МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 34239— 2017

НЕФТЕПРОДУКТЫ

Определение содержания серы методом монохроматической энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

gost.e-ecolog.ru

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 Открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (ОАО «ВНИИ НП») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы»

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 30 августа 2017 г. № 102-П)

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
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт
Украина	UA	Минэкономразвития Украины

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 3 октября 2017 г. № 1305-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 34239—2017 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2019 г.

5 Настоящий стандарт идентичен стандарту ASTM D 7220—12 «Стандартный метод определения серы в автомобильных, бытовых и реактивных топливах методом монохроматической энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии» («Standard test method for sulfur in automotive, heating, and jet fuels by monochromatic energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry», IDT).

Стандарт разработан Подкомитетом ASTM D02.03 «Elemental analysis» (Элементный анализ) Технического комитета ASTM D02 «Petroleum products and lubricants» (Нефтепродукты и смазочные материалы).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного стандарта ASTM для приведения в соответствие с ГОСТ 1.5 (подраздел 3.6).

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

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

7 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Август 2019 г.

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

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

© Стандартинформ, оформление, 2017, 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 Термины и определения . . . 2
4 Сущность метода . . . 2
5 Назначение и применение . . . 2
6 Факторы, мешающие определению . . . 3
7 Аппаратура . . . 3
8 Реактивы и материалы . . . 3
9 Отбор проб, подготовка образца и испытательный блок . . . 5
10 Подготовка аппарата . . . 5
11 Калибровка и стандартизация . . . 5
12 Проведение испытаний . . . 7
13 Вычисления или интерпретация результатов . . . 8
14 Протокол испытаний . . . 8
15 Прецизионность и смещение . . . 8
Приложение Х1 (справочное) Информация по контролю качества . . . 10
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных стандартов межгосударственным стандартам . . . 11

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

НЕФТЕПРОДУКТЫ

Определение содержания серы методом монохроматической энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии

Petroleum products. Determination of sulfur content by the method of monochromatic energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Дата введения — 2019—07—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает определение общего содержания серы в диапазоне от 3 до 942 мг/кг в автомобильном бензине, топливах № 2, реактивном топливе методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии (EDXRF).

1.1.1 Суммарный предел количественного определения по настоящему методу, полученный путем статистического анализа результатов межлабораторных исследований, составляет 3 мг/кг серы.

1.1.2 Настоящий метод применим к бензину, бензину риформинга, обогащенному кислородом (RFG), дизельному топливу, смесям дизельного топлива/биодизельного топлива, содержащим до 20 % об. биодизельного топлива, керосину, реактивному топливу, смесям реактивного топлива/биодизельного топлива, содержащим до 5 % об. биодизельного топлива и бытовому жидкому топливу № 2.

1.2 Основным условием для настоящего метода является согласованность матрицы стандарта и испытуемого образца. Несоответствие матрицы может быть обусловлено несовпадением соотношения C/H испытуемых образцов и стандартов или присутствием гетероатомов.

1.3 Значения, установленные в единицах СИ, считают стандартными. В настоящий стандарт не включены другие единицы измерений.

1.4 В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности, связанных с его использованием. Пользователь стандарта несет ответственность за обеспечение соответствующих мер безопасности и охраны здоровья и определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием.

2 Нормативные ссылки

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

ASTM D 4057, Practice for manual sampling of petroleum and petroleum products (Практика ручного отбора проб нефти и нефтепродуктов)

ASTM D 4177, Practice for automatic sampling of petroleum and petroleum products (Практика автоматического отбора проб нефти и нефтепродуктов)

ASTM D 6299, Practice for applying statistical quality assurance and control charting techniques to evaluate analytical measurement system performance (Практика применения статистических методов обеспечения качества и контрольных карт для оценки рабочих характеристик аналитической измерительной системы)

ASTM D 6300, Practice for determination of precision and bias data for use in test methods for petroleum products and lubricants (Практика определения прецизионности и смещения в методах испытаний нефтепродуктов и смазочных материалов)

[1)] Уточнить ссылки на стандарты ASTM можно на сайте ASTM: www.astm.org или в службе поддержки клиентов ASTM: gost.e-ecolog.ru формационном томе ежегодного сборника стандартов (Annual Book of ASTM Standards) следует обращаться к своду стандартов ежегодного сборника стандартов на странице сайта.

ASTM E 29, Practice for using significant digits in test data to determine conformance with specifications (Практика использования значащих цифр в результатах испытаний для определения соответствия спецификациям)

3 Термины и определения

3.1 В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1.1 **монохроматическое рентгеновское излучение** (monochromatic X-radiation): Падающий на образец рентгеновский луч, имеющий выбранную фотонную энергию с узким энергетическим диапазоном ± 5 % относительно выбранной энергии.

3.1.1.1 **Пояснение** — Монохроматическое рентгеновское излучение в контрольно-измерительной аппаратуре EDXRF можно получить при использовании оптической системы Брэгга (при угле è = 45° ± 5° в области низких энергий). Оптическая система Брэгга (монохроматоры) создает очень интенсивное моноэнергетическое излучение. Комбинацию выбранной рентгеновской трубки (обычно с палладиевым или серебряным анодом) с оптикой Брэгга с высокоориентированным пиролитическим графитом (HOPG) можно использовать для получения монохроматического излучения от характеристического излучения материала анода рентгеновской трубки. Использование такого излучения для возбуждения образца обеспечивает повышенную чувствительность определения серы в нефтепродуктах.

3.2 Сокращения

3.2.1 *DBS* — фактическая масса ди-*н*-бутилсульфида, г.
3.2.2 Kcps — килоимпульсов в секунду.
3.2.3 EDXRF — энергодисперсионная рентгеновская спектрометрия.
3.2.4 PTFE — политетрафторэтилен.
3.2.5 *SDBS* — массовый процент серы в ди-*н*-бутилсульфиде, обычно 21,91 %.
3.2.6 *SStd* — содержание серы в калибровочном стандарте, мг/кг.
3.2.7 *SStock* — содержание серы в исходном стандарте, мг/кг.
3.2.8 *STK* — фактическая масса исходного стандарта, г.

4 Сущность метода

4.1 Образец помещают в пучок лучей монохроматического рентгеновского излучения и измеряют площадь пика Kα линии серы при 2,307 кэВ. Спектр фона, измеренный для белого масла, не содержащего серы, или для холостой пробы с согласованной матрицей (см. 8.4), соотносят (приводят в соответствие) с измеренным спектром с использованием областей коррекции, следуя инструкциям изготовителя прибора, и затем вычитают из измеренного спектра. Затем результирующую чистую скорость счета импульсов сравнивают с предварительно подготовленной калибровочной кривой или формулой для получения концентрации серы, мг/кг. (**Предупреждение** — Воздействие повышенного уровня рентгеновского излучения вредит здоровью. Оператор должен принять соответствующие меры для предотвращения воздействия на любую часть тела не только первичного рентгеновского излучения, но также вторичного или рассеянного излучения. Работа рентгеновского спектрометра должна соответствовать правилам, регулирующим использование ионизирующего излучения.)

5 Назначение и применение

5.1 Настоящий метод обеспечивает измерение общего содержания серы в автомобильных, отопительных и реактивных топливах с минимальной подготовкой пробы. Время анализа образца составляет от 180 до 360 с.

5.2 Качество автомобильного, отопительного № 2 и реактивного топлив может зависеть от количества содержащейся серы. Данные о концентрации серы необходимы для процессов переработки. Кроме того, федеральными, государственными и местными органами установлены нормы, ограничивающие содержание серы в топливе.

5.3 Настоящий метод применяют для испытания нефтепродуктов, матрицы которых значительно отличаются от матриц калибровочных образцов, используемых в настоящем методе, однако при интерпретации результатов следует быть осмотрительным и следовать рекомендациям раздела 6.

6 Факторы, мешающие определению

6.1 Значительное отличие элементного состава (за исключением серы) испытуемых образцов от состава стандартных образцов может приводить к погрешностям при определении серы. Например, отличия в соотношении углерода к водороду испытуемого образца и калибровочных стандартов приводят к погрешностям при определении.

6.2 Например, топлива М-85 и М-100 содержат 85 % и 100 % метанола соответственно. Высокое содержание в них кислорода приводит к значительному поглощению Kα излучения серы. Однако такие топлива могут быть проанализированы по настоящему методу при условии, что для получения результатов (при калибровке с использованием белого масла) применяют поправочные коэффициенты или используют калибровочные стандарты, подготовленные на основе той же матрицы, что и матрица испытуемого образца.

6.3 Как правило, нефтепродукты, состав которых отличается от состава калибровочных образцов, приведенных в разделе 11, можно проанализировать с использованием стандартов, приготовленных из базовых материалов, которые имеют одинаковый или подобный состав. Например, бензин можно имитировать путем смешивания изооктана и толуола в соотношении, примерно соответствующем предполагаемому содержанию ароматических соединений в анализируемых образцах. Стандарты, приготовленные из такого имитированного бензина, могут давать более точные результаты по сравнению с результатами, полученными для стандартов с использованием белого масла.

7 Аппаратура

7.1 Анализатор монохроматический рентгенофлуоресцентный

Можно использовать монохроматический энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр, включающий следующие обязательные компоненты:

7.1.1 Источник рентгеновского излучения — рентгеновская трубка с торцевым окном, серебряным или палладиевым анодом в сочетании с рентгеновской оптикой Брэгга с высокоориентированным пиролитическим графитом (HOPG) для монохроматизации. Монохроматор должен генерировать монохроматическое рентгеновское излучение серебра или палладия. Можно использовать другие материалы для анода и другие монохроматоры, однако в таких случаях установленные прецизионность и смещение не применяют.

7.1.2 Кювета для образца, оснащенная окошком с заменяемой, проницаемой для рентгеновского излучения пленкой, обеспечивающая высоту загрузки образца не менее 4 мм.

7.1.3 Детектор рентгеновский с разрешением, не превышающим 175 эВ при 5,9 Kcps (10 000 cps). Установлено, что подходящей для использования является кремниевая дрейфовая камера. Использование системы детектирования с таким минимальным спектральным разрешением позволяет устранить потенциальное влияние на определение серы помех от хлора при загрязнении солью или хлора из других источников (например, переработанных растительных масел).

7.1.4 Продувка гелием. Система должна обеспечивать продувку оптического пути гелием (8.6). Альтернативно в оптическом пути создают вакуум на уровне ≤ 4,0 кПа (≤ 30,4 торр).

7.1.5 Оборудование электронное для формирования сигнала и обработки данных, включающее функции подсчета интенсивности рентгеновского излучения, обработки спектра путем вычитания фона и обратной развертки, вычисления поправок на перекрытие и преобразования интенсивности рентгеновского излучения серы в мг/кг концентрации серы.

8 Реактивы и материалы

8.1 Чистота реактивов[2)]

Для испытаний используют реактивы квалификации х. ч. Если нет других указаний, то все реактивы должны соответствовать требованиям спецификаций Комитета по аналитическим реактивам

[2)] «Спецификации на реактивы химических веществ Американского химического общества», Американское химическое общество, Washington, DC. Необходимые данные по испытанию реактивов, не включенных в спецификации Американского химического общества, можно получить в ежегодном сборнике стандартов по лабораторным химическим реактивам, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K. и в Фармакопее Соединенных Штатов, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

Американского химического общества. Можно использовать реактивы другой квалификации, если предварительно установлено, что реактив имеет достаточно высокую чистоту и его применение не снижает точность определения.

8.2 Ди-*н*-бутилсульфид — стандартный образец высокой чистоты с сертификатом анализа содержания серы. При вычислении точных концентраций калибровочных стандартов используют сертифицированное значение содержания серы (см. 11.1). (**Предупреждение** — Ди-*н*-бутилсульфид является легковоспламеняющимся и токсичным.)

Примечание 1 — Важно знать концентрацию серы в ди-*н*-бутилсульфиде, а не его чистоту, поскольку примесями в нем могут быть другие серосодержащие соединения.

8.3 Мониторы коррекции дрейфа

Установлено, что в качестве мониторов коррекции дрейфа можно использовать несколько разных материалов. Примерами серосодержащих материалов, которые можно использовать, являются возобновляемые жидкие нефтепродукты или диски из сплавленного стекла. Скорость счета импульсов монитора коррекции дрейфа в сочетании со временем счета импульсов должна быть достаточной для получения относительной погрешности счета импульсов менее 1 %. Скорость счета для монитора коррекции дрейфа определяют в процессе калибровки (см. 11.4) и еще раз в процессе анализа (см. 12.1). Эти скорости счета импульсов используют для вычисления коэффициента коррекции дрейфа (см. 13.1).

8.3.1 Обычно коррекция дрейфа выполняется автоматически программным обеспечением, но вычисления можно легко выполнить вручную. Для высокостабильных рентгеновских приборов значение коэффициента коррекции дрейфа практически не отличается от единицы.

8.4 Белое масло (легкое парафиновое масло) или холостая проба с согласованной матрицей и сертифицированным содержанием серы не более 0,2 мг/кг. Если анализируют только одну матрицу (например, дизельного топлива), то точность результатов анализа можно повысить путем использования растворителя с согласованной матрицей. В этих случаях растворитель с согласованной матрицей должен иметь примерно одинаковое соотношение C/H и содержание кислорода с анализируемым веществом.

8.5 Пленка прозрачная для рентгеновских лучей

Можно использовать любую пленку толщиной от 2 до 6 мкм, устойчивую к воздействию образца, не содержащую серы, достаточно проницаемую для рентгеновского излучения. Можно использовать пленки из полиэфиров, полипропилена, поликарбоната и полиимида. Обычно используют пленку из поликарбоната толщиной от 5 до 6 мкм. Однако образцы с высоким содержанием ароматических соединений могут растворять полиэфирные и поликарбонатные пленки. Для предотвращения смещения результатов анализа стандартные образцы и холостые пробы измеряют с использованием пленки из одной партии.

8.6 Гелий с чистотой не менее 99,9 %.

8.7 Кюветы для образца, устойчивые к химическому воздействию испытуемого образца и соответствующие геометрическим требованиям спектрометра. Рекомендуется использовать одноразовые кюветы.

8.8 Образцы для проверки калибровки

Порции одного или нескольких жидких нефтепродуктов или стандарты с известной концентрацией серы, которые не используются для построения калибровочной кривой. Образцы для проверки калибровки используют для определения точности начальной калибровки (см. 11.5).

8.9 Образцы контроля качества

Стабильные нефтепродукты или образцы продукта, являющиеся представительными для анализируемых образцов, регулярно анализируемые для подтверждения того, что система находится под статистическим контролем.

Примечание 2 — Рекомендуется проверять систему контроля качества путем использования образцов QC и контрольных карт. Установлено, что процедуры контроля качества относятся к сфере деятельности индивидуальной лаборатории. Соответствующие образцы контроля качества можно приготовить смешением хранящихся типичных образцов.

9 Отбор проб, подготовка образца и испытательный блок

9.1 Пробы отбирают по ASTM D 4057 и ASTM D 4177.

9.2 При использовании многоразовых кювет для образца их очищают и сушат перед каждым применением. Одноразовые кюветы для образца повторно не используют. Для каждого образца используют новую пленку, прозрачную для рентгеновских лучей. Не прикасаются к внутренней поверхности кюветы для образца, пленке на окне кюветы или окну прибора, через которые проходит рентгеновское излучение. Следы жировых отложений на отпечатках пальцев при определении низких уровней серы могут повлиять на показание прибора. Складки на пленке также влияют на интенсивность пропускаемых рентгеновских лучей. Поэтому для получения достоверных результатов пленка должна быть натянутой и чистой. При обращении с пленкой не прикасаются к центральной части (которая фактически образует оптическое окно), поскольку это может привести к загрязнению потом, смазкой или нефтехимическим продуктом. Также удаляют в отходы пленку, которая подвергалась воздействию атмосферы в течение длительного времени (например, находящуюся снаружи распределительной коробки для пленки). При открытии нового рулона пленки не используют первый метр, поскольку некоторые пленки упаковывают в пластиковые пакеты, которые содержат серу. При изменении типа пленки для окошка или ее толщины может потребоваться повторная калибровка анализатора. После заполнения кюветы образцом в крышке кюветы делают небольшое отверстие для вентиляции образца. Помещают образец в кювету с использованием методов, соответствующих надлежащей практике для конкретного используемого прибора. Хотя излучение серы проникает в образец только на небольшую глубину, рассеяние от кюветы и самого образца может изменяться. Персонал лаборатории должен обеспечить заполнение кюветы для образца на минимальную глубину, выше которой дополнительное количество образца не оказывает значительного влияния на скорость счета. Обычно кювету для образца заполняют не менее чем на три четверти вместимости кюветы.

9.3 При подготовке нескольких образцов для анализа или при использовании автосамплера следует учитывать химическую активность образца, летучесть и уровень серы, подлежащей определению. Например, летучие образцы, такие как бензин или образцы с низким содержанием серы (менее 50 мг/кг), анализируют сразу после закрывания кюветы с образцом (см. 9.2). Следуют рекомендациям по использованию методов, совместимых с надлежащей практикой, для диапазона концентрации серы, типа матрицы образца, кюветы для образца, пленки для окошка и применяемой аппаратуры (см. 8.5, 8.7, 9.2, 9.4 и 9.5).

9.4 Если прибор оборудован сменным дополнительным/защитным окошком, то его необходимо заменять при анализе каждого нового образца для предотвращения перекрестного загрязнения. При замене окошка следуют мерам предосторожности, приведенным в 9.2.

9.5 При определении низких концентраций серы на показания прибора могут влиять примеси или неоднородности толщины полиэфирных пленок, изменяющиеся от партии к партии. Поэтому перед использованием каждого нового рулона или партии пленки необходимо выполнять проверку калибровки.

9.6 При подключении нового баллона с гелием всегда выполняют холостое определение для того, чтобы обеспечить продувку линии гелием для удаления воздуха.

10 Подготовка аппарата

10.1 Устанавливают аппарат в соответствии с инструкциями изготовителя. По возможности прибор должен оставаться подключенным к источнику питания для поддержания оптимальной стабильности.

11 Калибровка и стандартизация

11.1 Приготовление калибровочных стандартов

11.1.1 Приготовление исходного калибровочного стандарта

Аккуратно взвешивают в подходящем контейнере с узким горлом номинальное количество белого масла или согласованной матрицы холостого раствора с точностью до 0,1 мг, а затем в него точно взвешивают номинальное количество исходного стандартного образца (см. таблицу 1). Тщательно перемешивают содержимое (рекомендуется использовать мешалку с политетрафторэтиленовым покрытием)

при температуре окружающей среды. Вычисляют концентрацию серы в исходном стандарте *SStock* с точностью до 0,1 мг/кг по формуле

$$SStock = [DBS \cdot SDBS/(DBS + Blank)] \cdot 1000, \quad (1)$$

где *DBS* — фактическая масса ди-*н*-бутилсульфида, г;
SDBS — массовый процент серы в ди-*н*-бутилсульфиде, обычно 21,91 %;
Blank — фактическая масса белого масла или согласованной матрицы холостой пробы, г.

Таблица 1 — Номинальный состав исходного стандарта

Содержание серы, мг/кг	Масса белого масла или идентичной матрицы холостой пробы, г	Масса ди-*н*-бутилсульфида, г
2498	197,72	2,28

11.1.2 Приготовление калибровочного стандарта

Аккуратно взвешивают в подходящем контейнере с узким горлом номинальное количество белого масла или согласованной матрицы холостого раствора с точностью до 0,1 мг, затем в него точно взвешивают номинальное количество исходного стандарта (см. таблицу 2). Тщательно перемешивают (рекомендуется использовать мешалку с политетрафторэтиленовым покрытием) при температуре окружающей среды. Вычисляют концентрацию серы в каждом калибровочном стандарте *SStd* с точностью до 0,1 мг/кг по формуле

$$SStd = STK \cdot SStock/(STK + Blank), \quad (2)$$

где *SStd* — концентрация серы в калибровочном стандарте, мг/кг;
STK — фактическая масса исходного стандарта, г.

Таблица 2 — Номинальные калибровочные стандарты

Диапазон низкого содержания серы, мг/кг	Масса белого масла или согласованной матрицы холостой пробы, г	Масса исходного стандарта, г	Диапазон высокого содержания серы, мг/кг	Масса белого масла или согласованной матрицы холостой пробы, г	Масса исходного стандарта, г
0	100,0	0,0	50	98,0	2,0
5	99,8	0,2	100	96,0	4,0
10	99,6	0,4	250	90,0	10,0
25	99,8	1,2	500	80,0	20,0
50	98,0	2,0	750	70,0	30,0
—	—	—	1000	60,0	40,0

Примечание 3 — Можно использовать имеющиеся в продаже стандарты при условии, что в них точно известна концентрация серы и примерно соответствует номинальным концентрациям, приведенным в таблице 2.

Примечание 4 — При необходимости можно проанализировать дополнительные стандарты с концентрациями серы между значениями, приведенными в таблице 2.

11.1.3 Хранение стандартов и образцов QC

Хранят все стандарты и образцы QC в стеклянных бутылках в прохладном, защищенном от света месте. Бутылки должны быть изготовлены из темного стекла или обернуты в непрозрачный материал и закрыты стеклянными пробками, винтовыми крышками с инертным пластиковым покрытием или герметично упакованы. При появлении осадка или изменении концентрации серы образец утилизируют.

11.2 Данные для калибровочной кривой определяют путем тщательного измерения чистой интенсивности излучения, испускаемого серой, для каждого стандарта по процедуре, приведенной в разделах 11 и 12.

11.3 Калибровочная модель

Строят калибровочную модель следующим образом:

11.3.1 С использованием программного обеспечения и алгоритмов, поставляемых изготовителем прибора;

11.3.2 Подставляя данные в формулу

$$S = aR + b, \quad (3)$$

где S — концентрация серы, мг/кг;

a — угол наклона кривой;

R — чистая интенсивность излучения серы;

b — точка пересечения.

11.4 При использовании мониторов коррекции дрейфа определяют интенсивность излучения монитора коррекции дрейфа в процессе калибровки. Определенное значение соответствует скорости счета A в 13.1.

11.5 Сразу после завершения калибровки определяют концентрацию серы в одном или нескольких образцах для проверки калибровки (см. 8.8). Измеренное значение должно быть в диапазоне аттестованного значения концентрации ± повторяемость метода по настоящему стандарту. В противном случае калибровку или калибровочные стандарты считают сомнительными, принимают корректирующие меры и повторно выполняют калибровку. При оценке калибровки следует учитывать степень несоответствия матрицы испытуемых образцов и стандартов. Отрицательное значение точки пересечения b калибровочной кривой по 11.3.2 указывает на значительную концентрацию серы в холостой пробе.

12 Проведение испытаний

12.1 Перед анализом испытуемых образцов анализируют монитор(ы) коррекции дрейфа и определяют скорость счета импульсов на том же самом материале, который использовали для калибровки. Определенное значение представляет собой скорость счета B (см. 13.1).

12.2 Помещают образец в кювету с использованием методов, совместимых с надлежащей практикой для используемого прибора. Несмотря на то что излучение серы проникает в образец только на небольшую глубину, рассеяние от кюветы и самого образца может изменяться. Персонал лаборатории должен обеспечить заполнение кюветы образцом на минимальную глубину, выше которой дополнительное количество образца не оказывает значительного влияния на скорость счета. Обычно кювету заполняют образцом не менее чем на три четверти вместимости кюветы. В крышке кюветы для образца делают небольшое отверстие для вентиляции.

12.3 Помещают кювету с образцом в прибор и выполняют измерения в соответствии с инструкциями изготовителя прибора.

12.4 Определяют площадь пика $K\alpha$ излучения серы при 2,307 кэВ. Фактическую скорость счета вычисляют путем вычитания фона. Спектр фона, измеренный для белого масла, не содержащего серу, или для согласованной матрицы холостой пробы (см. 8.4), сравнивают с измеренным спектром с использованием областей коррекции, следуя инструкциям изготовителя прибора, и затем вычитают из измеренного спектра.

Примечание 5 — При использовании рентгеновской трубки с палладиевым анодом установлено, что соответствующими областями коррекции фона являются 2,86—2,92 кэВ и 2,95—3,04 кэВ.

12.5 Определяют скорректированную скорость счета и вычисляют концентрацию серы в образце по разделу 13.

Примечание 6 — Рекомендуется готовить и анализировать каждый образец отдельно. Не следует оставлять испытуемый образец в приборе после завершения процесса измерения. Если спектрометр оборудован автосамплером, то используют только одну позицию автосамплера. Это минимизирует риск утечки и/или деформации кюветы для образца.

13 Вычисления или интерпретация результатов

13.1 При использовании монитора коррекции дрейфа, приведенного в 8.3, ежедневно вычисляют поправочный коэффициент изменения чувствительности прибора F по формуле

$$F = \frac{A}{B}, \quad (4)$$

где A — скорость счета монитора коррекции дрейфа, определенная при калибровке (см. 11.4);

B — скорость счета монитора коррекции дрейфа, определенная при анализе (см. 12.1).

13.2 Чистую скорость счета получают обратной сверткой (деконволюцией) спектра линии $K\alpha$ серы после вычитания фонового спектра.

13.2.1 Использовать коэффициент F для корректировки скорости счета серы необязательно.

13.3 Вычисляют содержание серы в образце, подставляя скорректированную чистую скорость счета в выбранную калибровочную модель по разделу 11. Во многих случаях поставщик прибора предоставляет программное обеспечение или требуемые вычисления.

14 Протокол испытаний

14.1 Для всех проанализированных образцов записывают результат, вычисленный по 13.3. Результат записывают как общее содержание серы, мг/кг, округляя до двух значащих цифр для результатов до 10 мг/кг, и до трех значащих цифр для результатов более или равных 10 мг/кг в соответствии с ASTM E 29. Указывают, что результаты получены по настоящему методу.

15 Прецизионность и смещение

15.1 Прецизионность и смещение настоящего метода установлены статистическим исследованием результатов межлабораторных исследований[3), 4)] в соответствии с ASTM D 6300. Для определения смещения настоящего метода в качестве испытуемых образцов было представлено по одному аттестованному образцу дизельного топлива NIST 27705[5)], образцу бензина NIST 2299 и образцу керосина NIST 1616b.

Примечание 7 — Прецизионность установлена путем обработки набора данных межлабораторных исследований ILS в качестве статистической выборки из одной совокупности, поскольку анализ показал отсутствие статистически значимых расхождений (при 95%-ном уровне доверительной вероятности) между прецизионностью и средними значениями подгрупп бензина, дизельного топлива и керосина.

Примечание 8 — Прецизионность летучих и реакционноспособных веществ может не соответствовать установленной прецизионности метода, поскольку до и в процессе анализа по настоящему стандарту возможны селективные потери легких веществ. Другой возможной причиной может быть поглощение серы образцом из уплотнения окна, приводящее к повышенным значениям серы.

15.2 Прецизионность

15.2.1 Повторяемость

Расхождение результатов последовательных испытаний, полученных одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянных рабочих условиях на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении настоящего метода, может превышать приведенное ниже значение только в одном случае из 20 (см. таблицу 3)

$$0{,}6430 \cdot X^{0{,}504} \text{ мг/кг}, \quad (5)$$

где X — среднее значение содержания серы двух результатов от 3 до 942 мг/кг.

---

3) Подтверждающие данные (оригинал ILS 2006 г.) находятся в ASTM International Headquarters и могут быть получены при запросе исследовательского отчета RR:D02-1592.

4) Подтверждающие данные (ILS при одной длине волны 2012 г.) находятся в ASTM International Headquarters и могут быть получены при запросе исследовательского отчета RR:D02-1736.

5) Можно приобрести в National Institute of Standards and Technology (NIST), 100 Bureau Dr., Stop 1070, Gaithersburg, MD 20899-1070, http://www.nist.gov.

Таблица 3 — Примеры повторяемости для образцов всех типов

Содержание серы, мг/кг	Повторяемость, мг/кг
3	1,1
5	1,4
10	2,1
25	3,3
50	4,6
100	6,5
250	10,4
500	14,7
942	20,3

15.2.2 Воспроизводимость

Расхождение результатов двух единичных и независимых испытаний, полученных разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении настоящего метода, может превышать приведенное ниже значение только в одном случае из 20 (см. таблицу 4)

$$1{,}1121 \cdot X^{0{,}504} \text{ мг/кг}, \quad (6)$$

где X — среднее значение содержания серы двух результатов от 3 до 942 мг/кг.

Таблица 4 — Примеры воспроизводимости для образцов всех типов

Содержание серы, мг/кг	Воспроизводимость, мг/кг
3	1,9
5	2,5
10	3,5
25	5,6
50	8,0
100	11,3
250	18,0
500	25,5
942	35,1

15.3 Смещение

В качестве обезличенных испытуемых образцов было представлено по одному аттестованному образцу дизельного топлива NIST 2770, бензина NIST 2299 и керосина NIST 1616b. Наблюдаемые расхождения результатов между определенными среднеарифметическими значениями в межлабораторных исследованиях (ILS) и принятыми аттестованными значениями (ARV) стандартных образцов NIST не были статистически значимыми при доверительной вероятности 95 % (см. таблицу 5).

Таблица 5 — Сравнение результатов межлабораторных исследований ASTM (RR) (ASTM ILS) образцов NIST с аттестованным значением в них содержания серы

Обозначение стандартного образца (SRM) NIST	Аттестованное содержание серы в образце NIST, мг/кг	Матрица образца	Среднеарифметическое значение измеренного содержания серы, мг/кг (ASTM ILS)	Наблюдаемое расхождение содержания серы, мг/кг	Статистическая значимость расхождения содержания серы (доверительная вероятность 95 %)
NIST 2770	41,57 (± 0,39)	Дизельное топливо	41,8	0,2	Нет
NIST 2299	13,6 (± 1,5)	Бензин	12,5	Минус 1,1	Нет
NIST 1616b	8,4 (± 0,12)	Керосин	8,9	0,5	Нет

Приложение Х1
(справочное)

Информация по контролю качества

Х 1.1 Рабочие характеристики прибора или процедуры испытаний должны подтверждаться при анализе образцов контроля качества (QC).

Х1.1.1 В рамках процедуры анализа QC белое минеральное масло, используемое для приготовления калибровочных стандартов, следует анализировать, чтобы подтвердить, что значение прибора для холостой пробы не изменилось с момента начала калибровки.

Х1.2 Перед обычным использованием настоящего метода пользователь должен определить среднеарифметическое значение и контрольные пределы образцов QC. См. ASTM D 6299 и MNL 7[6)].

Х1.3 Результаты анализа QC регистрируют и постоянно отслеживают с помощью контрольных карт или других статистически эквивалентных методов для определения статуса статистического контроля всего процесса испытания (см. ASTM D6299 и MNL 7).

Х1.4 Частота контрольных проверок зависит от критичности измеряемых характеристик, подтвержденной стабильности процесса испытания и требований заказчика. Обычно образец QC следует анализировать каждый день при испытании рутинных образцов. Если регулярно анализируют большое количество образцов, то частоту анализа QC следует увеличить. Однако если подтверждено, что испытание находится под статистическим контролем, то частоту проверок анализа QC можно уменьшить. Прецизионность испытаний образца QC следует периодически проверять на соответствие прецизионности настоящего метода для обеспечения качества данных (см. ASTM D6299 и MNL 7).

Х1.5 Рекомендуется, чтобы по возможности тип образца QC, который регулярно анализируют, был представительным для анализируемого материала. Достаточный запас материала образца QC, однородного и стабильного в предполагаемых условиях хранения, должен быть доступен в течение предполагаемого периода использования.

[6)] MNL 7, Руководство по представлению данных анализа контрольных карт, 6-е издание, ASTM International, W. Conshohocken, PA.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных стандартов межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного стандарта ASTM	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта
ASTM D 4057	NEQ	ГОСТ 31873—2012 «Нефть и нефтепродукты. Методы ручного отбора проб»
ASTM D 4177	—	*
ASTM D 6299	—	*
ASTM D 6300	—	*
ASTM E 29	—	*

* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. До его принятия рекомендуется использовать перевод на русский язык данного стандарта ASTM.

Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов:
- NEQ — неэквивалентный стандарт.

УДК 665.771:006.354 МКС 75.160.20

Ключевые слова: нефтепродукты, определение содержания серы, метод монохроматической энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии

Редактор *О.В. Рябиничева*
Технические редакторы *В.Н. Прусакова, И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.Р. Ароян*
Компьютерная верстка *С.В. Сухарева*

Сдано в набор 20.08.2019. Подписано в печать 27.09.2019. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,20.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
gost.e-ecolog.ru stinfo.ru

gost.e-ecolog.ru