ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ЕН ИСО 14596— 2008

Нефтепродукты

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ДИСПЕРСИЕЙ ПО ДЛИНЕ ВОЛНЫ

EN ISO 14596:1998
Petroleum products — Determination of sulfur content — Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry
(IDT)

Издание официальное

БЗ 9—2008/303

Москва
Стандартинформ
2009

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы», Открытым Акционерным Обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (ОАО «ВНИИНП») на основе аутентичного перевода стандарта, указанного в пункте 4, который выполнен ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

2 ВНЕСЕН Управлением технического регулирования и стандартизации Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 25 декабря 2008 г. № 680-ст

4 В настоящем стандарте реализованы нормы Закона Российской Федерации «О техническом регулировании».

Настоящий стандарт идентичен региональному стандарту ЕН ИСО 14596:1998 «Нефтепродукты. Определение содержания серы методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии с дисперсией по длине волны» (EN ISO 14596:1998 «Petroleum products — Determination of sulfur content — Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry»).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные стандарты Российской Федерации, сведения о которых приведены в дополнительном приложении А

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2009

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 Аппаратура 2
6 Образцы и отбор проб 3
7 Калибровочные растворы 3
8 Калибровка 4
9 Проведение испытания 5
10 Обработка результатов 5
11 Запись результатов 5
12 Прецизионность 5
13 Протокол испытания 6
Приложение А (справочное) Сведения о соответствии национальных стандартов Российской Федерации ссылочным международным стандартам. 7

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Нефтепродукты

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ДИСПЕРСИЕЙ ПО ДЛИНЕ ВОЛНЫ

Petroleum products. Determination of sulfur content by method of wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Дата введения — 2010—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на жидкие нефтепродукты, присадки к нефтепродуктам, полутвердые и твердые нефтепродукты, которые разжижаются при умеренном нагревании или растворяются в органических растворителях с незначительным или точно известным содержанием серы, и устанавливает метод определения содержания серы в диапазоне от 0,001 % масс. до 2,50 % масс.

Более высокое содержание серы можно определить с помощью соответствующего разбавления. Присутствие других элементов в испытуемом продукте в известных концентрациях не мешает проведению испытания.

Предупреждение — Применение настоящего стандарта связано с использованием опасных веществ, операций и оборудования. В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности. Пользователь настоящего стандарта должен проконсультироваться и установить соответствующие меры техники безопасности и обязательные ограничения до применения настоящего стандарта.

Примечание 1 — В настоящем стандарте термин «% масс.» используется для представления массовой доли.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты[1)]:

ИСО 3170:1988 Жидкости нефтяные. Отбор проб вручную

ИСО 3171:1988 Жидкости нефтяные. Автоматический отбор проб из трубопровода

3 Сущность метода

Испытуемый образец смешивают в определенном массовом соотношении с внутренним стандартом — раствором циркония, помещают в кювету и облучают потоком первичного излучения рентгеновской трубки.

Измеряют скорость счета импульсов от S — K_{α}-флуоресценции серы при длине волны 0,5373 нм, скорость счета импульсов от Zr — $L_{\alpha 1}$-флуоресценции циркония при длине волны 0,6070 нм, скорость счета импульсов фоновой радиации при длине волны 0,545 нм и рассчитывают соотношение результирующих этих скоростей счета импульсов. Содержание серы определяют по калибровочной кривой, построенной для измеряемого диапазона серы по калибровочным стандартным растворам.

[1)] Рекомендуется использовать самое последнее издание стандарта.

Издание официальное

4 Реактивы и материалы

4.1 Белое масло (на основе парафина) высокой степени чистоты с содержанием серы не более 1 мг/кг.

4.2 Соединения серы с известным (с точностью не менее 0,01 % масс.) содержанием серы для приготовления первичных стандартных растворов.

Примечание 2 — В 4.2.1 — 4.2.3 указаны пригодные для приготовления растворов соединения и приведено номинальное содержание серы в них. Если чистота этих соединений не превышает 99 %, определяют природу всех загрязнений и их концентрации с точностью не менее 0,01 % масс.

4.2.1 Дибензотиофен (ДБТ) с номинальным содержанием серы 17,399 % масс.

4.2.2 Дибутилсульфид (ДБС) с номинальным содержанием серы 21,915 % масс.

4.2.3 Тионафтен(бензотиофен) (ТНА) с номинальным содержанием серы 23,890 % масс.

4.3 Сертифицированные эталонные вещества с известным содержанием серы от аккредитованных поставщиков.

4.4 Раствор циркония А

Раствор в белом масле октоата циркония с содержанием циркония в диапазоне от 12 % масс. до 18 % масс. или раствор в белом масле (4.1) другого маслорастворимого соединения циркония с содержанием циркония в том же диапазоне.

4.5 Раствор циркония В

Чтобы получить концентрацию циркония около 1 % масс., растворяют раствор циркония А (4.4) в белом масле (4.1).

5 Аппаратура

5.1 Рентгенофлуоресцентный спектрометр с дисперсией по длине волны.

Применяют любой рентгенофлуоресцентный спектрометр с дисперсией по длине волны при условии, что его характеристики и детали соответствуют указанным в таблице 1. Устанавливают и настраивают спектрометр в соответствии с инструкциями изготовителя.

Таблица 1 — Характеристика применяемого спектрометра

Детали спектрометра	Характеристика
Анод	Родий, скандий или хром
Напряжение[1], кВ	30—50
Ток[1], мА	30—70
Коллиматор	Крупнозернистый
Анализирующий кристалл	Германий, пентаэритрит или графит
Оптический контур	Гелий
Окно кюветы	Пленка из полиэфира или полипропилена толщиной 2—6 мкм, не содержащая серу
Детектор	Газовый проточно-пропорциональный счетчик с анализатором высоты импульса
[1] Могут быть использованы системы малой мощности с подтверждением соответствия требованиям по прецизионности, указанным в 8.3 и разделе 12.	

5.2 Аналитические весы с точностью взвешивания не менее 0,1 мг.

5.3 Гомогенизатор, не вызывающий аэрацию, с высокой скоростью сдвига или нагреваемый магнитный или ультразвуковой смеситель.

5.4 Колбы конической формы с узким горлом вместимостью 50 см^3, изготовленные из боросиликатного стекла, с притертыми пробками. Для исходных растворов используют колбы большей вместимости (7.2).

6 Образцы и отбор проб

6.1 Если нет иных указаний, то образцы отбирают в соответствии с ИСО 3170 и ИСО 3171 или соответствующим национальным стандартом.

6.2 Пробы испытуемого нефтепродукта отбирают от лабораторных образцов после их тщательного перемешивания. Вязкие образцы нагревают до температуры, при которой образец превращается в жидкость, и, при необходимости, гомогенизируют с помощью гомогенизатора (5.3).

Примечание 3 — В настоящем стандарте термин «образец» включает также растворы, приготовленные из присадок, полутвердых и твердых нефтепродуктов, соответственно предварительно нагретых или разбавленных.

7 Калибровочные растворы

7.1 В качестве основы для приготовления исходных растворов серы соответствующего диапазона используют сертифицированные эталонные вещества (4.3) или первичные стандартные растворы, приготовленные из соединений серы (4.2), растворенных в белом масле (4.1).

7.2 Приготовление исходных растворов

Для приготовления исходных растворов с приблизительным содержанием серы 2,5 % масс. и 0,10 % масс., рассчитанным с точностью до 0,001 % масс., определенное количество соединения серы (4.2) или сертифицированного эталонного материала (4.3) взвешивают с точностью до 0,1 мг и растворяют в белом масле (4.1) при комнатной температуре. Тщательно перемешивают раствор гомогенизатором (5.3).

Примечание 4 — Чтобы приготовить исходные растворы, к 100 г белого масла (4.1) следует добавить соединение серы (4.2) приблизительно в следующем количестве:

ДБТ (4.2.1) —16,75 г (2,5 % масс.) и 0,56 г (0,1 % масс.);

ДБС (4.2.2) — 12,85 г (2,5 % масс.) и 0,45 г (0,1 % масс.);

ТНА (4.2.3) — 11,65 г (2,5% масс.) и 0,40 г (0,1% масс.).

Примечание 5 — Рекомендуется перемешивать содержимое колбы смесителем или перемешивающим устройством, покрытыми политетрафторэтиленом или стеклом.

По количеству белого масла и используемого соединения серы рассчитывают точное содержание серы $W_{s.2}$, % масс., с точностью до трех десятичных знаков, по формуле

$$W_{s.2} = \frac{m_c W_{s.1}}{m_c + m_o}, \quad (1)$$

где m_c — масса используемого соединения серы, г;

$W_{s.1}$ — содержание серы в используемом соединении серы, % масс.;

m_o — масса белого масла, г.

7.3 Приготовление стандартных растворов

7.3.1 Стандартные растворы высокого диапазона

Для приготовления стандартных растворов с содержанием серы приблизительно 2,0; 1,5; 1,0; 0,7 и 0,4 % масс. в колбы вместимостью 50 см^3 каждая (5.4) взвешивают с точностью до 0,1 мг соответствующее количество 2,5 % масс. исходного раствора (7.2). Добавляют до 25 г белого масла (4.1), снова взвешивают с точностью до 0,1 мг.

Рассчитывают содержание серы в стандартном растворе $W_{s.3}$ с точностью до 0,001 % масс. по формуле

$$W_{s.3} = \frac{(m_2 - m_1)W_{s.2}}{m_3 - m_1}, \quad (2)$$

где m_2 — масса колбы с исходным раствором, г;

m_1 — масса колбы, г;

$W_{s.2}$ — содержание серы в исходном растворе, % масс.;

m_3 — масса колбы с исходным раствором и белым маслом, г.

7.3.2 Стандартные растворы низкого диапазона

Стандартные растворы готовят, как указано в 7.3.1, используя исходный раствор (7.2) с содержанием серы 0,1 % масс., в результате чего получают стандартные растворы с содержанием серы приблизительно 0,075; 0,050; 0,025; 0,010; 0,005 и 0,001 % масс. Рассчитывают содержание серы с точностью до 0,0001 % масс. по формуле (2), приведенной в 7.3.1.

7.4 Приготовление калибровочных растворов

7.4.1 Калибровочные растворы высокого диапазона

Взвешивают (20,00 ± 0,01)г каждого стандартного раствора (7.3.1) и оба исходных раствора (7.2) в отдельные колбы (5.4) и добавляют (5,00 ± 0,01) г раствора циркония А (4.4). Тщательно перемешивают гомогенизатором (5.3) при комнатной температуре (от 18 °С до 28 °С).

7.4.2 Калибровочные растворы низкого диапазона

Взвешивают в отдельные колбы (5.4) (20,00 ± 0,01) г исходного раствора с низким содержанием серы и каждого стандартного раствора (7.3.2) и добавляют (2,00 ± 0,01) г раствора циркония Б (4.5). Тщательно перемешивают гомогенизатором (5.3) при комнатной температуре (от 18 °С до 28 °С).

7.5 Хранение стандартных растворов

Хранят проверенные стандартные растворы в соответствии с инструкциями сертифицирующей организации и используют в пределах установленного срока.

Стандарты, приготовленные из белого масла и соединения серы, хранят в темных склянках с притертыми пробками в прохладном темном месте.

Примечание 6 — Установлено, что стабильность приготовленных растворов сохраняется в течение 6 месяцев при вышеуказанных условиях хранения.

8 Калибровка

8.1 После установки и проверки спектрометра (5.1) оптический контур тщательно продувают гелием.

8.2 Калибровочная кривая высокого диапазона

Переносят каждый калибровочный раствор (7.4.1) в кювету для образца и последовательно помещают их в спектрометр для выдержки под первичным облучением.

Измеряют скорость счета импульсов I_S и I_{Zr} испускаемого $S — K_\alpha$ (0,5373 нм) и $Zr — L_{\alpha 1}$ (0,6070 нм). Рассчитывают отношение скоростей счета импульсов R по формуле

$$R = \frac{I_S}{I_{Zr}}, \qquad (3)$$

где I_S — скорость счета импульсов S — K_α-флуоресценции серы при длине волны 0,5373 нм;

I_{Zr} — скорость счета импульсов Zr — $L_{\alpha 1}$-флуоресценции циркония при длине волны 0,6070 нм.

Строят калибровочную кривую (примечание 7 к разделу 10), нанося на график отношение скоростей импульсов R в зависимости от массовой концентрации серы в калибровочных растворах от 0,1 % масс. до 2,5 % масс.

8.3 Калибровочная кривая низкого диапазона

Проводят испытание, как указано в 8.2, используя калибровочные растворы низкого диапазона (7.4.2), а также измеряют скорость счета импульсов фонового излучения I_U при длине волны 0,545 нм. Так как флуоресцентное излучение ослабляется окошечком кюветы для образца (таблица 1), то для испытания (9.2) калибровочных растворов и порций нефтепродукта с низким содержанием серы следует использовать тонкую пленку толщиной приблизительно 2 мкм. Установка спектрометра должна быть такой, чтобы в течение всего периода измерения для линии $Zr — L_\alpha$ считывалось не менее 50000 импульсов.

Рассчитывают чистое отношение скоростей счета импульсов R_0 по формуле

$$R_0 = \frac{I_S - I_U}{I_{Zr} - I_U}, \qquad (4)$$

где I_U — скорость счета импульсов фонового излучения при длине волны 0,545 нм.

Строят калибровочную кривую (примечание 7), нанося на график результирующее отношение скоростей счета импульсов R_0 в зависимости от массовой концентрации серы в калибровочных растворах от 0,001 % масс. до 0,1 % масс.

8.4 Контроль калибровки

Регулярно проверяют калибровочные кривые. При этом проверяют не менее двух точек на каждой калибровочной кривой не реже одного раза в 6 месяцев. Если отличие результата проверки от данных калибровочной кривой превышает значение сходимости данного стандарта, то следует построить новую калибровочную кривую.

9 Проведение испытания

9.1 Испытание образцов с содержанием серы от 0,1% масс. до 2,5 % масс.

Взвешивают (20,00 ± 0,01) г анализируемого образца (примечание 3 к 6.2) в колбе (5.4) и добавляют (5,00 ± 0,01) г раствора циркония А (4.4). Тщательно гомогенизируют, нагревая, при необходимости, до температуры не более 80 °С.

После охлаждения анализируемого образца до температуры от 18 °С до 28 °С проводят испытание согласно 8.2 и рассчитывают отношение скоростей счета импульсов R.

9.2 Испытание образцов с содержанием серы от 0,0010 % масс. до 0,1 % масс.

Взвешивают (20,00 ± 0,01) г анализируемого образца (примечание 3 к 6.2) в колбе (5.4) и добавляют (2,00 ± 0,01) г раствора циркония В (4.5). Тщательно гомогенизируют, нагревая, при необходимости, до температуры не более 80 °С. После охлаждения анализируемого образца до температуры от 18 °С до 28 °С проводят испытание по 8.3 и рассчитывают чистое отношение скоростей счета импульсов R_0.

10 Обработка результатов

Определяют массовую концентрацию серы в образце по калибровочным кривым (8.2 или 8.3). Если содержание серы более 2,5 % масс., образец разбавляют белым маслом (4.1) и повторяют процедуру по 9.1.

Примечание 7 — Многие современные приборы включают микропроцессор, который сохраняет калибровочную кривую и обеспечивает снятие цифровых показаний.

11 Запись результатов

Записывают массовую долю серы в образце с точностью до 0,0001 % масс. для содержания серы от 0,001 % масс. до 0,0099 % масс. и с точностью до 0,001 % масс. для содержания серы от 0,010 % масс. до 2,50 % масс.

12 Прецизионность

12.1 Повторяемость

Расхождение между двумя результатами испытания, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянно действующих условиях испытания на идентичном исследуемом материале при обычном и правильном выполнении метода испытания, превышает значения, указанные в таблице 2, только в одном случае из двадцати.

12.2 Воспроизводимость

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами, полученными разными операторами, работающими в различных лабораториях, на идентичном исследуемом материале при нормальном и правильном выполнении метода испытания, превышает значения, указанные в таблице 2, в одном случае из двадцати.

Таблица 2 — Показатели прецизионности

В процентах по массе

Содержание серы	Повторяемость	Воспроизводимость
От 0,0010 до 0,0029 включ.	0,0003	0,0005
От 0,0030 до 0,0049 включ.	0,0006	0,0010
От 0,0050 до 0,0099 включ.	0,0010	0,0020
От 0,010 до 0,029 включ.	0,002	0,005
От 0,030 до 0,049 включ.	0,003	0,005
От 0,050 до 0,099 включ.	0,005	0,010
От 0,10 до 0,99 включ.	0,01	0,20
От 1,00 до 2,50 включ.	0,02	0,04

13 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать:

a) ссылку на настоящий стандарт;
b) тип и идентификацию испытуемого продукта;
c) процедуру отбора проб (раздел 6);
d) результаты испытания (раздел 11);
e) любое отклонение по соглашению или по другим документам от установленной методики;
f) дату испытания.

Приложение А
(справочное)

Сведения о соответствии национальных стандартов Российской Федерации ссылочным международным стандартам

Таблица А.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ИСО 3170:1998	ГОСТ 2517—85 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб ГОСТ Р 52659—2006 Нефть и нефтепродукты. Методы ручного отбора проб
ИСО 3171:1988	ГОСТ 2517—85 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб

УДК 662.6.001.4:006.354 ОКС 75.080 Б19 ОКСТУ 0209

Ключевые слова: нефтепродукты, содержание серы, рентгенофлуоресцентная спектрометрия, дисперсия по длине волны

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *М.С. Кабашова*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 30.04.2009. Подписано в печать 25.05.2009. Формат 60 × 84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 0,80. Тираж 213 экз. Зак. 320.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru ›@gostinfo.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru