеспечения стабильности измерений.

7.2 Кюветы для проб

Рекомендуется использовать одноразовые кюветы для проб. Если применяемые кюветы не являются одноразовыми, то перед использованием их тщательно промывают соответствующим раство-

рителем и высушивают. Повторное использование одноразовых кювет не допускается. При проведении каждой проверки или испытания проб следует использовать пленки из материала одной партии (см. примечание к 5.1.3). Прикосновения к материалу окна следует свести к минимуму.

Примечание — Различие в толщине материала окна из разных партий или наличие даже незначительных отпечатков пальцев может повлиять на результат испытания.

При проведении определений низких содержаний серы (< 100 мг/кг) следует руководствоваться указаниями, приведенными в приложении В.

8 Градуировка

8.1 Общие положения

В качестве основы для приготовления двух первичных градуировочных растворов используют сертифицированные стандартные образцы (4.3) или первичные стандартные растворы, приготовленные растворением соединений серы (4.2) в разбавителе (4.1).

8.2 Приготовление первичных стандартных растворов

8.2.1 Приготавливают два первичных стандартных раствора с приблизительными значениями содержания серы 5 000 мг/кг и 1 000 мг/кг.

8.2.2 В колбе (5.4) взвешивают соответствующее количество разбавителя (4.1) (см. таблицу 1) и добавляют соответствующее количество выбранного соединения серы (4.2) или сертифицированного стандартного образца (4.3), взвешенных с точностью до 0,1 мг. Содержимое колбы тщательно перемешивают при комнатной температуре с использованием мешалки (5.3).

Таблица 1 — Состав первичных стандартных растворов исходя из номинальных значений содержания серы

Приблизительное содержание серы, мг/кг	Масса белого масла, г	Масса DBT (4.2.2), г	Масса DBS (4.2 3), г	Масса TNA (4.2.4), г
1 000	50,0	0,29	0,23	0,21
5 000	50,0	1,48	1,17	1,07

8.2.3 Рассчитывают содержание серы W_s, мг/кг, без учета ее количества в разбавителе с округлением до трех знаков после запятой, используя значения навесок разбавителя и соединения серы по формуле

$$W_S = 10000 \cdot \frac{m_s \cdot W_{Sc}}{m_s + m_w}, \quad (1)$$

где m_s — масса соединения серы, г;

W_{Sc} — содержание серы в ее соединении, % (*m/m*);

m_w — масса белого масла, г.

8.2.4 Первичные стандартные растворы хранят в плотно закрытых стеклянных сосудах в темном прохладном месте, предпочтительно в холодильнике. Перед использованием первичные стандартные растворы проверяют на отсутствие расслоения фаз или обесцвечивания, тщательно встряхивают и дают отстояться для удаления пузырьков воздуха. Все стандартные растворы, для которых было обнаружено наличие осадка, разделение фаз или обесцвечивание, бракуют.

8.3 Градуировочные растворы

8.3.1 Готовят градуировочные растворы из первичных стандартных растворов (8.2) с использованием выбранного разбавителя (4.1) и рассчитывают точное значение содержания серы в градуировочном растворе по формуле, приведенной в 8.2.3. Для приготовления градуировочных растворов с номинальными значениями содержания серы 700 и 300 мг/кг используют первичный стандартный раствор с содержанием серы 5000 мг/кг, для приготовления градуировочных стандартных растворов с номинальными значениями содержания серы 500 и 100 мг/кг используют первичный стандартный раствор с содержанием серы 1 000 мг/кг. Используют разбавитель (4.1) в качестве холостой пробы или

нулевой точки, а первичный стандартный раствор с содержанием серы 1 000 мг/кг в качестве верхней точки градуировки. Граудировочные растворы с сертифицированным значением содержания серы в заданном разбавителе (например, дизельном топливе) могут применяться для испытания известных аналогичных продуктов. При проведении испытания продуктов с концентрацией серы менее 100 мг/кг для градуировки должны использоваться дополнительные градуировочные растворы с содержанием серы 25 и 50 мг/кг.

8.3.2 Градуировочные растворы хранят аналогично первичным стандартным растворам (8.2.4).

Примечание — В результате проведения испытаний на стабильность установлено, что градуировочные растворы при хранении в холодильнике стабильны в течение шести месяцев.

8.4 Проведение градуировки

8.4.1 При проведении измерений низких значений содержания серы (< 100 мг/кг) руководствуются указаниями, приведенными в приложении В.

8.4.2 Проводят градуировку в соответствии с инструкциями изготовителя, следя за тем, чтобы выполнялось измерение как К-линии серы, так и интенсивности фона и полученные результаты использовались для вычисления чистой интенсивности линии серы. При необходимости проведения корректировки, учитывающей влияние матрицы, также должно быть измерено рассеянное излучение (например, от линии рентгеновской трубки) (см. приложение А).

8.4.3 Подготавливают кювету для пробы (5.1.3), покрывая ее основание тонировочной пленкой, и заполняют пробой не менее чем на 50 % от вместимости кюветы. При использовании закрытых кювет для предотвращения прогибания пленки при проведении анализа летучих проб в верхней части кюветы должно быть предусмотрено вентиляционное отверстие (отверстие для выпуска газов). Следят за тем, чтобы между окном и жидкостью не было пузырьков воздуха, на пленке отсутствовали складки и окно не было изогнуто.

Примечание — Рассеяние от кюветы и самой пробы может различаться в зависимости от высоты пробы, и, если высота пробы не будет относительно постоянной, поправки, учитывающие влияние матрицы, могут быть неточными.

8.4.4 Снимают три показания в произвольном порядке для каждого градуировочного раствора, используя для получения каждого показания свежую аликвоту раствора и новую кювету. Устанавливают периоды счета для пика К-линии серы и измерения фона (а также рассеянного излучения при его использовании) с продолжительностью, достаточной для получения суммарной погрешности при содержании серы 50 мг/кг не хуже относительного стандартного отклонения 3 %, т. е. отклонение от результата определения при содержании серы 50 мг/кг не должно превышать 3 мг/кг при доверительной вероятности 95 %. Проводят измерение для разбавителя в качестве холостого опыта.

Примечание — Для выполнения указанных требований при низких значениях содержания серы необходимо добиться получения адекватного числа импульсов с улучшенной по отношению к числу просуммированных импульсов (отсчетов) воспроизводимостью. При очень низких значениях содержания серы указанный период счета зависит от приборной скорости счета и скорости счета фона (оцениваемой по пробе с содержанием серы менее 1 мг/кг). Если техническая документация изготовителя не содержит рекомендуемых конкретных значений периодов счета, пользователю необходимо обратиться к изготовителю прибора для получения соответствующих формул для оценки требуемых значений периодов счета для каждого уровня содержания серы.

8.4.5 Используя градуировочные растворы строят градуировочную кривую. Проверяют кривую не менее чем в трех точках, используя сертифицированные стандартные образцы или лабораторные вторичные стандартные рабочие образцы с соответствующим типом растворителя и соответствующими значениями содержания серы, установленными в результате определения с использованием другого прибора или обладающими прямой прослеживаемостью к первичным стандартным образцам. Результаты данной проверки должны соответствовать контрольным значениям в пределах, допускаемых отклонений для каждого стандартного образца. Если результаты проверки (после повторных испытаний) выходят за границы предельных значений, повторяют процедуру первоначальной градуировки (см. 8.4.4).

Пределы допускаемых отклонений устанавливают с использованием лабораторных карт статистического контроля, однако начальные значения должны быть установлены до накопления экспериментальных данных. Предельные значения повторяемости или 0,7-кратные значения воспроизводимости являются приемлемыми в качестве исходных данных (точек).

8.4.6 Установочные стандартные образцы выбирают исходя из графика первичной градуировки и используют их для периодического контроля графика с целью компенсации изменения стабильности и чувствительности прибора. График регулярно проверяют, используя градуировочные растворы. Если при проведении определений с использованием градуировочных растворов получены результаты содержания серы, отличающиеся от значений на величину, превышающую предельные значения повторяемости метода испытания, устанавливают (приготавливают новые установочные образцы) или проводят градуировку прибора повторно. Если прибор не соответствует минимальным требованиям к точности, приведенным в 8.4.4, или результаты испытания установочных стандартных образцов являются неприемлемыми даже после проведения повторной переградуировки, следует обратиться к изготовителю прибора. Если результаты проверки соответствуют контрольным значениям в пределах допускаемых отклонений, проведение переградуировки не требуется. Если данное условие не выполняется, проводят градуировку в соответствии с процедурой, приведенной в 8.4.4.

Примечание 1 — В качестве установочных стандартных образцов могут использоваться градуировочные растворы (8.3), но наиболее распространенными являются вторичные стандартные рабочие образцы, например масла, или установочные образцы, поставляемые изготовителем.

Примечание 2 — Дрейф показаний прибора может зависеть от температуры.

Примечание 3 — Проверку первичной градуировки обычно проводят ежедневно или перед каждым применением, если прибор используется не так часто.

9 Проведение испытания

9.1 При проведении измерений низких значений содержания серы (< 100 мг/кг) руководствуются указаниями, приведенными в приложении В.

9.2 Подготавливают и заполняют кювету для пробы испытуемой порцией в соответствии с 8.4.3, принимая аналогичные меры предосторожности (соблюдая аналогичные указания) в отношении количества испытуемой порции пробы, вентилирования и целостности пленки.

9.3 Выполняют измерение К-линии серы и фона (а также пика рассеянного излучения, при его использовании), используя такое же значение периода счета, которое применялось при градуировке. Повторяют измерение с использованием свежей порции пробы в новой кювете и рассчитывают среднее значение чистого количества.

Примечание — Современные приборы могут выполнять данное вычисление автоматически.

9.4 После проведения испытания от пяти до десяти проб с неизвестным содержанием серы проводят испытание соответствующего образца контроля качества (4.4). Каждый день проводят испытание холостой пробы. Если результаты испытаний указанных образца контроля качества или холостой пробы выходят за границы предельных значений (см. 8.4.5), проводят переградуировку прибора.

10 Обработка результатов

Определяют содержание серы в пробе по градуировочной кривой, используя среднее значение чисел счета, полученных для каждой испытанной порции, или путем прямого считывания с приборов, оснащенных средствами вычисления.

11 Представление результатов

Результат определения содержания серы записывают с точностью до 1 мг/кг.

12 Точность

12.1 Общие положения

Показатели точности для диапазона значений, приведенных в 12.2 и 12.3, получены в соответствии с [1], [2] в результате статистической обработки результатов межлабораторного испытания восьми проб автомобильных бензинов и семи проб дизельного топлива.

12.2 Повторяемость r

Расхождение между двумя результатами испытания, полученными одним и тем же оператором при работе на одном и том же оборудовании при одинаковых условиях испытания на идентичном испытуемом продукте при нормальном и правильном выполнении метода, только в одном случае из двадцати может превысить значения, приведенные ниже:

для автомобильных бензинов $r = 0{,}0312X + 9$;

для дизельных топлив $r = 0{,}0188X+8$;

где X — среднеарифметическое значение сравниваемых результатов, мг/кг.

12.3 Воспроизводимость *R*

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами испытаний, полученными разными операторами в разных лабораториях на идентичном испытуемом продукте при нормальном и правильном выполнении метода, только в одном случае из двадцати может превысить значения, приведенные ниже:

для автомобильных бензинов $R = 0{,}1116X + 11$;

для дизельных топлив $R = 0{,}0169X + 12$;

где X — среднеарифметическое значение сравниваемых результатов, мг/кг.

13 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать следующую информацию.

a) ссылку на настоящий стандарт;

b) тип и полную идентификацию испытуемого продукта;

c) результат испытания (см. раздел 11);

d) любое отклонение от обязательной процедуры;

e) дату испытания.

Приложение А
(справочное)

Помехи

А.1 Спектральные помехи

А.1.1 Спектральные помехи возникают, если присутствующие в испытуемой порции пробы элементы излучают рентгеновское излучение, которое детектор из-за перекрывания спектральных пиков не может отличить от характеристического К-излучения серы. Указанные помехи обычно вызывают элементы, содержащиеся в количестве, превышающем одну десятую определяемого значения содержания серы или приблизительное значение 100 мг/кг, при использовании приборов с пропорциональным детектором, наполненным газом. Мешающими элементами являются: свинец, кремний, фосфор, кальций, калий и галоиды. Продукты, содержащие указанные элементы, исключены из области применения настоящего стандарта.

А.2 Влияние матрицы

А.2.1 Общие положения

Матричные эффекты связаны с различиями в концентрациях элементов в испытуемой пробе. Данные различия оказывают непосредственное влияние на поглощение рентгеновского излучения, что приводит к изменению измеряемой интенсивности К-излучения серы. Различия в содержании кислорода и массовом соотношении С:Н испытуемых нефтепродуктов вызывают значительные изменения измеряемых значений и поэтому, если подбор матриц не проводится, учет и компенсация влияния матрицы являются особенно важными.

А.2.2 Выбор разбавителя

А.2.2.1 Разбавителем (4.1), используемым для приготовления градуировочных растворов из соединений серы, является высокопарафинистое светлое масло, в то время как испытуемая порция пробы может содержать различные количества ароматических соединений, ненасыщенных углеводородов, а также кислородсодержащих соединений. Если данные различия не учитывать, то различие в одном лишь массовом соотношении С:Н испытуемого нефтепродукта может привести к ошибочным результатам, заниженным вплоть до 5 % (относительных), а значительные концентрации оксигенатов еще больше увеличат погрешность.

А.2.2.2 Влияние матрицы можно компенсировать путем подбора разбавителя для приготовления градуировочных растворов, имеющего состав, близкий к составу анализируемых проб. При наличии неполной информации по составу пробы, например при наличии информации о содержании ароматических соединений в автомобильных бензинах, допускается использовать смоделированные разбавители из 2,2,4-триметилпентана и толуола или ксилола, смешанные для получения приблизительно аналогичного содержания ароматических соединений. Если известно о наличии в пробе оксигенатов, для получения наиболее точных результатов важно осуществлять подбор матрицы градуировочных растворов с близким содержанием оксигенатов.

А.2.2.3 Если кислородсодержащие соединения отсутствуют, массовое соотношение С:Н пробы известно или может быть рассчитано и для приготовления градуировочных растворов использовался разбавитель (4.1) (массовое соотношение С:Н = 5,698), то для определения содержания серы, скорректированного на влияние матрицы, может применяться следующая теоретическая поправка, основанная на фундаментальных параметрах:

$$W_{Sx} = \frac{W_{Su}}{1{,}076 - 0{,}0139 \cdot C},$$

где W_{Sx} — скорректированное содержание серы;

W_{Su} — содержание серы, установленное по градуировочной кривой;

C — массовое соотношение С:Н.

А.2.2.4 При проведении испытаний проб с неизвестным содержанием серы в различных лабораториях для обеспечения возможности наиболее точного сопоставления полученных результатов важно, чтобы для построения градуировочной кривой в различных лабораториях использовался один и тот же разбавитель или разбавители со сходными составами. В тех случаях, когда не было достигнуто соглашение, информация об используемом разбавителе должна быть указана в протоколе испытания. Разбавителем, используемым по умолчанию, является разбавитель, указанный в 4.1.

А.2.3 Коррекция влияния матрицы с использованием рассеянного излучения трубки

В большинстве современных приборов предусмотрена возможность коррекции влияния матрицы путем выделения из измеренной интенсивности излучения серы некоторой доли рентгеновского излучения, рассеянного пробой (например, характеристической линии трубки или тормозного излучения). Указанный способ может быть эффективным для коррекции, учитывающей различия в матрицах испытуемой пробы и градуировочных растворов, однако, если период счета не будет определен надлежащих образом, это может привести к снижению в некоторой степени точности измерения (см. 5.1). Поправки, предусмотренные изготовителем, могут применяться не во всех случаях, и каждый пользователь несет ответственность за разработку матричных коррекций, которые будут точными при их применении в конкретной ситуации (т. е. будут охватывать весь диапазон продуктов, которые могут анализироваться при проведении повседневных испытаний). Рекомендуется регулярно проверять коррекции с использованием соответствующих сертифицированных стандартных образцов.

Приложение В
(рекомендуемое)

Указания по определению низкого содержания серы (менее 100 мг/кг)

В.1 Подготовка пробы

В.1.1 Подготавливают пробы и кюветы в чистой, не содержащей пыли среде вдали от прибора и всех проб или стандартных растворов с высокой концентрацией серы. Также следят за тем, чтобы неиспользуемые кюветы и пленка хранились в чистой, не содержащей пыли среде (например, в запечатанном полиэтиленовом пакете).

В.1.2 Повторное использование одноразовых кювет не допускается.

В.1.3 При установке кюветы следует избегать касания пальцами той части пленки, которая образует окно кюветы. После того как кювета будет установлена, перед проведением измерения следует убедиться в отсутствии на пленке складок и в том, что пленка не соприкасается с любой поверхностью (для крепления кювет используют соответствующие держатели).

В.1.4 Если прибор оснащен дополнительным окном, данное окно меняют после испытания каждой пробы (соблюдая все указания, приведенные в В.1.3).

В.1.5 Используют одноразовые пипетки для переноса пробы в кювету (это позволяет избежать потерь и загрязнения внешних поверхностей кюветы).

В.2 Проведение анализа пробы

В.2.1 Переносят пробу в кювету непосредственно перед проведением измерения (с целью уменьшения вероятности утечки пробы из кюветы, прогибания окна или испарения пробы).

В.2.2 При проведении испытания летучих проб (например, автомобильного бензина) для уменьшения улетучивания пробы во время испытания кювету следует закрывать крышкой с вентиляционным отверстием.

В.2.3 Непосредственно перед установкой кюветы с пробой в прибор и сразу же после завершения измерения проверяют отсутствие точечных утечек и прогибания окна. При наличии любого из указанных отклонений результаты измерения не учитывают и подготавливают новую кювету перед проведением (или повторением) измерения. Непосредственно после завершения измерения также проверяют дополнительное окно и при наличии любых признаков жидкости на окне результаты измерения не учитывают (измерение проводят повторно с использованием новой кюветы и нового дополнительного окна).

В.3 Проверка градуировки

В.3.1 Кроме проведения определений с использованием проверочного стандартного раствора с концентрацией серы, близкой к концентрации серы в анализируемых пробах, настоятельно рекомендуется ежедневно проводить анализ холостой пробы (например белого масла). Измеренное содержание серы в холостой пробе не должно превышать 3 мг/кг.

В.3.2 Если измеренное содержание серы в холостой пробе превышает приведенное в В.3.1 значение, проводят повторную градуировку прибора с использованием установочных стандартных образцов (8.4.6) и повторяют испытание холостой пробы (используя свежую порцию пробы и новую кювету). Если результат испытания по-прежнему будет выходить за пределы допускаемого диапазона значений, проводят полную градуировку в соответствии с 8.4.

В.3.3 Следует отметить, что для получения приемлемой градуировки при низких концентрациях серы может потребоваться изменение весового коэффициента регрессионной зависимости.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта
ISO 3170:2004	—	*
ISO 3171:1988	—	*
* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. До его принятия рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта.		

Библиография

[1] ISO 4259:2006 Petroleum Products — Determination and application of precision data in relation to methods of test (Нефтепродукты. Определение и применение показателей точности по отношению к методам испытаний)

[2] ISO 4259:2006 Technical Corrigendum 1:1993 (English only) [Поправка 1:1993 (только для английской версии стандарта)]

[3] ISO 8754:2003 Petroleum products — Determination of sulfur content — Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (Нефтепродукты. Определение содержания серы. Рентгеновская флуоресцентная спектрометрия на основе энергетической дисперсии)

УДК 665.733.033.52(0.83.74)(476) МКС 75.080; 75.160.30

Ключевые слова: нефтепродукты, определение содержания серы, рентгеновская флуоресцентная спектрометрия на основе энергетической дисперсии

Редактор *Ю.А. Расторгуева*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.С. Кабашова*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 30.11.2019 Подписано в печать 06.12.2019. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,68.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» для комплектования Федерального информационного фонда стандартов, 117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru