МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 33194— 2014

НЕФТЬ И НЕФТЕПРОДУКТЫ

Определение содержания серы методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии с волновой дисперсией

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2015

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены в ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Научно-производственным республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС) на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Государственным комитетом по стандартизации Республики Беларусь

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 22 декабря 2014 г. № 73-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
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
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. № 891-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 33194—2014 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2019 г.

5 Настоящий стандарт идентичен стандарту ASTM D2622—10 «Стандартный метод определения серы в нефтепродуктах рентгенофлуоресцентной спектрометрией с дисперсией по длине волны» («Standard test method for sulfur in petroleum products by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry», IDT).

Стандарт разработан Техническим комитетом по стандартизации ASTM D02 «Нефтепродукты и смазочные материалы», ответственность за него несет Подкомитет D02.03 «Элементный анализ».

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 ASTM соответствующие им межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном 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 (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, оформление, 2018

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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

НЕФТЬ И НЕФТЕПРОДУКТЫ

Определение содержания серы методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии с волновой дисперсией

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

Дата введения — 2019—01—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания общей серы в нефти и нефтепродуктах, которые являются однофазными и жидкими при стандартных условиях окружающей среды, или разжижаются при умеренном нагревании, или растворяются в углеводородных растворителях. К указанным продуктам относятся дизельное топливо, топливо для реактивных двигателей, керосин, другие дистиллятные топлива, нафта, остаточное топливо, смазочные базовые масла, гидравлические масла, нефть, неэтилированный бензин, газойль и дизельное биотопливо.

1.2 Диапазон определения настоящего метода составляет от 3 мг/кг [значение обобщенного (нижнего) предела количественного определения (PLOQ) содержания общей серы, рассчитанное в соответствии с ASTM D6259] до 4,6 % по массе (наивысшее из значений содержания общей серы в пробах, использовавшихся при проведении сличительных испытаний).

Примечание 1 — Измерительное оборудование, применяемое в данном методе, может обладать различной чувствительностью. Возможность применения данного метода при концентрации серы менее 3 мг/кг должна определяться в индивидуальном порядке для волнодисперсионных рентгенофлуоресцентных приборов (WDXRF), позволяющих измерять более низкие значения, однако прецизионность настоящего метода при этом неприменима.

1.2.1 Значения предела количественного определения (LOQ) и прецизионность метода для измерительного оборудования конкретной лаборатории зависят от мощности источника питания прибора (низкая или высокая мощность), типа пробы и установленного в лаборатории порядка проведения работ при испытании по данному методу.

1.3 Пробы с содержанием серы более 4,6 % по массе следует разбавить для доведения содержания серы в разбавленном продукте до значения, охватываемого областью применения настоящего метода испытания. Разбавленные пробы могут характеризоваться худшими показателями прецизионности, чем указанные в разделе 14 для неразбавленных проб.

1.4 В случае летучих продуктов (например, крекинг-бензинов с высоким давлением насыщенных паров или легких углеводородов) результаты определения могут не соответствовать установленной прецизионности из-за частичной потери некоторых легких углеводородов при проведении испытания.

1.5 Основное требование настоящего метода заключается в том, что матрицы стандартных образцов и испытуемых проб должны быть как можно более близкими другу к другу или должны применяться поправки для учета различий в матрицах (см. 12.2). Несоответствие матриц калибровочного раствора и испытуемой пробы может быть обусловлено различным соотношением C/H в пробах и калибровочных растворах или присутствием других мешающих гетероатомов или элементов (таблица 1).

Издание официальное

Таблица 1 — Концентрации мешающих элементов (веществ)

Элемент (вещество)	Допускаемая массовая доля, %
Фосфор	0,3
Цинк	0,6
Барий	0,8
Свинец	0,9
Кальций	1
Хлор	3
Кислород	2,8
Метиловые эфиры жирных кислот (FAME) (см. примечание 16)	25
Этанол (см. примечание 16)	8,6
Метанол (см. примечание 16)	6

1.6 Значения, выраженные в единицах СИ, следует считать стандартными. Настоящий стандарт не содержит значений, выраженных в других единицах измерения.

1.7 Настоящий стандарт не рассматривает всех проблем безопасности, связанных с его применением, если они существуют. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за обеспечение техники безопасности, охрану здоровья человека и определение границ применимости стандарта до начала его применения.

2 Нормативные ссылки[1)]

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные стандарты. Для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного стандарта (включая все изменения к нему).

ASTM D4057, Practice for manual sampling of petroleum and petroleum products (Руководство по отбору проб нефти и нефтепродуктов вручную)

ASTM D4177, Practice for automatic sampling of petroleum and petroleum products (Руководство по автоматическому отбору проб нефти и нефтепродуктов)

ASTM D4294, Test method for sulfur in petroleum and petroleum products by energy dispersive x-ray fluorescence spectrometry (Метод определения содержания серы в нефти и нефтепродуктах рентгенофлуоресцентной спектрометрией с дисперсией по энергии)

ASTM D4927, Test methods for elemental analysis of lubricant and additive components — barium, calcium, phosphorus, sulfur and zinc by wavelength-dispersive x-ray fluorescence spectroscopy (Методы элементного анализа бария, кальция, фосфора, серы и цинка в смазочных материалах и присадках рентгенофлуоресцентной спектроскопией с волновой дисперсией)

ASTM D6259, Practice for determination of a pooled limit of quantitation (Руководство по определению обобщенного предела количественного определения)

ASTM D6299, Practice for applying statistical quality assurance and control charting techniques to evaluate analytical measurement system performance (Руководство по применению методов статистического контроля качества для оценки функционирования системы аналитических измерений)

ASTM D7343, Practice for optimization, sample handing, calibration and validation of x-ray fluorescence spectrometry methods for elemental analysis of petroleum products and lubricants (Руководство по оптимизации, отбору проб, калибровке и валидации методов рентгенофлуоресцентной спектрометрии для элементного анализа нефтепродуктов и смазочных материалов)

ASTM E29, Practice for using significant digits in test data to determine conformance with specifications (Руководство по использованию значащих цифр для экспериментальных данных при определении соответствия заданным техническим требованиям)

[1)] Информацию о ссылочных стандартах можно найти на веб-сайте ASTM gost.e-ecolog.ru учить в службе работы с потребителями по адресу: gost.e-ecolog.ru ормацию о ежегоднике стандартов ASTM можно найти на страницах Document Summary на веб-сайте.

3 Сущность метода

3.1 Пробу продукта помещают в пучок рентгеновского излучения и измеряют пиковую интенсивность Kα-линии серы при 0,5373 нм. Значение фоновой интенсивности, измеренной при рекомендуемой длине волны 0,5190 нм (0,5437 нм для лучевой трубки с родиевым анодом), вычитают из значения пиковой интенсивности. Полученную чистую скорость счета импульсов сравнивают с предварительно построенной калибровочной кривой или уравнением для получения концентрации серы в микрограммах на килограмм или процентах по массе (см. раздел 12).

4 Назначение и применение метода

4.1 Настоящий метод испытаний обеспечивает быстрое и точное измерение общего содержания серы в нефти и нефтепродуктах с минимальной подготовкой пробы. Продолжительность анализа одной пробы обычно составляет от 1 до 2 мин.

4.2 Качество многих нефтепродуктов связано с количеством присутствующей в них серы. Сведения о концентрации серы необходимы для организации процессов переработки. Ограничения по содержанию серы в некоторых видах топлива могут быть также установлены в нормативных правовых актах, принятых различными федеральными, государственными или местными органами управления.

4.3 Настоящий метод испытаний позволяет определить, соответствует ли содержание серы в нефти или нефтепродукте заданным техническим требованиям или предельным значениям, регламентируемым нормативными правовыми актами.

4.4 Если настоящий метод применяется для испытания нефтепродуктов с матрицами, значительно отличающимися от матриц калибровочных растворов на основе белого масла, требования к приготовлению которых установлены в настоящем стандарте, то при интерпретации результатов необходимо учитывать рекомендации, приведенные в разделе 5.

Примечание 2 — Оборудование, используемое в методе настоящего стандарта, является в целом более дорогостоящим, чем требуется для альтернативных методов испытаний, например для метода испытания по ASTM D4294. Альтернативные методы испытаний ASTM приведены в ежегодном сборнике стандартов ASTM.

5 Мешающее влияние

5.1 Если элементный состав пробы (за исключением содержания серы) значительно отличается от состава калибровочных растворов, это может привести к получению ошибочных результатов при определении содержания серы. Например, различие в соотношении углерода и водорода в пробе и в калибровочных растворах вносит ошибки в результаты определения. Некоторые мешающие элементы (вещества) и концентрации, при которых проявляется их влияние, приведены в таблице 1. Если из истории пробы или из данных другого анализа известно, что она содержит какой-либо из элементов, перечисленных в таблице 1, при концентрации, равной или превышающей приведенные в данной таблице значения, то эту пробу следует разбавить растворителем, не содержащим серу, для уменьшения значения концентрации элемента (вещества), приведенного в таблице 1, с целью смягчения мешающего влияния данного элемента (вещества).

Примечание 3 — Концентрации первых семи веществ, указанных в таблице 1, были определены путем расчета суммы массовых коэффициентов поглощения каждого присутствующего элемента, умноженных на массовую долю данного элемента. Данный расчет проводился для разбавленных представительных проб, содержащих приблизительно 3 % мешающих веществ и 0,5 % серы. Дополнительная информация о метиловых эфирах жирных кислот, этаноле и метаноле приведена в примечании 16.

5.2 Топлива, содержащие большие количества метиловых эфиров жирных кислот (FAME), этанола и метанола (таблица 1), имеют высокое содержание кислорода, что приводит к значительному поглощению Kα-излучения серы и получению заниженных результатов определения содержания серы. Испытания таких видов топлив могут осуществляться с использованием метода настоящего стандарта при условии, что к результатам применяют поправочные коэффициенты (при калибровке с использованием белого масла) или калибровочные растворы приготавливают таким образом, чтобы они соответствовали по матрице испытуемой пробе (11.5).

5.3 В общем случае нефтепродукты, состав которых отличается от состава белого масла, указанного в 7.5, могут анализироваться с использованием калибровочных растворов, приготовленных из

базовых продуктов с таким же или аналогичным составом. Например, бензин может быть смоделирован смешением изооктана и толуола в соотношении, приблизительно соответствующем фактическому содержанию ароматических углеводородов в анализируемых пробах. Использование калибровочных растворов, приготовленных с использованием данного смоделированного бензина, может привести к получению более точных результатов по сравнению с результатами, получаемыми при использовании калибровочных растворов на основе белого масла.

5.4 Метод испытания по ASTM D4927 рекомендуется использовать для определения содержания серы > 100 мг/кг в смазочных маслах и присадках к ним, поскольку данный метод предусматривает применение межэлементных поправочных коэффициентов. Метод настоящего стандарта в данном случае является неприемлемым, поскольку он не предусматривает определение дополнительных элементов, присутствующих в смазочных маслах и присадках к ним, что делает невозможным введение поправок для учета влияния матрицы.

6 Аппаратура

6.1 **Рентгенофлуоресцентный спектрометр** с волновой дисперсией (WDXRF), оснащенный оборудованием для определения рентгеновского излучения в диапазоне длин волн от приблизительно 0,52 нм до приблизительно 0,55 нм (в частности, при длине волны 0,537 нм). Для обеспечения оптимальной чувствительности к сере прибор должен быть оснащен элементами, приведенными ниже.

6.1.1 **Оптический путь**, соответствующий требованиям изготовителя, предпочтительно продуваемый гелием; использование воздуха или азота является менее предпочтительным.

6.1.2 **Амплитудный анализатор импульсов** или другое устройство распознавания энергии.

6.1.3 **Детектор**, обеспечивающий детектирование рентгеновского излучения с длиной волны в интересуемом диапазоне (от приблизительно 0,52 до приблизительно 0,55 нм).

6.1.4 **Кристалл-анализатор**, обеспечивающий рассеяние Kα-излучения серы и фонового рентгеновского излучения в пределах углового диапазона используемого спектрометра. Установлено, что использование германия или пентаэритритола (PET) обычно является приемлемым. Другие материалы могут использоваться по согласованию с изготовителем прибора.

6.1.5 **Рентгеновская трубка**, обеспечивающая возбуждение Kα-излучения серы. Наиболее часто используемыми являются трубки с родиевым, хромовым или скандиевым анодом, хотя могут использоваться и другие аноды.

Примечание 4 — Облучение избыточным количеством излучения высокой энергии, производимым, например, рентгеновским спектрометром, является опасным для здоровья. Оператор должен принимать соответствующие меры для предотвращения облучения каких-либо частей его тела под воздействием не только прямых рентгеновских лучей, но также и вторичного или рассеянного излучения. Рентгеновский спектрометр должен эксплуатироваться в соответствии с нормативными правовыми актами, регулирующими использование ионизирующего излучения.

6.2 **Аналитические весы**, обеспечивающие взвешивание навесок массой до 100 г с точностью отсчета до 0,1 мг.

7 Реактивы

7.1 Чистота реактивов

Во всех испытаниях следует использовать химически чистые реактивы. Если не указано иное, подразумевается, что все реактивы должны соответствовать требованиям технических условий Комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества, где данные технические условия имеются в наличии[2]. Можно использовать реактивы другой степени чистоты, если предварительно установлено, что степень чистоты данных реактивов достаточно высокая, и при их использовании не уменьшается прецизионность определения.

---

[2] «Химические реактивы, технические условия Комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества», Washington, DC. Рекомендации по испытанию реактивов, не указанных Американским химическим обществом, см. в следующих изданиях: «Стандартные образцы AnalaR для лабораторий, химические реактивы», BDH Ltd., Poole, Dorset, U. K.; «Фармакопея США и Национальный фармакологический справочник», Конвенция по фармакопее США, Inc. (USPC), Rockville, MD.

7.2 **Ди-н-бутилсульфид (DBS)** — материал высокой степени чистоты с сертифицированным значением содержания серы. При расчете точных концентраций калибровочных растворов (9.1) следует использовать сертифицированное значение содержания серы и чистоту материала.

(**Предупреждение** — Ди-н-бутилсульфид является воспламеняющимся и токсичным веществом. Растворы через несколько месяцев после их приготовления могут быть нестабильными.)

Примечание 5 — Важно знать содержание серы в ди-н-бутилсульфиде, а не только его чистоту, поскольку примеси могут также являться серосодержащими соединениями. Содержание серы может быть определено путем массового растворения ди-н-бутилсульфида в белом масле, не содержащем серу, и последующим проведением анализа с прямым сравнением относительно эталонных материалов Национального института стандартов и технологий (NIST) (или первичных стандартных образцов других организаций).

7.3 Контрольные образцы для коррекции дрейфа (при необходимости)

Установлено, что несколько различных материалов являются пригодными для использования в качестве контрольных образцов для коррекции дрейфа. В качестве соответствующих образцов для контроля дрейфа должны применяться материалы постоянного состава, которые остаются стабильными при повторяющемся воздействии рентгеновского излучения. Рекомендуется использовать стабильные жидкости, например полисульфидные масла, стекло или металлические образцы. Жидкости, спрессованные порошки и твердые материалы, которые разлагаются при многократном воздействии рентгеновского излучения, применять не допускается. Примерами пригодных серосодержащих материалов являются восстановленный жидкий нефтепродукт, металлический сплав или стеклянный диск. Скорость счета импульсов для контрольного образца и продолжительность счета должны быть достаточными для обеспечения относительной погрешности счета менее 1 %. Скорость счета импульсов для контрольного образца определяется в процессе калибровки (9.4) и еще раз при проведении испытания (10.1). Данные значения скорости счета используются для расчета поправочного коэффициента для коррекции дрейфа (11.1).

7.3.1 Автоматическая коррекция дрейфа обычно предусмотрена в программном обеспечении, хотя соответствующий расчет может быть легко выполнен вручную. Для рентгеновских приборов с высокой стабильностью отличие величины поправочного коэффициента для коррекции дрейфа от единицы может быть незначительным.

7.4 **Полисульфидное масло**, обычно представляющее собой нонилполисульфиды с известным процентным содержанием серы, разбавленное в углеводородной матрице. (**Предупреждение** — Может вызывать аллергические реакции кожи.)

Примечание 6 — Полисульфидные масла являются маслами с высокой молекулярной массой и высоким содержанием серы (вплоть до 50 % по массе). Они обладают отличными физическими свойствами, например низкой вязкостью, низкой летучестью и длительным сроком хранения, и в то же время полностью смешиваются с белым маслом. Полисульфидные масла имеются в продаже. Содержание серы в концентрате полисульфидного масла определяется путем его разведения в белом масле, не содержащем серы, и последующим проведением анализа с прямым сравнением относительно эталонных материалов Национального института стандартов и технологий (NIST) (или первичных стандартных образцов других организаций).

7.5 **Минеральное белое масло** со степенью чистоты, отвечающей требованиям к чистоте реактивов, установленным Американским химическим обществом (ACS), с содержанием серы менее 2 мг/кг, или другой соответствующий базовый продукт с содержанием серы менее 2 мг/кг. Если предполагается, что в результате испытания продукта будет получено низкое содержание серы (< 200 мг/кг), то содержание серы (в случае ее присутствия) в базовом продукте должно быть учтено при вычислении концентрации серы калибровочного раствора (9.1). Если значение содержания серы в растворителе или реактиве не сертифицировано, проверяют отсутствие серы. При приготовлении калибровочных растворов используют реактивы самой высокой степени чистоты. Также важно измерить соотношение C/H (см. 12 и рисунок 1).

7.6 **Пленка**, прозрачная для рентгеновского излучения

Может применяться любая пленка, стойкая к воздействию пробы, не содержащая серу и в достаточной степени прозрачная, для рентгеновского излучения. Могут использоваться полиэфирные, полипропиленовые, поликарбонатные и полиимидные пленки. Однако пробы с высоким содержанием ароматических углеводородов могут растворять полиэфирные и поликарбонатные пленки.

7.7 **Газообразный гелий** чистотой не менее 99,9 %.

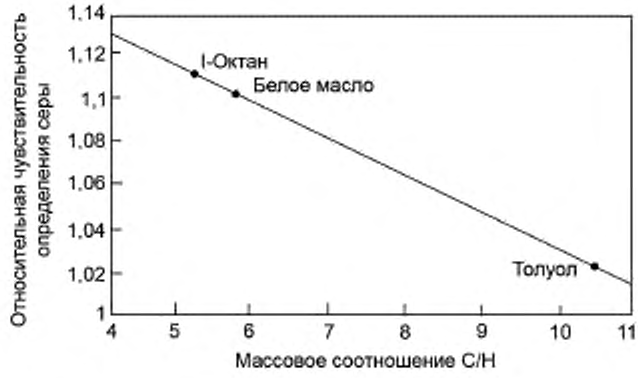


Рисунок 1 — Относительная чувствительность определения серы в зависимости от соотношения C/H

7.8 **Газ для наполнения счетчика**, используемый в приборах, оборудованных проточными пропорциональными счетчиками. Чистота газа для наполнения счетчика должна соответствовать техническим требованиям, установленным изготовителем прибора.

7.9 **Кюветы для проб**, устойчивые к воздействию проб и соответствующие по габаритным размерам спектрометру. При определении сверхнизких значений содержания серы (< 50 мг/кг) использование одноразовых кювет является более предпочтительным, чем многоразовых.

7.10 **Образцы для проверки калибровки**, представляющие собой порции одного или нескольких стандартных образцов нефти и жидких нефтепродуктов с известным или сертифицированным значением содержания серы (включая полисульфидные масла, ди-н-бутилсульфид, тиофены и т. д.), которые не используются для построения калибровочной кривой. Образцы для проверки должны использоваться для определения прецизионности и правильности начальной калибровки (9.5).

7.11 **Образцы для контроля качества**, представляющие собой стабильные образцы нефти, нефтепродуктов или твердых продуктов, являющиеся представительными по отношению к пробам анализируемых продуктов и периодически испытываемые для проверки функционирования статистического контроля системы (см. раздел 13).

Примечание 7 — Настоятельно рекомендуется проводить проверку функционирования системы контроля с использованием образцов для контроля качества и контрольных карт. Подразумевается, что процедуры контроля с использованием образцов для контроля качества должны устанавливаться в каждой отдельной лаборатории.

Примечание 8 — Приемлемые образцы для контроля качества могут быть приготовлены путем комбинирования остатков обычных проб, если они стабильны. В качестве контрольных образцов для коррекции дрейфа рекомендуется использовать образцы твердых продуктов. Образцы для контроля качества должны оставаться стабильными в течение продолжительного периода времени.

8 Отбор и подготовка проб

8.1 Отбор пробы, по возможности, следует проводить в соответствии с указаниями, приведенными в ASTM D4057 или ASTM D4177.

8.2 В случае использования многоразовых кювет для проб их очищают и высушивают перед каждым применением. Одноразовые кюветы не должны использоваться повторно. При испытании каждой пробы в кювете необходимо использовать новый (неиспользованный) кусочек рентгенопрозрачной пленки. Следует избегать касаний внутренней поверхности кюветы для пробы, части пленки, которая является окном кюветы, или окна прибора (если оно предусмотрено в приборе), которые подвергаются рентгеновскому излучению. Жировые пятна от отпечатков пальцев могут повлиять на показания, получаемые при испытании проб с низким содержанием серы. Складки на пленке оказывают влияние на интенсивность проходящего рентгеновского излучения серы. Поэтому для получения достоверных результатов испытания важно, чтобы пленка была натянутой и чистой. В случае изменения типа или толщины пленки окна кюветы может потребоваться проведение повторной калибровки. После заполне-

ния кюветы пробой оставляют небольшое вентиляционное отверстие, за исключением случаев, когда используется кювета закрытого типа.

8.3 Хранение, смешение и отбор проб должны осуществляться с применением надлежащих процедур. Бензины или другие аналогичные летучие продукты для сохранения их целостности при хранении охлаждают, а перед испытанием доводят до комнатной температуры. Данные продукты выдерживают в условиях окружающей среды в течение минимального периода времени, необходимого для получения пробы для анализа.

8.4 Примеси или неоднородность по толщине полиэфирных пленок, влияющие на результат определения низких значений содержания серы, могут различаться от партии к партии. Поэтому при использовании пленки из новой партии следует проверять калибровку.

8.5 Более подробная информация, касающаяся отбора и подготовки проб, приведена в ASTM D7343.

9 Калибровка

9.1 Калибровочные растворы приготавливают аккуратным массовым разбавлением сертифицированного ди-н-бутилсульфида с известным содержанием серы белым маслом или другим подходящим базовым продуктом (7.5). Неизвестные концентрации испытуемых проб должны находиться в диапазоне значений, охватываемом использующимися калибровочными растворами. Рекомендуемые приблизительные номинальные значения концентрации серы калибровочных растворов в зависимости от исследуемого диапазона концентраций серы приведены в таблице 2. Если массовая доля серы в калибровочных растворах менее 0,02 % (200 мг/кг), при расчете концентрации серы в калибровочных растворах следует учитывать содержание серы в базовом продукте в соответствии с уравнением:

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

где S — массовая доля серы, %;

DBS — фактическая масса DBS, г;

S_{DBS} — массовая доля серы в DBS, обычно 21,91 %;

WO — фактическая масса белого масла, г;

S_{WO} — массовая доля серы в белом масле, %.

Примечание 9 — При необходимости могут быть приготовлены дополнительные калибровочные растворы с промежуточными концентрациями относительно тех концентраций, что приведены в таблице 2 и 9.1.1.

Таблица 2 — Рекомендуемые калибровочные растворы для исследуемых диапазонов содержания серы

0—1000 мг/кг	0,10—1,00 % по массе	1.0—5,0 % по массе
0,0[A], [B]	0,100	1,0
5[B]	0,250	2,0
10[B]	0,500	3,0
100[B]	1,000	4,0
250		5,0
500		
750		
1000		

[A] Базовый продукт.

[B] Анализируют данные калибровочные растворы в двух повторностях и используют для калибровки среднее значение.

9.1.1 Калибровочные растворы могут быть также приготовлены осторожным смешением сертифицированных стандартных образцов (CRM) с одинаковой матрицей при условии, что значения серы в полученных смесях и их неопределенность установлены органом по сертификации[3)].

9.1.2 В качестве альтернативы калибровочные растворы могут быть приготовлены путем последовательного массового разбавления полисульфидного масла белым маслом, не содержащим серы (примечание 6). Калибровочная кривая на основе растворов полисульфидного масла сразу же после ее получения должна быть проверена с использованием сертифицированных стандартных образцов (CRM), прослеживаемых к национальному метрологическому институту, который продемонстрировал свою компетентность для измерения серы в соответствующей матрице. После построения калибровочной кривой на основе растворов полисульфидного масла калибровочные растворы хранят при комнатной температуре в темных стеклянных бутылках вдали от прямых солнечных лучей. Калибровочные растворы полисульфидного масла могут быть приготовлены в широком диапазоне концентраций: от низких значений содержания серы в миллионных долях (ppm) до высоких уровней содержания серы в процентах по массе. Данные калибровочные растворы могут быть легко приготовлены в большом количестве и являются превосходными образцами для контроля качества. Калибровочные растворы полисульфидного масла для обеспечения их равномерного перемешивания перед отбором свежих аликвотных частей пробы рекомендуется встряхивать. Высокая молекулярная масса данных соединений серы приводит к очень низкому давлению паров, которое ингибирует диффузию через рентгеновскую пленку. Таким образом, в процессе измерений может использоваться автоматический пробоотборник. Калибровочные кривые, полученные с использованием растворов полисульфидного масла, демонстрируют отличную линейность и дают аналитику наглядное представление о полном динамическом диапазоне аналитического метода.

Примечание 10 — Имеющиеся в продаже калибровочные растворы можно использовать при условии, что значения концентрации серы в них точно известны и приблизительно равны номинальным значениям, приведенным в таблице 2.

9.2 Для построения калибровочной кривой используют данные, полученные путем тщательного измерения чистой интенсивности испускаемого излучения серы от каждого из калибровочных растворов в соответствии с процедурой, приведенной в разделах 10 и 11.

9.2.1 Калибровочные растворы с содержанием общей серы 100 мг/кг и менее должны анализироваться в двух повторностях. Для калибровки могут использоваться либо оба отдельных значения, либо среднее арифметическое значение результатов данных измерений. Все пробы в данном диапазоне концентраций серы должны быть также проанализированы в двух повторностях в соответствии с 10.12, и результаты их анализа должны быть записаны в протокол испытания в соответствии с 12.1.1.

9.3 Строят калибровочную кривую, используя программное обеспечение и алгоритмы, предусмотренные изготовителем прибора. Калибровочная кривая обычно принимает одну из следующих форм (для определения точной формы следует ознакомиться с документацией изготовителя прибора по программному обеспечению):

$$C_s = a + bI \text{ линейная калибровка,} \quad (2)$$

$$C_s = (a + bI)(1 + \sum a_{ij}C_j) \text{ поправка на влияние матрицы,} \quad (3)$$

$$C_s = a + bI(1 + \sum a_{ij}C_j) \text{ альтернативная поправка на влияние матрицы,} \quad (4)$$

$$C_s = a + bI + cI^2 \text{ полином второго порядка,} \quad (5)$$

где C_s — массовая концентрация серы (единица измерения концентрации зависит от подобранных калибровочных постоянных a, b и c);

I — измеренная чистая интенсивность излучения серы;

a — подобранное смещение калибровочной линии (отрезок, отсекаемый на координатной оси);

b — подобранный угол наклона калибровочной линии;

c — подобранный полином второго порядка калибровочной линии;

[3)] Kelly W. R., MacDonald B. S. and Leigh S. D. «A Method for the Preparation of NIST Traceable Fossil Fuel Standards with Concentrations Intermediate to SRM Values» [Метод приготовления прослеживаемых стандартных образцов NIST углеводородного топлива с концентрациями, промежуточными относительно концентраций стандартного эталонного материала (SRM)]// Journal of ASTM International, 2007, Vol. 4, No. 2.

a_{ij} — поправочный коэффициент для учета влияния мешающего элемента j для серы i. Мешающим элементом может быть сера, если используются «альфа-коэффициенты, устраняющие влияние матрицы» или эмпирические поправочные коэффициенты;

C_j — концентрация мешающего элемента j.

Примечание 11 — Коэффициенты a_{ij} могут быть определены эмпирически с помощью многомерной регрессии или теоретически с использованием фундаментальных параметров. Изготовители оборудования в программном обеспечении к нему обычно предусматривают возможность расчета теоретических коэффициентов a.

9.3.1 Устанавливают калибровочные данные для нескольких диапазонов, если необходимо, в зависимости от анализируемых концентраций серы, например для диапазонов значений массовой доли серы (таблица 2): от 0 % до 0,10 %, от 0,10 % до 1,0 % и от 1,0 % до 5,0 % массовой доли серы.

Примечание 12 — Калибровочные кривые являются линейными до значений массовой доли серы, составляющих около 0,10 %. При подборе калибровочных постоянных для указанного диапазона значений аналитик должен выбирать модель линейной калибровки. При подборе калибровочных постоянных для более высоких концентраций серы должна выбираться одна из других моделей калибровки (модель поправки на влияние матрицы или модель полинома второго порядка).

9.4 При использовании контрольных образцов для коррекции дрейфа определяют интенсивность излучения проб(ы) контрольного образца для коррекции дрейфа в процессе процедуры калибровки. Полученное значение соответствует значению A в формуле 7, приведенной в 11.1.

9.5 Сразу же после завершения калибровки определяют концентрацию серы в одном или нескольких образцах для проверки калибровки (7.10). Различия между двумя измеренными значениями должны находиться в пределах повторяемости настоящего метода испытания (14.1.1). Если данное условие не выполняется, следует предпринять корректирующие действия и повторить калибровку. При проведении калибровки следует также принимать во внимание степень различия между матрицами калибровочных растворов и проб. Для данных материалов могут быть подготовлены карты статистического контроля качества для проверки нахождения метода в рамках статистического контроля в соответствии с требованиями раздела 13.

10 Проведение испытания

10.1 Настройка прибора

Перед использованием любого волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра необходимо убедиться в функционировании прибора в соответствии с техническими требованиями изготовителя. Для получения информации, каким образом должна проводиться проверка контроля качества, следует обратиться к изготовителю прибора. В ASTM D7343 приведена более подробная информация, касающаяся проведения проверок.

10.2 Следует обратить особое внимание на настройки гониометра для последовательных приборов, то есть убедиться в правильном размещении гониометра. Перед проведением калибровки углов гониометра настраивают амплитудный дискриминатор импульсов (PHD) для каждого используемого элемента и фона. Сначала следует проверить угол, затем PHD и в случае существенного изменения настроек амплитудного дискриминатора импульсов следует повторно проверить угол. Неудовлетворительная калибровка угла может привести к неудовлетворительной настройке амплитудного дискриминатора импульсов. Единственной приемлемой альтернативной линией является Kβ-линия серы, имеющая чувствительность значительно ниже, чем 10 % от чувствительности Kα-линии; использование указанной линии на практике возможно только для проб с высоким содержанием серы.

10.3 Принимают во внимание наблюдаемые известные помехи приборов. К ним относятся флуоресценция кристалла, перекрывание линией трубки и спектральные помехи от любых элементов в составе материалов, из которых изготовлен прибор. Свинец оказывает наиболее сильное мешающее влияние на измерение серы. Некоторые из указанных помех можно исключить путем тщательной установки окна во время настройки амплитудного дискриминатора импульсов, помехи от элементов могут быть исключены выбором альтернативной линии или минимизацией перекрывания с использованием коллиматоров с более высоким разрешением и подбором кристалла.

10.4 При использовании коэффициента F' в формуле (8) для его определения необходимо регулярно анализировать холостую пробу (не содержащую серу). Для пробы, не содержащей серу, на-

пример базового продукта, определяют скорость отсчета импульсов при соответствующем пике серы и фоновых углах.

10.5 Вводят пробу в подходящую кювету приемлемым способом для конкретного используемого прибора. Поскольку излучение серы проникает в пробу только на малую глубину, оно будет выделяться только из малой глубины пробы, и рассеивание от кюветы и пробы может изменяться. Убеждаются в том, что кювета заполнена пробой выше минимального уровня, превышение которого последующим добавлением пробы не оказывает существенного влияния на скорость счета импульсов. Как правило, кювету заполняют не менее чем на две трети от ее вместимости. В кювете с пробой оставляют небольшое вентиляционное отверстие, за исключением случаев, когда используется кювета закрытого типа.

10.6 Помещают пробу в пучок рентгеновского излучения и выдерживают для приведения рентгеновского оптического пути в равновесное состояние.

10.7 Определяют интенсивность Kα-излучения серы при 0,5373 нм, измеряя скорость счета импульсов при точных угловых настройках для данной длины волны.

Примечание 13 — Предполагается, что должно быть получено достаточное число отсчетов, если это практически целесообразно, для достижения ожидаемого коэффициента вариации [относительного квадратического отклонения (rsd), %], не превышающего 1 %. Если чувствительность и/или концентрация делают получение количества отсчетов, необходимого для достижения 1,0 %-ного коэффициента вариации, практически нецелесообразным, следует использовать общепринятые технические приемы, позволяющие достичь лучшей статистической прецизионности при проведении каждого анализа.

10.8 Коэффициент вариации CV рассчитывают следующим образом:

$$CV = (100(N_p + N_b)^{1/2})/(N_p - N_b), \quad (6)$$

где CV — коэффициент вариации, %;

N_p — число отсчетов, полученных для пика линии серы при длине волны 0,5373 нм;

N_b — число отсчетов, полученных при фоновой длине волны за тот же период времени, в течение которого было получено число отсчетов N_p.

10.9 Измеряют фоновую скорость счета импульсов при предварительно заданных фиксированных угловых настройках вблизи пика Kα-линии серы.

Примечание 14 — Пригодность фоновых настроек будет зависеть от используемого анода рентгеновской трубки. При использовании хромового или скандиевого анода рекомендуется длина волны 0,5190 нм, для родиевого анода пригодной является длина волны 0,5437 нм. Пиковые и фоновые углы $2\theta°$ для различных кристаллов приведены в таблице 3.

Таблица 3 — Углы $2\theta°$ для различных кристаллов

Кристалл	2d (нм)	S Kα (0,5373 нм) $2\theta°$	Фон	
			(0,5190 нм) $2\theta°$	(0.5437 нм) $2\theta°$
Пентаэритритол (002)	0,8742	75,85	72,84	76,92
Ge (111)	0,6532	110,68	105,23	112,68

10.10 Определяют скорректированную скорость счета импульсов и вычисляют концентрацию серы в пробе в соответствии с разделом 11.

10.11 Если по результатам измерений, выполненных в соответствии с 10.5—10.10, скорость счета находится выше самой высокой точки калибровочной кривой, пробу разбавляют базовым продуктом, используемым для приготовления калибровочных растворов, до тех пор, пока скорость счета для серы не будет находиться в пределах калибровочной кривой, и повторяют процедуру, описанную в 10.5—10.10.

10.12 Для проб с содержанием общей серы 100 мг/кг или менее необходимо проводить определение в двух повторностях. Каждое определение должно проводиться с использованием новой порции пробы продукта и анализироваться в соответствии с 10.5—10.10. Расхождение между результатами определений не должно превышать значения повторяемости, указанные в 14.1.1. Если расхождение выше значения повторяемости, проверяют процедуру подготовки пробы для выявления любых возможных источников ее загрязнения и повторяют анализ. Проведение определения в двух повторностях

необходимо для выявления проблем, связанных с загрязнением пробы, с целью улучшения прецизионности результатов при низком содержании серы.

10.13 Если известно или предполагается, что проба содержит мешающие вещества с концентрациями выше приведенных в таблице 1, пробу разбавляют (по массе) базовым продуктом до более низких концентраций, чем указано в таблице 1.

10.13.1 Полученные данные (см. примечание 3) являются приемлемыми результатами измерений рентгеновского излучения, если сумма массовых коэффициентов поглощения, умноженных на массовые доли, рассчитанная для пробы, превышает сумму массовых коэффициентов поглощения, умноженных на массовые доли, рассчитанную для калибровочных растворов, не более чем на 4—5 %. Помехи от поглощения являются аддитивными и могут быть только уменьшены разбавлением, но не устранены полностью. Поэтому значения таблицы 1 должны использоваться только в качестве справочных значений допустимых концентраций, которые не создают значительной погрешности, и не должны рассматриваться как абсолютные значения.

Примечание 15 — Влияние матрицы может быть также скорректировано эмпирически или теоретически.

Примечание 16 — Концентрации этанола и метанола были рассчитаны теоретически для смеси углеводородов и ди-н-бутилсульфида, к которой добавлялся этанол (или метанол) до тех пор, пока сумма массовых коэффициентов поглощения, умноженных на массовые доли, не увеличилась на 5 %. Таким образом, было рассчитано то количество этанола (или метанола), которое приводит к отрицательной 5 %-ной погрешности при измерении содержания серы. Эти сведения включены в таблицу 1 для информирования о характере возникающей погрешности пользователей настоящего стандарта, планирующих использовать установленный в нем метод для определения серы в смесевом дизельном топливе с метиловыми эфирами жирных кислот, газойле, топливах М-85 и М-100.

10.13.2 Смесь тщательно перемешивают для обеспечения ее однородности (метод смешивания зависит от типа матрицы) и переносят в прибор для выполнения измерений.

10.13.3 Определяют содержание серы в смеси обычным способом, приведенным в 10.5—10.9, и вычисляют содержание серы в исходной пробе в соответствии с разделом 11.

11 Расчеты

11.1 При использовании контрольных образцов для коррекции дрейфа, указанных в 7.3, вычисляют поправочный коэффициент для учета ежедневных изменений чувствительности прибора по формуле

$$F = A/B, \quad (7)$$

где F — поправочный коэффициент;

A — скорость счета импульсов контрольного образца для коррекции дрейфа, определенная при калибровке (9.4);

B — скорость счета импульсов контрольного образца для коррекции дрейфа, определенная при проведении анализа.

11.2 Определяют скорректированную чистую скорость счета следующим образом

$$R = [(N_p/S_1) - (N_b F'/S_2)]F, \quad (8)$$

где R — скорректированная чистая скорость счета;

N_p — общее число импульсов, накопленных при 0,5373 нм;

N_b — общее число импульсов, накопленных при фоновой длине волны, в соответствии с 10.8;

S_1 и S_2 — время, необходимое для накопления импульсов N_p и N_b, соответственно, с;

F' — отношение числа импульсов/с при 0,5373 нм к числу импульсов/с фона при использовании пробы, не содержащей серу;

F — коэффициент, используемый при необходимости (см. примечание 17).

Примечание 17 — Введение коэффициента F в формулу (8) для некоторых приборов может быть необязательно или нежелательно. В этом случае F принимают равным единице. Пользователю рекомендуется строить диаграммы для коэффициента F и разрабатывать критерии его применения, основанные на стабильности прибора и принципах статистического контроля качества (SQC).

11.2.1 Введение коэффициента F' в формулу (8) является необязательным. Введение данного коэффициента, как правило, необходимо для многоканальных спектрометров, которые используют различные спектрометрические каналы для измерения пиковой и фоновой интенсивностей.

Примечание 18 — Построение диаграммы для коэффициента F', даже если он не используется в формуле 8, позволит пользователю заметить изменения в работе оборудования, вызванные загрязнением элементов системы, например кристаллов, коллиматоров и фиксированных окон.

11.3 Рассчитывают содержание серы в пробе, подставляя значение скорректированной чистой скорости счета, определенное по формуле (8), в выбранную калибровочную модель, приведенную в разделе 9. Во многих случаях изготовителем оборудования предоставляется соответствующее программное обеспечение для проведения требуемых вычислений.

11.4 Концентрацию серы в пробах, которые были разбавлены, вычисляют по формуле:

$$S = S_b\,[(W_s + W_o)/W_s], \tag{9}$$

где S — массовая доля общей серы в пробе, %;

S_b — массовая доля серы в разбавленной смеси, %;

W_s — масса исходной пробы, г;

W_o — масса разбавителя, г.

11.4.1 Изготовителем прибора может быть предоставлено программное обеспечение для выполнения данного вычисления путем введения требуемых масс.

11.5 При испытании топлив с высоким содержанием метиловых эфиров жирных кислот (FAME), этанола или метанола (таблица 1) с проведением калибровки с использованием стандартных образцов на основе белого масла выполняют деление результата, полученного в 11.3, следующим образом (см. примечание 16):

$$S_{\text{Топливо}} = M/F, \tag{10}$$

где $S_{\text{Топливо}}$ — массовая доля серы в пробе топлива, %;

M — измеренное значение, % по массе;

F — поправочный коэффициент, равный, например, 0,59 для топлива М-85 и 0,55 для топлива М-100.

11.5.1 Применение данной поправки не требуется, если калибровочные растворы готовятся в соответствии с 5.2 в такой же матрице, что и пробы.

11.6 Дополнительная информация, касающаяся регрессивного расчета, приведена в ASTM D7343.

12 Обработка результатов

12.1 Для проб, испытанных без разбавления, записывают результат, рассчитанный в соответствии с 11.3. Для проб, которые разбавлялись, записывают результат, рассчитанный в соответствии с 11.4. Результат записывают как содержание общей серы в процентах (по массе) с округлением до трех значащих цифр для концентраций выше 0,1000 % (по массе). Для концентраций ниже 0,1000 % (1000 мг/кг) результаты записывают в микрограммах на килограмм с округлением до трех значащих цифр для концентраций от 10 до 1000 мг/кг и до двух значащих цифр — для концентраций ниже 10 мг/кг. Правила округления значащих цифр приведены в ASTM E29. Указывают, что результаты были получены по методу настоящего стандарта.

12.1.1 Для проб с содержанием общей серы 100 мг/кг или менее рассчитывают среднее арифметическое значение двух определений и записывают это значение в соответствии с 12.1.

12.2 Формула для поправки на соотношение углерод/водород (C/H), которая применяется в случае использования белого масла в качестве базового продукта для калибровочных растворов и выводится из наилучшей прямой, показанной на рисунке 1, имеет следующий вид:

$$S_{C/H} = \frac{1{,}195 - 0{,}0164(C/H)_{\text{белое масло}}}{1{,}195 - 0{,}0164(C/H)} \cdot S_{\text{белое масло}}, \tag{11}$$

где $S_{C/H}$ — концентрация серы, скорректированная с учетом различий в матрицах отношения C/H;

$(C/H)_{\text{белое масло}}$ — массовое соотношение углерода к водороду для белого масла, равное 5,7 (рисунок 1);

(C/H) — массовое соотношение углерода к водороду для пробы;

$S_{\text{белое масло}}$ — концентрация серы, полученная по калибровочной кривой.

12.2.1 Значение массового соотношения *C*/*H* является входным параметром для каждой неизвестной пробы. Значение $S_{\text{белое масло}}$ будет корректироваться для разных соотношений *C*/*H*. Соответственно, если калибровочные растворы приготавливают с использованием другого растворителя, вместо значения $(C/H)_{\text{белое масло}}$ следует использовать соотношение *C*/*H* для данного растворителя. Любые различия в соотношениях *C*/*H* между калибровочными растворами и пробами будут вносить погрешность в результаты измерения (примеры приведены в таблице 6). Решение о том, является ли эта ошибка достаточно большой, чтобы ее нужно было исправить, используя формулу (11), остается на усмотрение лаборанта.

13 Контроль качества

13.1 Каждой лаборатории рекомендуется разработать программу, обеспечивающую нахождение системы измерений, приведенной в настоящем методе испытания, в рамках статистического контроля. Одной из составляющих данной программы должно быть регулярное использование и составление контрольных карт[4)] образцов контроля качества (см. 7.11). В соответствии с ASTM D6299 рекомендуется, чтобы по крайней мере один из анализируемых образцов контроля качества являлся представителем типовых лабораторных проб.

13.2 В дополнение к проведению испытаний образца контроля качества (7.11) настоятельно рекомендуется ежедневно проводить испытания холостой пробы (например, масла для разбавления).

13.2.1 Измеренное значение концентрации серы в холостой пробе должно составлять менее 2 мг/кг (0,0002 % по массе). Если измеренное значение концентрации холостой пробы превышает 2 мг/кг (0,0002 % по массе), повторно калибруют прибор и повторяют измерение для холостой пробы (используют свежую пробу и новую кювету). Если полученный результат выходит за пределы допустимого диапазона, проводят полную калибровку. При загрязнении канала для введения пробы, особенно при анализе проб с содержанием серы < 20 мг/кг, перед дальнейшим использованием данного канала его необходимо открыть и очистить в соответствии с рекомендациями изготовителя.

13.2.2 Следует отметить, что для точного подбора калибровочной зависимости при низких концентрациях может потребоваться изменение весового коэффициента в регрессии. Также может быть полезным изменение используемого метода взвешивания. Многие программные пакеты по умолчанию используют взвешивание квадратического отклонения, но также обладают возможностью использовать взвешивание линейного отклонения или не выполнять взвешивание отклонения.

13.3 Проверка результатов

После проведения измерения для стандартного образца или раствора, должна быть проведена процедура проверки измерения. Для этого оператору необходимо проверить отсутствие очевидных признаков повреждения пробы, например утечки пробы из кюветы, изгиба окна кюветы, и осмотреть любые вторичные пленки.

13.4 Наблюдение за анализом — Если результат выходит за пределы пороговых значений, анализ необходимо провести повторно для подтверждения аномальных результатов.

13.5 Следует регулярно проверять соответствие продувочного газа техническим требованиям, установленным изготовителем прибора.

13.6 Следует регулярно проводить измерения контрольных образцов для коррекции дрейфа и образцов контроля качества. Допустимые уровни при проведении проверок с использованием данных контрольных образцов должны быть такими, чтобы в случае выхода результатов за рамки указанных уровней выполнялась запись о необходимости коррекции дрейфа или полной калибровки. В том случае, если текущий результат измерения контрольного образца окажется за рамками допустимых уровней, все измерения, проводившиеся между последним допустимым результатом измерения контрольного образца и точкой несоответствия, необходимо провести повторно.

[4)] ASTM MNL 7, Руководство по представлению данных и анализу контрольной карты, раздел 3; Персональная контрольная карта, раздел 3; Контрольные карты для физических лиц, ASTM International, W. Conshohocken, PA.

14 Прецизионность и смещение метода

14.1 Прецизионность метода испытания была определена при проведении статистической обработки результатов межлабораторных исследований[5], в рамках которых были проведены испытания 27 образцов, включая бензины, дистилляты, смесевое дизельное топливо (содержащее FAME), остаточные топлива и сырую нефть. Был установлен обобщенный (нижний) предел количественного определения (PLOQ) содержания серы, значение которого для всех типов образцов составило приблизительно 3 мг/кг. Прецизионность метода для образцов бензина и дизельного топлива, а также для рентгенофлуоресцентных спектрометров с источниками излучения высокой и малой мощности, приведена в приложении X1. Диапазоны значений концентрации серы, охваченные группами образцов, вместе с показателями прецизионности приведены в 14.1.1 и 14.1.2. Приведенные статистические данные применимы только к образцам с концентрацией мешающих элементов (веществ) ниже предельных значений, приведенных в таблице 1 (см. также 1.4).

14.1.1 Повторяемость

Расхождение между последовательными результатами испытания, полученными одним и тем же оператором на одном и том же оборудовании при одинаковых условиях испытания на идентичном испытуемом продукте в течение продолжительного периода времени при правильном выполнении метода, только в одном случае из двадцати может превысить значения, приведенные ниже. Повторяемость r может быть рассчитана по формуле (12) для всех продуктов, охватываемых областью применения настоящего метода. Рассчитанные значения приведены в таблице 4.

$$\text{Повторяемость } r = 0{,}1462 * X^{0{,}8015}, \text{ мг/кг}, \quad (12)$$

$$\text{Повторяемость } r = (0{,}1462 * (Y * 10000)^{0{,}8015})/10000, \text{ \% по массе}, \quad (13)$$

где X — концентрация общей серы, мг/кг;

Y — концентрация (массовая доля) общей серы, % по массе.

Таблица 4 — Показатели прецизионности для всех типов образцов

S, мг/кг	Повторяемость r, мг/кг. Значения по формуле (12)	Воспроизводимость R, мг/кг. Значения по формуле (14)
3,0	0,4	1,0
5,0	0,5	1,6
10,0	0,9	2,7
25,0	1,9	5,6
50,0	3,4	9,8
100,0	5,9	17,1
500	21	62
1000	37	108
5000	135	394
10000	235	687
46000	798	2333

14.1.2 Воспроизводимость

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами испытания, полученными различными операторами в различных лабораториях на идентичном испытуемом продукте в течение продолжительного периода времени при правильном выполнении метода, только в одном случае из двадцати может превысить значения, приведенные ниже. Воспроизводимость R может быть рассчитана по формуле (14) для всех продуктов, охватываемых областью применения настоящего метода. Рассчитанные значения приведены в таблице 4.

$$\text{Воспроизводимость } R = 0{,}4273 * X^{0{,}8015}, \text{ мг/кг}, \quad (14)$$

$$\text{Воспроизводимость } R = (0{,}4273 * (Y * 10000)^{0{,}8015})/10000, \text{ \% по массе}, \quad (15)$$

где X — концентрация общей серы, мг/кг;

Y — концентрация (массовая доля) общей серы, % по массе.

[5] Подтверждающие материалы имеются в наличии в архиве штаб-квартиры ASTM International и могут быть получены по запросу исследовательского отчета RR:D02-1622.

14.1.3 Значения повторяемости и воспроизводимости для бензина и дизельного топлива, полученные при проведении вышеупомянутых межлабораторных исследований (см. [5)]), приведены в приложении X1. В указанном приложении также приведены значения прецизионности и графики для рентгенофлуоресцентных спектрометров высокой мощности (>1 кВт).

14.2 Смещение метода

Межлабораторное исследование (см. [5)]) включало десять эталонных стандартных образцов NIST. Сертифицированное значение концентрации серы, значение, полученное при проведении межлабораторных сличительных испытаний (RR), измеренное соотношение *C/H*, наблюдаемое смещение и относительное смещение метода приведены в таблице 5. В таблице 6 сравниваются значения концентрации серы в эталонных стандартных образцах NIST с концентрациями серы, скорректированными с учетом соотношения *C/H*. При этом массовое соотношение *C/H* для белого масла принималось равным 5,698 ($C_{22}H_{46}$).

Таблица 5 — Сравнение данных по эталонным стандартным образцам NIST с результатами измерений в рамках межлабораторных сличительных испытаний ASTM (ASTM RR)

Номер эталонного стандартного образца NIST	Концентрация серы в образце NIST, мг/кг	Номер пробы в рамках сличительных испытаний RR	Матрица	Среднее измеренное значение концентрации серы, ASTM RR, мг/кг	Измеренное значение воспроизводимости, ASTM RR, мг/кг	Измеренное смещение концентрации серы, мг/кг	Относительное измеренное смещение, %
2298	4,7	1	Бензин	6,0	2,9	1,3	27,7
2723a	11,0	5	Дизельное топливо	10,1	3,6	–0,9	–8,18
2299	13,6	3	Бензин	14,2	3,8	0,6	4,41
2296	40,0	2	Бензин	40,2	6,6	0,2	0,5
2770	41,6	7	Дизельное топливо	42,1	6,8	0,5	1,20
2724b	426,5	8	Дизельное топливо	420,9	42,5	–5,6	–1,31
2722	2103	10	Сырая нефть	2054	181	–49	–2,33
1619b	6960	12	Остаточное топливо	6448	546	–512	–7,36
2721	15830	9	Сырая нефть	15884	1170	54	0,34
1620c	45610	13	Остаточное топливо	44424	3123	–1186	–2,60

Таблица 6 — Сравнение данных по эталонным стандартным образцам NIST с результатами измерений стандартных образцов на основе минерального масла, скорректированными на соотношение C/H в рамках межлабораторных сличительных испытаний ASTM (ASTM RR)

Номер эталонного стандартного образца NIST	Концентрация серы в образце NIST, мг/кг	Массовое соотношение C/H	Матрица	Среднее измеренное значение концентрации серы, ASTM RR, мг/кг	Среднее значение концентрации серы, скорректированное на соотношение C/H, ASTM RR, мг/кг	Измеренное смещение концентрации серы, мг/кг	Относительное измеренное смещение, %
2298	4,7	5,47	Бензин	6,0	6,0	1,3	27,66
2723a	11,0	5,99	Дизельное топливо	10,1	10,2	–0,8	–7,27
2299	13,6	6,17	Бензин	14,2	14,3	0,7	5,15

Окончание таблицы 6

Номер эталонного стандартного образца NIST	Концентрация серы в образце NIST, мг/кг	Массовое соотношение C/H	Матрица	Среднее измеренное значение концентрации серы, ASTM RR, мг/кг	Среднее значение концентрации серы, скорректированное на соотношение C/H, ASTM RR, мг/кг	Измеренное смещение концентрации серы, мг/кг	Относительное измеренное смещение, %
2296	40,0	6,42	Бензин	40,2	40,6	0,6	1,50
2770	41,6	5,75	Дизельное топливо	42,1	42,4	0,8	1,92
2724b	426,5	7,18	Дизельное топливо	420,9	426,4	–0,1	–0,02
2722	2103	7,22	Сырая нефть	2054	2105	2	0,10
1619b	6960	8,80	Остаточное топливо	6448	6804	–156	–2,24
2721	15830	7,17	Сырая нефть	15884	16217	387	2,44
1620c	45610	7,93	Остаточное топливо	44424	46535	935	2,05

14.2.1 Изменение относительной чувствительности метода определения серы в зависимости от массового соотношения *C/H* представлено графически на рисунке 1.

14.2.2 При испытании 10 эталонных стандартных образцов NIST установлено отсутствие (в пределах измеренной воспроизводимости *R*) значительного смещения между сертифицированными значениями и результатами, полученными при проведении межлабораторных исследований для всех стандартных образцов и проб продуктов всех типов, особенно после коррекции данных результатов на массовое соотношение *C/H* (см. таблицы 5 и 6).

Приложение
(справочное)

Х.1 Дополнительные показатели прецизионности

Х.1.1 Показатели прецизионности определения концентрации серы в бензине

При проведении межлабораторных исследований (см. [5]) были проанализированы пять проб бензинов с приблизительными значениями концентрации общей серы в диапазоне от 5 до 70 мг/кг. Приведенные показатели прецизионности применимы для данного диапазона.

Номер 1 NIST SRM 2298, высокооктановый бензин;

Номер 2 NIST SRM 2296, бензин, содержащий 13 % этил-трет-бутилового эфира (ETBE);

Номер 3 NIST SRM 2299, реформулированный бензин;

Номер 4 Бензин, содержащий 5 % этанола;

Номер 11 Неэтилированный бензин регулярного качества.

Х.1.1.1 Повторяемость *r*

Расхождение между последовательными результатами испытания, полученными одним и тем же оператором на одном и том же оборудовании при одинаковых условиях испытания на идентичном испытуемом продукте в течение продолжительного периода времени при правильном выполнении метода, только в одном случае из двадцати может превысить значения, приведенные ниже. Повторяемость *r* может быть рассчитана по формуле (Х.1.1) для пяти проб бензина. Рассчитанные значения повторяемости приведены в таблице Х.1.1 и представлены графически на рисунке Х.1.1.

$$\text{Повторяемость } r = 0{,}5006 * X^{0{,}4377}, \text{ мг/кг}, \quad (X.1.1)$$

$$\text{Повторяемость } r = (0{,}5006 * (Y * 10000)^{0{,}4377})/10000, \text{ \% по массе}, \quad (X.1.2)$$

где *X* — концентрация общей серы, мг/кг;

Y — концентрация (массовая доля) общей серы, % по массе.

Х.1.1.2 Воспроизводимость *R*

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами испытаний, полученными различными операторами, работающими в различных лабораториях на идентичном испытуемом продукте в течение продолжительного периода времени при правильном выполнении метода, только в одном случае из двадцати может превысить значения, приведенные ниже. Воспроизводимость *R* может быть рассчитана по формуле (Х.1.2) для всех продуктов, охватываемых областью применения настоящего метода. Рассчитанные значения воспроизводимости приведены в таблице Х.1.1 и представлены графически на рисунке Х.1.2.

$$\text{Воспроизводимость } R = 1{,}4533 * X^{0{,}4377} \text{ мг/кг}, \quad (X.1.3)$$

$$\text{Воспроизводимость } R = (1{,}4533 * (Y * 10000)^{0{,}4377})/10000, \text{ \% по массе}, \quad (X.1.4)$$

где *X* — концентрация общей серы, мг/кг;

Y — концентрация (массовая доля) общей серы, % по массе.

Х.1.2 Показатели прецизионности определения концентрации серы в дизельном топливе

При проведении межлабораторных исследований (см. [5]) были проанализированы пять проб дизельного топлива с приблизительными значениями концентрации общей серы от 11 до 5500 мг/кг, являющимися предельными значениями диапазона, для которого применимы приведенные показатели прецизионности.

Номер 5 NIST SRM 2723a;

Номер 7 NIST SRM 2270;

Номер 8 NIST SRM 2724b;

Номер 15 Дизельное топливо;

Номер 22 Смесевое дизельное топливо, содержащее 5 % FAME (дизельное топливо В-5).

Х.1.2.1 Повторяемость *r*

Расхождение между последовательными результатами испытания, полученными одним и тем же оператором на одном и том же оборудовании при одинаковых условиях испытания на идентичном испытуемом продукте в течение продолжительного периода времени при правильном выполнении метода, только в одном случае из двадцати может превысить значения, приведенные ниже. Повторяемость *r* может быть рассчитана по формуле (Х.1.5) для пяти проб дизельного топлива. Рассчитанные значения повторяемости приведены в таблице Х.1.2 и представлены графически на рисунке Х.1.1.

$$\text{Повторяемость } r = 0{,}1037 * X^{0{,}8000}, \text{ мг/кг}, \quad (X.1.5)$$

$$\text{Повторяемость } r = (0{,}1037 * (Y * 10000)^{0{,}8000})/10000, \text{ \% по массе}, \quad (X.1.6)$$

где *X* — концентрация общей серы, мг/кг;

Y — концентрация (массовая доля) общей серы, % по массе.

X.1.2.2 Воспроизводимость *R*

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами испытаний, полученными различными операторами, работающими в различных лабораториях на идентичном испытуемом продукте в течение продолжительного периода времени при правильном выполнении метода, только в одном случае из двадцати может превысить значения, приведенные ниже. Воспроизводимость *R* может быть рассчитана по формуле (X.1.7) для всех продуктов, охватываемых областью применения настоящего метода. Рассчитанные значения воспроизводимости приведены в таблице X.1.2 и представлены графически на рисунке X.1.2.

$$\text{Воспроизводимость } R = 0{,}3856 * X^{0{,}8000} \text{ мг/кг}, \quad (X.1.7)$$

$$\text{Воспроизводимость } R = (0{,}3856 * (Y * 10000)^{0{,}8000})/10000, \text{ \% по массе}, \quad (X.1.8)$$

где *X* — концентрация общей серы, мг/кг;

Y — концентрация (массовая доля) общей серы, % по массе.

X.1.3 Показатели прецизионности определения концентрации серы с использованием приборов высокой мощности

Мощность источника рентгенофлуоресцентного излучения может влиять на прецизионность результатов, измеренных с помощью настоящего метода. Приборы с источниками излучения > 1000 Вт определены как приборы высокой мощности, приборы с источниками излучения <1000 Вт — как приборы малой мощности. При проведении межлабораторных исследований пять лабораторий использовали приборы малой мощности, десять лабораторий — приборы высокой мощности. Показатели прецизионности для приборов высокой мощности охватывают всю область применения настоящего метода.

X.1.3.1 Повторяемость *r*

Расхождение между последовательными результатами испытаний, полученными одним и тем же оператором на одном и том же оборудовании при одинаковых условиях испытания на идентичном испытуемом продукте в течение продолжительного периода времени при правильном выполнении метода, только в одном случае из двадцати может превысить значения, приведенные ниже. Повторяемость *r* может быть рассчитана по формуле (X.1.9) для проб продуктов всех типов. Рассчитанные значения повторяемости приведены в таблице X.1.3.

$$\text{Повторяемость } r = 0{,}08681 * X^{0{,}8383}, \text{ мг/кг}, \quad (X.1.9)$$

$$\text{Повторяемость } r = (0{,}08681 * (Y * 10000)^{0{,}8383})/10000, \text{ \% по массе}, \quad (X.1.10)$$

где *X* — концентрация общей серы, мг/кг;

Y — концентрация (массовая доля) общей серы, % по массе.

X.1.3.2 Воспроизводимость *R*

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами испытаний, полученными различными операторами в различных лабораториях на идентичном испытуемом продукте в течение продолжительного периода времени при правильном выполнении метода, только в одном случае из двадцати может превысить значения, приведенные ниже. Воспроизводимость *R* может быть рассчитана по формуле (X.1.11) для всех продуктов, охватываемых областью применения настоящего метода. Рассчитанные значения приведены в таблице X.1.3.

$$\text{Воспроизводимость } R = 0{,}3086 * X^{0{,}8383}, \text{мг/кг}, \quad (X.1.11)$$

$$\text{Воспроизводимость } R = (0{,}\ 086 * (Y * 10000)^{0{,}8383})/10000, \text{ \% по массе}, \quad (X.1.12)$$

где *X* — концентрация общей серы, мг/кг;

Y — концентрация (массовая доля) общей серы, % по массе.

Таблица X.1.1 — Показатели прецизионности для бензина

Концентрация серы *S*, мг/кг	Повторяемость *r*, мг/кг, значения по формуле (X.1.1)	Воспроизводимость *R*, мг/кг, значения по формуле (X.1.3)
5,0	1,01	2,94
10,0	1,37	3,98
25,0	2,05	5,95
70,0	3,21	9,33

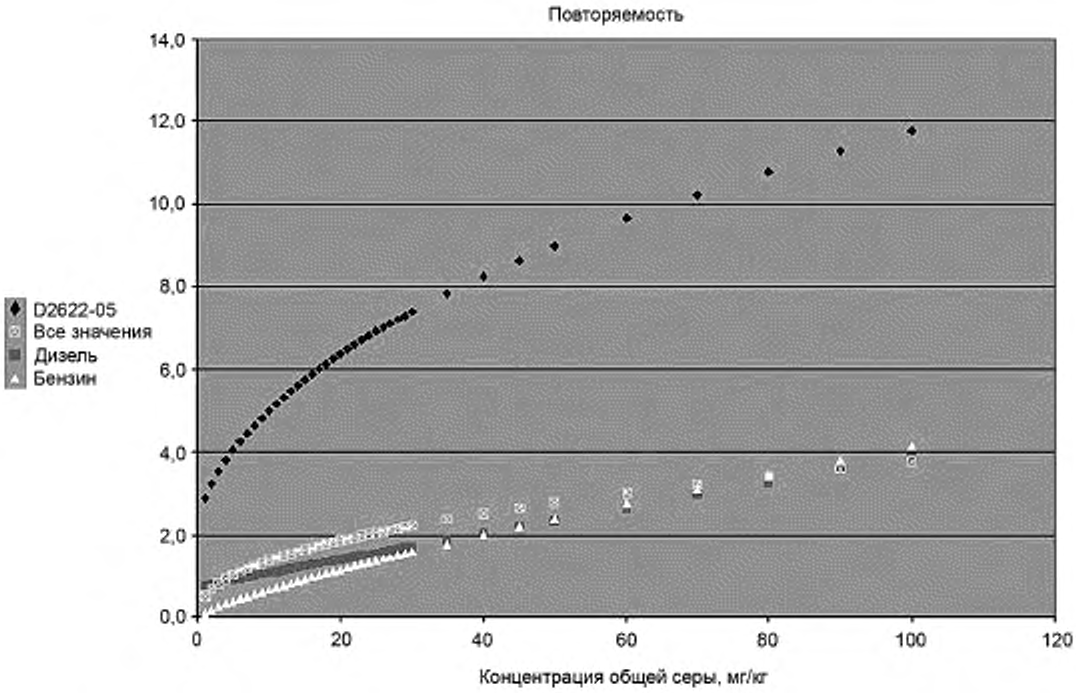


Рисунок X.1.1 — Повторяемость для бензина, дизельного топлива и проб продуктов всех типов в сравнении с повторяемостью метода ASTM D2622-05

Таблица X.1.2 — Показатели прецизионности для дизельного топлива

Концентрация серы S, мг/кг	Повторяемость r, мг/кг, значения по формуле (X.1.5)	Воспроизводимость R, мг/кг, значения по формуле (X.1.7)
11	0,71	2,63
25	1,36	5,06
100	4,13	15,35
500	15,0	55,6
1000	26,0	96,9
5500	102	379

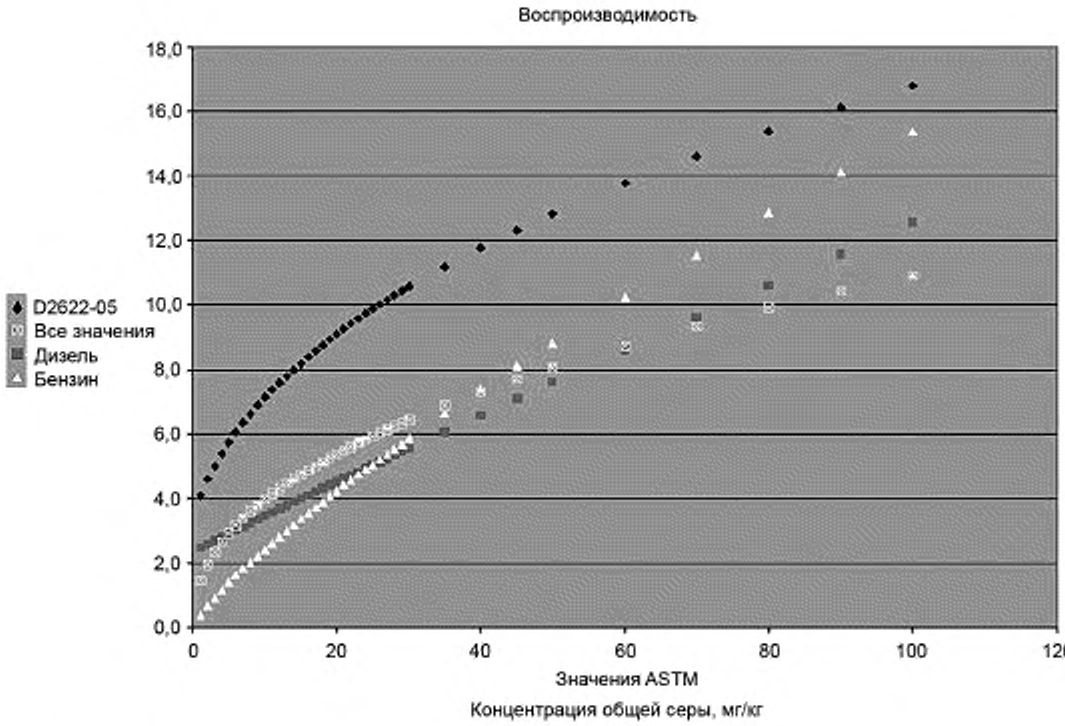


Рисунок X.1.2 — Воспроизводимость для бензина, дизельного топлива и проб продуктов всех типов в сравнении с воспроизводимостью метода ASTM D2622-05

Таблица X.1.3 — Показатели прецизионности приборов большой мощности для проб продуктов всех типов

Концентрация серы *S*, мг/кг	Повторяемость *r*, мг/кг, значения по формуле (X.1.9)	Воспроизводимость *R*, мг/кг, значения по формуле (X.1.11)
1,0	0,09	0,31
5,0	0,33	1,19
10,0	0,60	2,13
25,0	1,28	4,58
50,0	2,31	8,20
100,0	4,12	14,66
500	15,9	56,5
1000	28,4	101,0
5000	109,5	389,3
10000	196	696
46000	704	2501

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных стандартов ASTM межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного стандарта ASTM	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта
ASTM D4057	NEQ	ГОСТ 31873—2012 «Нефть и нефтепродукты. Методы ручного отбора проб»
ASTM D4177	NEQ	ГОСТ 2517—2012 «Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб»
ASTM D4294	IDT	ГОСТ 32139—2013 «Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии»
ASTM D4927	—	*
ASTM D6259	—	*
ASTM D6299	—	*
ASTM D7343	—	*
ASTM E29	—	*

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

Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:

- IDT — идентичные стандарты;
- NEQ — неэквивалентные стандарты.

УДК 665.6/.7:543.632.461(083.74)(476) МКС 75.160.20 IDT

Ключевые слова: нефть, нефтепродукты, определение содержания серы, метод рентгенофлуоресцентной спектрометрии с волновой дисперсией

БЗ 12—2018/33

Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Л.С. Лысенко*
Компьютерная верстка *Е.Е. Кругова*

Сдано в набор 02.11.2018. Подписано в печать 21.11.2018. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 3,26. Уч.-изд. л. 2.94.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

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

gost.e-ecolog.ru