ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НЕФТЬ И НЕФТЕПРОДУКТЫ

Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии

Издание официальное

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Техническим комитетом по стандартизации ТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы» (ОАО «ВНИИНП»)

ВНЕСЕН Госстандартом России

2 ПРИНЯТ И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 9 октября 2002 г. № 368-ст

3 ВВЕДЕН впервые

4 Настоящий стандарт представляет собой аутентичный текст национального стандарта США АСТМ Д 4294—98 «Нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии»

5 ПЕРЕИЗДАНИЕ

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

Поправка к ГОСТ Р 51947—2002 Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Пункт 4.3	с содержанием серы не менее 2 мг/кг.	с содержанием серы менее 2 мг/кг.
Пункт 6.1.4. Первый абзац	при подготовке стандартных растворов, содержит воду,	при подготовке стандартных растворов, содержит серу.

(ИУС № 6 2008 г.)

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НЕФТЬ И НЕФТЕПРОДУКТЫ

Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии

Petroleum and petroleum products. Determination of sulphur by method of energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Дата введения 2003—07—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод определения массовой доли серы от 0,0150 % до 5,00 % в дизельном топливе, нафте, керосине, нефтяных остатках, основах смазочных масел, гидравлических маслах, реактивных топливах, сырых нефтях, бензине (неэтилированном) и других дистиллятных нефтепродуктах.

Пользуясь этой методикой, можно анализировать серу в других продуктах, таких как топлива М-85 и М-100, содержащих 85 % и 100 % метанола.

Метод обеспечивает быстрое и точное измерение общей серы в нефти и нефтепродуктах с минимальной подготовкой образца. Время анализа образца обычно 2—4 мин.

Сущность метода состоит в том, что испытуемый образец помещают в пучок лучей, испускаемых источником рентгеновского излучения. Измеряют характеристики энергии возбуждения от рентгеновского излучения и сравнивают полученный сигнал счетчика импульсов с сигналами счетчика, полученными при испытании заранее подготовленных калибровочных образцов.

Для определения серы от 0,0150 % до 5,00 % требуются две группы калибровочных образцов.

1.2 Мешающие факторы

При использовании данного метода испытания могут возникнуть два типа помех.

Спектральные помехи (перекрывание спектральных пиков) возникают, если испытуемый образец содержит воду, алкилированный свинец, кремний, фосфор, кальций, калий и галоидные соединения при концентрациях, превышающих $^{1}/_{10}$ измеренной концентрации серы или более чем несколько сот миллиграмм на килограмм.

Кроме спектральных помех, существуют помехи, вызванные изменениями концентрации элементов в образце, приводящими к изменению интенсивности каждого элемента.

К таким помехам относится присутствие в испытуемом образце присадок, улучшающих эксплуатационные свойства нефтепродукта, например оксигенаты в бензине.

Оба типа помех компенсируются в современных приборах использованием вмонтированного программного обеспечения.

Рекомендуется время от времени проверять автоматическую коррекцию этих помех, предложенную изготовителем, воспользовавшись инструкцией к прибору.

Для новых составов поправки обязательно должны быть проверены.

1.3 Требования безопасности приведены в приложении А.

1.4 Величины, установленные в системе СИ, рассматривают как стандартные.

Предпочтительной единицей является массовая доля серы в процентах.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на нормативные документы, указанные в приложении В.

Издание официальное

3 Аппаратура

3.1 Энергодисперсионный рентгеновский флуоресцентный анализатор.

Используют любые энергодисперсионные рентгеновские флуоресцентные анализаторы, если их конструкция включает перечисленные в 3.1.1—3.1.6 элементы.

Необходимы следующие конструктивные детали:

3.1.1 Источник рентгеновского излучения с энергией выше 2,5 кэВ (килоэлектрон-вольт).

3.1.2 Съемная кювета для образца, оснащенная окнами с заменяемыми прозрачными для рентгеновских лучей органическими полимерными пленками и обеспечивающая высоту загрузки образца не менее 4 мм.

3.1.3 Детектор рентгеновского излучения с чувствительностью 2,3 кэВ и разрешающей способностью, не превышающей 800 эВ.

Подходящим к использованию является газовый пропорциональный счетчик.

3.1.4 Фильтры или другие средства, позволяющие отделить K_{α} -излучение серы от другого рентгеновского излучения с более высокой энергией.

3.1.5 Электронное оборудование для преобразования сигнала и обработки данных, которое включает:

- подсчет интенсивности рентгеновского излучения, как минимум, по двум энергетическим зонам для коррекции по фону;
- поправки спектральных наложений;
- перевод интенсивности рентгеновского излучения серы в ее процентную концентрацию.

3.1.6 Дисплей или принтер, регистрирующий показания содержания серы в процентах (по массе).

3.2 Весы аналитические с погрешностью взвешивания не более 0,1 мг.

4 Реактивы и материалы

4.1 Чистота реактивов

Используют реактивы квалификации х. ч.

Если нет других указаний, реактивы должны соответствовать спецификациям Комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества [1]. Рекомендации, касающиеся реагентов, не вошедших в перечень Американского химического общества, приведены в [2].

Допускается использовать реактивы другой квалификации при условии, что они не снижают точности определения.

4.2 Ди-н-бутилсульфид (DBS) высокой степени чистоты, сертифицированный по содержанию серы.

Сертифицированное содержание серы используют при расчете точных концентраций калибровочных стандартных растворов.

Примечание — Важно знать концентрацию серы в ди-н-бутилсульфиде, так как примеси также могут содержать соединения серы.

4.3 Минеральное масло белое, соответствующее спецификации Комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества [1], с содержанием серы не менее 2 мг/кг.

4.4 Пленка, проницаемая для рентгеновских лучей.

Используют любую пленку, которая устойчива к действию испытуемого образца и не содержит серу. Пригодными являются пленки из полиэфира, полипропилена, поликарбоната и полиамида.

Образцы с высоким содержанием ароматики могут растворять полиэфирные и поликарбонатные пленки. В таких случаях взамен этих пленок, из которых изготовляют окошечки кювет под образцы для рентгеновского облучения, могут быть использованы другие материалы, не загрязненные примесями других элементов.

Предпочтительным материалом для изготовления окошечек является полиамидная фольга, так как несмотря на то, что сильнее других материалов поглощает рентгеновское излучение, она намного более стойка к химическому воздействию ароматики и обладает более высокой механической прочностью.

4.5 Кювета для образца, стойкая к химическому воздействию испытуемого образца и отвечающая геометрическим требованиям спектрометра.

5 Подготовка аппаратуры

5.1 Устанавливают аппаратуру в соответствии с инструкциями изготовителей. По возможности прибор должен быть постоянно включен для поддержания его оптимально стабильной работы.

5.2 Кюветы для образцов при повторном использовании очищают и сушат, при этом заменяют рентгеновскую пленку на новую.

Избегают касания внутренней поверхности кюветы, а также пленки кюветы и окошечка прибора. Пленка кюветы должна быть чистой и натянутой, так как морщины на пленке влияют на интенсивность рентгеновского излучения серы.

Повторное калибрование прибора необходимо проводить при замене типа и толщины, а также при применении каждого нового рулона или партии пленки.

6 Калибрование и стандартизация условий измерения

6.1 Приготовление стандартных растворов

6.1.1 Готовят первичные стандартные растворы с массовой долей серы 0,1 % и 5 %, не применяя для их приготовления способ разбавления единого концентрата. Точное содержание серы в каждом стандартном растворе рассчитывают с точностью до четвертого десятичного знака.

В устойчивый узкогорлый сосуд (контейнер) взвешивают заданное количество разбавителя с точностью до 0,1 мг (таблица 1). Затем в этот же сосуд точно взвешивают заданное количество ди-н-бутилсульфида. Тщательно его перемешивают при комнатной температуре, применяя магнитную мешалку, покрытую политетрафторэтиленом (ПТФЭ).

Примечание — Разбавитель калибровочного образца должен быть по своей химической природе близок к типу анализируемого образца. В качестве альтернативного разбавителя приемлемо белое минеральное масло (4.3).

Таблица 1 — Состав первичных стандартных растворов

Массовая доля серы, %	Масса белого масла, г	Масса ди-н-бутилсульфида, г
5,0	48,6	14,4
0,1	43,6	0,200

6.1.2 Готовят серию калибровочных стандартных растворов с двумя заданными диапазонами массовых долей серы (таблица 2) разбавлением каждого первичного стандартного раствора (6.1.1) разбавителем, соответствующим исследуемому образцу.

Таблица 2 — Калибровочные стандартные растворы

Номер стандартного раствора	Массовая доля серы, %, в диапазоне, %	
	0,0020—0,1	0,1—5,0
1	0,0000	0,00
2	0,0020	0,10
3	0,0050	0,50
4	0,0100	1,00
5	0,0300	2,50
6	0,0600	5,00
7	0,1000	—

6.1.3 Альтернативно могут быть использованы сертифицированные стандарты Национального института стандартов и технологии (NIST), содержащие следы анализируемого элемента и приготовленные по методике, описанной выше, или составленные из анализируемого образца.

6.1.4 Если разбавитель образца, используемый при подготовке стандартных растворов, содер-

жит воду, то значение соответствующей ей концентрации прибавляют к расчетному содержанию серы приготовленных стандартных растворов.

При этом следует проконсультироваться у поставщика реактивов о сертифицированной сере или провести испытание минерального масла по методу испытания [3] или по другому эквивалентному методу с чувствительностью по сере не более 1 ppm.

6.1.5 Массовую долю серы, S, %, рассчитывают по уравнению

$$S = (DBS \times S_{DBS}) + (MO \times S_{MO})/(DBS + MO), \quad (1)$$

где DBS — фактическая масса ди-н-бутилсульфида, г;

S_{DBS} — массовая доля серы в ди-н-бутилсульфиде, обычно 21,91 %;

MO — фактическая масса минерального масла (разбавителя), г;

S_{MO} — массовая доля серы в минеральном масле, %.

6.2 Сертифицированные калибровочные стандартные растворы

Эти стандартные растворы включают в себя стандартные эталонные материалы (SRM), приготовленные и сертифицированные Национальным институтом стандартов и технологии (NIST), т. е. SRM 2724 для серы в дизельном топливе. Стандарты должны охватывать диапазоны номинальных концентраций, представленных в таблице 2.

6.3 Калибровочные стандартные растворы для поверки

Несколько дополнительных стандартных растворов, которые не использовались для построения калибровочной кривой, применяют для поверки.

Примечание — Стандартные растворы для поверки можно готовить по 6.1 или использовать сертифицированные стандарты по 6.2.

6.4 Образцы контроля качества

Стабильные образцы нефти или нефтепродуктов, типичные для исследуемых образцов, которые регулярно анализируются для подтверждения, что система работает стабильно (см. приложение Б).

6.5 Хранение стандартных растворов и образцов контроля качества

До использования все стандартные растворы хранят в стеклянных бутылках (темных или обернутых в светонепроницаемый материал), закрытых стеклянными пробками, винтовыми колпачками с внутренней подложкой из инертного полимера или другими инертными непроницаемыми затворами, в темном прохладном месте.

При появлении в стандартном растворе осадка или изменения концентрации его выбрасывают.

7 Подготовка к испытанию

7.1 Отбор и подготовка проб — в соответствии с [4], [5].

Перед отбором пробы для анализа образец тщательно перемешивают.

7.2 Испытуемые образцы анализируют сразу же после заполнения ими кюветы и исчезновения воздушных пузырьков, вызванных перемешиванием.

8 Проведение испытания

8.1 Заполняют $^3/_4$ объема кюветы испытуемым образцом, оставляя сверху свободное пространство, предусмотрев вентиляционное отверстие для предотвращения прогибания пленки окошечка кюветы во время испытания летучих образцов.

Примечание — Не допускается проливать образец внутрь анализатора.

8.2 Калибровка прибора

Прибор калибруют по соответствующему диапазону, представленному в таблице 2, следуя инструкциям завода-изготовителя.

Обычно процедура калибровки включает установку прибора на запись суммарной интенсивности рентгеновского излучения серы, после чего проводят измерение известных стандартных растворов.

8.2.1 Получают два показания для стандартного раствора, используя рекомендуемое время счета для прибора, согласно таблице 3.

Таблица 3 — Время счета для определения содержания серы

Диапазон массовой доли серы, %	Время счета, с
0,0000—0,1000 0,1000—5,0	200—300 100

При минимальной задержке повторяют процедуру, используя свежеприготовленные кюветы и свежие порции стандартного раствора.

Когда все стандартные растворы единожды проанализированы, строят оптимальную калибровочную кривую, основанную на подсчетах суммарной серы для каждого стандартного раствора. Сразу же после калибровки определяют концентрацию серы одного или более калибровочных стандартных растворов поверки (6.3). Измеренные значения должны находиться в пределах 3 % относительно сертифицированных величин.

8.2.2 При возникновении сомнений относительно полученных результатов необходимо провести повторную калибровку. При оценке калибровки следует принимать во внимание расхождение результатов между испытуемыми и стандартными образцами.

8.3 Анализ образцов с неизвестным содержанием серы

Заполняют кювету испытуемым образцом, как описано в 8.1.

Вязкие образцы следует подогреть для обеспечения их текучести; воздушные пузырьки должны отсутствовать в пространстве между окном кюветы и поверхностью образца.

Измеряют каждый образец в соответствии с рекомендуемым в таблице 3 временем счета для определенного диапазона концентрации.

При минимальной задержке повторяют измерение, используя свежеприготовленные кюветы и свежие пробы образца.

Получают среднее из двух значений содержания серы в испытуемом образце.

Если среднее значение выходит за пределы концентрации по калибровке, повторяют измерение дважды, используя диапазон, включающий в себя это среднее значение.

9 Обработка результатов

9.1 Концентрацию серы в образце рассчитывают автоматически по калибровочной кривой.

9.2 Результат записывают как общую массовую долю серы, выраженную в процентах, округляя до трех значащих цифр, используя руководство [6] с указанием настоящего метода испытания.

10 Точность метода и отклонение

10.1 Точность метода, полученная статистическим исследованием результатов межлабораторных испытаний, приведена в 10.1.1—10.1.3.

10.1.1 Сходимость r

Расхождение результатов последовательных испытаний, полученных одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре в постоянных рабочих условиях на идентичных испытуемых материалах в длительном процессе работы при правильном выполнении метода испытания, может превысить следующие значения только в одном случае из двадцати:

$$r = 0{,}02894\ (X + 0{,}1691),$$

где X — массовая доля серы, %.

10.1.2 Воспроизводимость R

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами испытаний, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном испытуемом материале в длительном процессе работы, может превысить следующие значения только в одном случае из двадцати:

$$R = 0{,}1215\ (X + 0{,}05555),$$

где X — массовая доля серы, %.

10.1.3 Отклонение

Межлабораторное исследование включило восемь эталонных материалов NIST. В таблице 4 приведены сертифицированные значения и отклонения при определении серы.

Таблица 4 — Отклонение

Стандарт NIST	Массовая доля серы, %	Отклонение	Значимость
SRM 1616a	0,0146	0,0009	Нет
SRM 2724a	0,0430	0,0008	»
SRM 1617a	0,173	0,0003	»
SRM 1623c	0,381	—0,0119	Да
SRM 1621e	0,948	—0,0198	Нет
SRM 2717	3,02	0,0072	»

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)

Требования безопасности

А.1 Эксплуатация аппаратуры, используемой в настоящем стандарте, должна осуществляться в соответствии с инструкцией завода-изготовителя.

А.2 Применение радиоактивного источника требует в дополнение к другим требованиям техники безопасности использование обязательного экранирования, что должно выполняться квалифицированным исполнителем с соблюдением всех правил.

А.3 Ниже приведена характеристика наиболее опасного реактива, применяемого в стандарте:

Ди-н-бутилсульфид — воспламеняем и токсичен.

А.4 Настоящий стандарт не предусматривает рассмотрение проблем, связанных с техникой безопасности. За установление соответствующих норм техники безопасности и охраны здоровья и определение приемлемости регламентированных ограничений перед использованием несет ответственность пользователь.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(справочное)

Контроль качества

Б.1 Процедура контроля качества является компетенцией отдельной лаборатории.

Результаты регулярных испытаний образцов контроля качества регистрируются и анализируются посредством контрольных диаграмм [7] или других статистически эквивалентных технических приемов, чтобы установить статус статистического контроля всего процесса испытания.

Б.2 Результаты, выпадающие из контрольных данных, требуют повторного испытания калибровки прибора.

В зависимости от критичности измеряемого качества и показываемой стабильности процесса испытания, когда прибор находится в эксплуатации, частота испытания образца контроля качества составляет от одного раза в день до двух раз в неделю.

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(обязательное)

Перечень нормативных документов, используемых в настоящем стандарте

[1] «Reagent Chemicals, ACS—Specifications», Am. Chem. Soc., Washington, DC
[2] «Analar Standards for Laboratory U.K., Chemicals» BDH Ltd., Poole, Dorset; United States Pharmacopeia, and National Formulary, U.S. Pharmacopeial Convention, 1 nc., (USPC), Rockville, MD
[3] АСТМ Д 3120 Определение следовых количеств серы в светлых жидких нефтяных углеводородах методом окислительной микрокулонометрии[1)]
[4] АСТМ Д 4057 Руководство по ручному отбору проб нефти и нефтепродуктов[1)]
[5] АСТМ Д 4177 Руководство по автоматическому отбору проб нефти и нефтепродуктов[1)]
[6] АСТМ Е 29 Руководство по применению значимых цифр в данных испытаниях для определения соответствия со спецификациями[2)]
[7] АСТМ М 17 Руководство по представлению анализа данных и контрольных диаграмм. Раздел 5, контрольная диаграмма для индивидуального пользования
[8] RR Д 02 1418

[1)] Ежегодный сборник стандартов АСТМ, том 05.02.
[2)] Ежегодный сборник стандартов АСТМ, том 14.02.

МКС 75.080 Б09 ОКСТУ 0209

Ключевые слова: РФА, энергия рассеяния, нефть, нефтепродукты, спектрометрия, сера

Изменение № 1 ГОСТ Р 51947—2002 Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии

Утверждено и введено в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 10.04.2012 № 35-ст

Дата введения 2012—06—01

Пункт 1.1 дополнить абзацем и примечанием:

«Образцы с массовой долей серы более 5,0 % могут быть разбавлены таким образом, чтобы массовая доля серы в разбавленном продукте находилась в диапазоне от 0,0150 % до 5,00 %.

Примечание — При испытании разбавленных образцов значения показателей прецизионности могут быть выше, чем установленные в разделе 10 для неразбавленных образцов».

Пункт 4.3 изложить в новой редакции:

«4.3 Минеральное масло белое с массовой долей серы менее 2 мг/кг».

Пункт 7.2 изложить в новой редакции:

«7.2 Испытуемые образцы с массовой долей серы более 5,0 % разбавляют таким образом, чтобы значение массовой доли серы в разбавленном продукте не превышала верхнее значение диапазона, указанного в 1.1. В качестве разбавителя рекомендуется использовать минеральное белое масло по 4.3».

Раздел 7 дополнить пунктом — 7.3:

«7.3 Измерительную кювету заполняют анализируемым образцом, не допуская наличия воздушных пузырьков. Предпочтительно следует использовать одноразовые измерительные кюветы.

Измерительную кювету закрывают окошечком из полиэфирной или поликарбонатной пленки. Для получения надежных результатов следует натянуть пленку без складок, влияющих на интенсивность пропускаемых рентгеновских лучей.

Следует избегать касания кюветы для образца изнутри, а также части пленки окошечка измерительных кювет или окошечка прибора на пути рентгеновского излучения.

При замене типа или изменении толщины пленки окошечка измерительной кюветы необходимо провести калибровку прибора по 8.2.

Испытуемые образцы анализируют сразу же после заполнения ими кюветы и исчезновения воздушных пузырьков, вызванных перемешиванием».

Приложение В. Исключить позицию [1].

(ИУС № 6 2012 г.)

Изменение № 1 ГОСТ Р 51947—2002 Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии

Утверждено и введено в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 10.04.2012 № 35-ст

Дата введения 2012—06—01

Пункт 1.1 дополнить абзацем и примечанием:

«Образцы с массовой долей серы более 5,0 % могут быть разбавлены таким образом, чтобы массовая доля серы в разбавленном продукте находилась в диапазоне от 0,0150 % до 5,00 %.

Примечание — При испытании разбавленных образцов значения показателей прецизионности могут быть выше, чем установленные в разделе 10 для неразбавленных образцов».

Пункт 4.3 изложить в новой редакции:

«4.3 Минеральное масло белое с массовой долей серы менее 2 мг/кг».

Пункт 7.2 изложить в новой редакции:

«7.2 Испытуемые образцы с массовой долей серы более 5,0 % разбавляют таким образом, чтобы значение массовой доли серы в разбавленном продукте не превышала верхнее значение диапазона, указанного в 1.1. В качестве разбавителя рекомендуется использовать минеральное белое масло по 4.3».

Раздел 7 дополнить пунктом — 7.3:

«7.3 Измерительную кювету заполняют анализируемым образцом, не допуская наличия воздушных пузырьков. Предпочтительно следует использовать одноразовые измерительные кюветы.

Измерительную кювету закрывают окошечком из полиэфирной или поликарбонатной пленки. Для получения надежных результатов следует натянуть пленку без складок, влияющих на интенсивность пропускаемых рентгеновских лучей.

Следует избегать касания кюветы для образца изнутри, а также части пленки окошечка измерительных кювет или окошечка прибора на пути рентгеновского излучения.

При замене типа или изменении толщины пленки окошечка измерительной кюветы необходимо провести калибровку прибора по 8.2.

Испытуемые образцы анализируют сразу же после заполнения ими кюветы и исчезновения воздушных пузырьков, вызванных перемешиванием».

Приложение В. Исключить позицию [1].

(ИУС № 6 2012 г.)

Поправка к ГОСТ Р 51947—2002 Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Пункт 4.3	с содержанием серы не менее 2 мг/кг.	с содержанием серы менее 2 мг/кг.
Пункт 6.1.4. Первый абзац	при подготовке стандартных растворов, содержит воду,	при подготовке стандартных растворов, содержит серу,

(ИУС № 6 2008 г.)

gost.e-ecolog.ru