МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 32139— 2019

НЕФТЬ И НЕФТЕПРОДУКТЫ

Определение содержания серы методом 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 Федеральным государственным унитарным предприятием «Российский научно-технический центр информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия» (ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»), Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы» на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 30 октября 2019 г. № 123-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
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 ноября 2019 г. № 1237-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 32139—2019 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2020 г.

5 Настоящий стандарт идентичен стандарту ASTM D4294 — $16^{\varepsilon 1}$ «Стандартный метод определения серы в нефти и нефтепродуктах энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрией» («Standard test method for sulfur in petroleum and petroleum products by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry», IDT).

Стандарт разработан подкомитетом D02.03 «Элементный анализ» комитета D02 «Нефтепродукты и смазочные материалы» Американского общества по испытаниям и материалам (ASTM).

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 ВЗАМЕН ГОСТ 32139—2013

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

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

© Стандартинформ, оформление, 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 2
3 Сущность метода 3
4 Назначение и применение 3
5 Помехи 3
6 Аппаратура 4
7 Реактивы 5
8 Подготовка кюветы для образца 7
9 Калибровка 7
10 Подготовка аппаратуры 10
11 Отбор проб 10
12 Проведение испытаний 10
13 Вычисления 11
14 Оформление результатов 11
15 Контроль качества 11
16 Прецизионность и смещение 12
Приложение X1 (справочное) Дополнительные положения по прецизионности для дизельного топлива 15
Приложение X2 (справочное) Дополнительные положения по прецизионности для бензина 16
Приложение X3 (справочное) Обращение с топливами, содержащими оксигенаты 17
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных стандартов ASTM межгосударственным стандартам 18

Поправка к ГОСТ 32139—2019 Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Армения	AM	ЗАО «Национальный орган по стандартизации и метрологии» Республики Армения

(ИУС № 10 2021 г.)

Поправка к ГОСТ 32139—2019 Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Предисловие. Таблица согласования	—	Азербайджан | AZ | Азстандарт

(ИУС № 9 2023 г.)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

НЕФТЬ И НЕФТЕПРОДУКТЫ

Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии

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

Дата введения — 2020—07—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод определения общего содержания серы в нефти и нефтепродуктах, представляющих собой однофазные продукты и жидкости в условиях окружающей среды, способные разжижаться при умеренном нагревании или растворимые в углеводородных растворителях. Такими продуктами являются дизельное и судовое топливо, реактивное топливо, керосин, другие дистилляты нефти, нафта, нефтяной остаток, мазут, базовое смазочное масло, гидравлическое масло, нефть, неэтилированный бензин, этанольное топливо, биодизельное топливо (см. примечание 2) и другие подобные нефтепродукты.

Примечание 1 — Топлива, содержащие в качестве оксигенатов этанол или метанол, содержание которых превышает значения, указанные в таблице 1, могут быть испытаны настоящим методом, но положения по прецизионности и смещению к ним не применимы (см. приложение Х3).

Примечание 2 — С целью обеспечения точности результатов испытаний образцов с высоким содержанием кислорода (более 3 % масс.) они должны быть разбавлены, как указано в 1.3, или должен быть проведен подбор матрицы, соответствующей образцу.

1.2 В межлабораторных испытаниях по определению прецизионности было установлено, что диапазон определения серы настоящим методом составляет от 17,0 мг/кг до 4,6 % масс. Оценка объединенного предела количественного определения (PLOQ) настоящего метода испытаний, вычисленная по ASTM D6259, составляет 16,0 мг/кг. Поскольку оборудование, используемое для испытаний по настоящему методу, может отличаться по чувствительности, то применимость настоящего метода испытания для содержания серы приблизительно менее 20,0 мг/кг следует определять в каждом конкретном случае. Оценка предела обнаружения равна трехкратному среднеквадратичному отклонению воспроизводимости, а оценка предела количественного определения[1)] — десятикратному среднеквадратичному отклонению воспроизводимости.

Таблица 1 — Содержание мешающих компонентов[A)]

Наименование компонента	Допустимое содержание, % масс.
Фосфор	0,3
Цинк	0,6
Барий	0,8

[1)] Analytical Chemistry, Vol. 55, 1983, pp. 2210—2218. (Аналитическая химия, том 55, 1983 г., с. 2210—2218).

Издание официальное

Окончание таблицы 1

Наименование компонента	Допустимое содержание, % масс.
Свинец	0,9
Кальций	1,0
Хлор	3,0
Этанол (см. примечание 11)	8,6
Метанол (см. примечание 11)	6,0
Метиловые эфиры жирных кислот (FAME)	5,0
[A)] Значения допустимого содержания мешающих компонентов, указанные в настоящей таблице, были установлены вычислением суммы произведений массового коэффициента поглощения на массовую долю каждого присутствующего компонента. Вычисления проводили для разбавленных представительных образцов, содержащих примерно 3,0 % мешающих компонентов и 0,5 % серы.	

1.3 Образцы с содержанием серы более 4,6 % масс. можно разбавить таким образом, чтобы содержание серы в разбавленном продукте находилось в диапазоне определения, предусмотренном настоящим методом испытания. По сравнению с неразбавленными образцами разбавленные образцы могут давать бóльшие ошибки, чем приведенные в разделе 16.

1.4 Результаты испытания летучих образцов (таких, как бензин с высоким давлением насыщенных паров или легкие углеводороды) могут не соответствовать установленной прецизионности из-за избирательных потерь легких продуктов во время испытания.

1.5 Основным допущением настоящего метода испытаний является предположение, что матрицы стандартов и матрицы образцов хорошо соответствуют друг другу или что различия в матрицах учтены (см. 5.2). Несоответствие матриц может быть вызвано расхождениями в соотношении углерод — водород (C/H) между образцами и стандартами (см. раздел 5) или присутствием других гетероатомов.

1.6 Значения в единицах системы СИ рассматривают как стандартные. В настоящем стандарте другие единицы измерения не используют.

1.7 В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности, связанных с его применением. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за установление соответствующих правил по технике безопасности и охране здоровья персонала, а также определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты [для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного стандарта, для недатированных — последнее издание (включая все изменения к нему)]:

2.1 Стандарты ASTM[2)]

ASTM D4057, Standard practice for manual sampling of petroleum and petroleum products (Стандартная практика по ручному отбору проб нефти и нефтепродуктов)

ASTM D4177, Standard practice for automatic sampling of petroleum and petroleum products (Стандартная практика по автоматическому отбору проб нефти и нефтепродуктов)

ASTM D6259, Standard practice for determination of a pooled limit of quantitation (Стандартная практика по определению объединенного предела количественного определения)

ASTM D6299, Standard practice for applying statistical quality assurance and control charting techniques to evaluate analytical measurement system performance (Стандартная практика по применению статистических приемов обеспечения качества и контрольных диаграмм для оценки работы аналитической измерительной системы)

[2)] Уточнить ссылки на стандарты ASTM можно на сайте ASTM www.asgost.e-ecolog.ru е поддержки клиентов ASTM по адресу электронной почты gost.e-ecolog.ru Информацию о томе ежегодного сборника стандартов (Annual Book of ASTM Standards) следует смотреть на странице сводной информации о стандарте на сайте ASTM.

ASTM D7343, Standard practice for optimization, sample handling, calibration, and validation of X-ray fluorescence spectrometry methods for elemental analysis of petroleum products and lubricants (Стандартная практика по оптимизации, работе с образцами, калибровке и проверке методов рентгенофлуоресцентной спектрометрии для элементного анализа нефтепродуктов и смазочных материалов)

ASTM E29, Standard practice for using significant digits in test data to determine conformance with specifications (Стандартная практика по применению значащих цифр в данных испытаний для определения соответствия спецификациям)

3 Сущность метода

3.1 Помещают испытуемый образец в пучок излучения, испускаемого рентгеновской трубкой. Измеряют результирующее возбужденное характеристическое рентгеновское излучение и для получения значения общего содержания серы в процентах по массе или миллиграммах на килограмм сравнивают полученный сигнал счетчика импульсов с сигналами, полученными при испытании заранее приготовленных калибровочных образцов, которые охватывают исследуемый диапазон концентраций: 0,0 % масс. — 0,1 % масс.; 0,1 % масс. — 1,0 % масс.; 1,0 % масс. — 5,0 % масс. (см. ASTM D7343).

4 Назначение и применение

4.1 Настоящий метод испытаний обеспечивает быстрое и прецизионное определение общего содержания серы в нефти и нефтепродуктах при минимальной подготовке образца. Обычное время анализа образца составляет от 1 до 5 мин.

4.2 Качество многих нефтепродуктов связано с количеством присутствующей в них серы. Значение содержания серы необходимо для производственных целей. Кроме того, на федеральном, государственном и местном уровнях действуют регламенты, которые ограничивают содержание серы в некоторых топливах[3)].

4.3 Настоящий метод испытания предусматривает способ, позволяющий определить соответствие нефтепродуктов по содержанию серы техническим условиям или нормативным показателям.

4.4 Если настоящий метод применяют к нефтепродуктам с матрицей, значительно отличающейся от матрицы калибровочных материалов, установленных в 9.1, то при представлении результатов следует соблюдать предупреждения и рекомендации, указанные в разделе 5.

5 Помехи

5.1 Спектральные помехи обусловлены близостью характеристических рентгеновских линий элементов, содержащихся в образце, и ограниченной способностью детектора полностью их разделять. В результате образуются спектральные пики, которые перекрывают друг друга. Спектральные помехи могут возникать от образцов, содержащих алкилсвинец, кремний, фосфор, кальций, калий, галогениды и частицы катализатора в концентрациях, превышающих десятую часть измеренного содержания серы или более чем несколько сот миллиграммов на килограмм (ppm). Для введения поправок на помехи следует обратиться к инструкции изготовителя.

5.2 Эффекты матрицы обусловлены изменениями содержания элементов в образце. Эти изменения непосредственно влияют на поглощение рентгеновского излучения, чем и изменяют интенсивность излучения каждого элемента. Например, присадки, улучшающие эксплуатационные характеристики, такие как оксигенаты в бензине, могут влиять на результат определения содержания серы. Другие связанные с матрицей помехи могут возникнуть из-за присадок, содержащих тяжелые металлы, алкилсвинец и такие элементы, как кремний, фосфор, кальций, калий и галогениды, особенно если они присутствуют в концентрациях, превышающих десятую часть измеренного содержания серы или более чем несколько сот миллиграммов на килограмм [частей на миллион (ppm)]. Эти типы помех всегда присутствуют при рентгенофлуоресцентном анализе и не имеют отношения к спектральным помехам.

[3)] На территории государств — членов Евразийского экономического союза действует технический регламент Таможенного союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту».

5.3 Компенсировать оба типа помех, указанных в 5.1 и 5.2, в современных приборах можно с использованием встроенного программного обеспечения для обратной свертки спектров или внесением поправки на перекрывание и поправки на межэлементное влияние множественной регрессией или другими математическими методами.

5.4 Обычно нефтепродукты, имеющие состав, отличающийся от масел, указанных в 9.1, можно испытывать со стандартами, приготовленными на основе материалов с тем же или аналогичным составом. Таким образом, бензин можно моделировать смешением изооктана с толуолом в соотношении, которое приближается к истинному содержанию ароматических углеводородов в испытуемых образцах. Испытания стандартов, полученных из моделированного бензина, должны приводить к более точным результатам, чем результаты испытаний, полученные с использованием белых масел. Предложения по использованию разбавителей приведены в таблице 2.

Примечание 3 — Для нефтепродуктов, содержащих взвешенную воду, рекомендуется перед проведением испытания обезвоживать образец или образец должен быть тщательно гомогенизирован и немедленно испытан. Помехи будут максимальными, если вода образует слой над прозрачной пленкой, что приведет к изменению интенсивности рентгеновского излучения при определении серы. Одним из методов полного удаления воды является центрифугирование образца в условиях герметичности при соблюдении всех мер по обеспечению сохранения целостности испытуемого образца.

Таблица 2 — Разбавители матрицы

Матрица	Разбавитель матрицы	Альтернативный разбавитель
Дизельное топливо, судовое топливо	Дизельное топливо	Керосин
Нафта	Керосин	—
Керосин	Керосин	Дизельное топливо
Остаточные продукты, мазут	Смазочное масло	MOWH[A)]
Базовые смазочные масла	Смазочное масло	MOWL[B)]
Гидравлическое масло	Смазочное масло	MOWL[B)]
Нефть	Смазочное масло	MOWH[A)]
Реактивное топливо	Керосин	—
Бензин	Бензин	—
[A)] Тяжелое белое минеральное масло. [B)] Легкое белое минеральное масло.		

6 Аппаратура

6.1 Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр

Используют любые энергодисперсионные рентгенофлуоресцентные спектрометры, если их конструкция включает указанные далее компоненты, и результаты, полученные на таком спектрометре, эквивалентны полученным на образцах, представляющих интерес. Конструкция должна включать следующие компоненты:

6.1.1 Источник рентгеновского излучения с энергией возбуждения более 2,5 кэВ.

6.1.2 Съемную кювету, обеспечивающую глубину образца не менее 4 мм, диаметром не менее 10 мм со сменными, пропускающими рентгеновские лучи окошками из пленки по 7.6.

6.1.3 Детектор рентгеновского излучения с высокой чувствительностью и разрешающей способностью (полная ширина на половине максимума, FWHM), не превышающей 800 эВ при 2,3 кэВ.

6.1.4 Фильтры или другие средства, позволяющие отделить излучение серы K_α от другого рентгеновского излучения более высокой энергии.

6.1.5 Электронные устройства для преобразования сигнала и обработки данных, которые включают счет интенсивности рентгеновского излучения не менее чем по двум энергетическим зонам, поправки на спектральные наложения и перевод интенсивности рентгеновского излучения серы в содержание в процентах по массе.

6.1.6 При оптимизированных условиях измерения спектрометр должен иметь чувствительность для измерения содержания серы на уровне 0,05 % масс. с погрешностью, связанной со статистикой счета с одним среднеквадратичным отклонением не более 0,5 % по сравнению с уровнем 500 мг/кг. Это требование относится к образцам с содержанием серы менее 1000 мг/кг.

6.1.7 Дисплей или принтер, выводящий показания содержания серы в процентах по массе и/или в миллиграммах на килограмм.

6.2 Весы неавтоматического действия

Используют весы неавтоматического действия с пределом допускаемой погрешности взвешивания, с ценой деления 0,1 мг и пределом взвешивания до 100 г.

Примечание 4 — Эксплуатацию спектрометров с рентгеновскими трубками осуществляют в соответствии с инструкциями изготовителя по технике безопасности.

7 Реактивы

7.1 Чистота реактивов

Используют реактивы квалификации ч. д. а. или х. ч. Если нет других указаний, реактивы должны соответствовать спецификациям Комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества (ACS)[4]. Допускается использовать реактивы, соответствующие другим спецификациям, при условии, что они не снижают точности определения.

7.2 Ди-*н*-бутилсульфид (DBS)

Стандартный образец высокой степени чистоты с сертифицированным содержанием серы. Сертифицированное содержание серы и чистоту используют при расчете точных концентраций калибровочных стандартных растворов (см. 9.1). (**Предупреждение** — Ди-*н*-бутилсульфид огнеопасен и токсичен.)

Примечание 5 — Важно знать не только концентрацию серы в ди-*н*-бутил-сульфиде, но и степень чистоты, т. к. примеси также могут содержать соединения серы.

7.3 Вещество(а) для контроля поправки на дрейф (рекомендуемое)

Установлено, что для контроля поправки на дрейф пригодно несколько различных материалов. Соответствующие образцы для контроля дрейфа должны быть стабильными при неоднократном воздействии рентгеновского излучения. Рекомендуется использовать стабильные жидкости, подобные полисульфидным маслам, или стеклянные или металлические образцы. Не следует использовать жидкости, спрессованный порошок или твердые материалы, которые изменяют свои свойства при многократном воздействии рентгеновского излучения. Примеры пригодных серосодержащих материалов включают восстановимый жидкий нефтяной материал, металлический сплав или плавленый стеклянный диск. Скорость счета для вещества для контроля в комбинации со счетом времени должна быть достаточной, чтобы относительная ошибка счета была менее 1 %. Скорость счета для образца вещества для контроля определяют при калибровке (см. 9.2.1) и анализе (см. 12.2). Эти скорости счета используют для расчета коэффициента поправки на дрейф (см. 15.6).

7.3.1 Поправка на дрейф обычно выполняется автоматически с использованием программного обеспечения, хотя расчет можно легко сделать вручную. Значение коэффициента поправки на дрейф для высокостабильных рентгеновских спектрометров не может значительно отличаться от единицы.

7.4 Полисульфидное масло

Полисульфидное масло обычно представляет собой нонилполисульфиды с известным содержанием серы в процентах, разбавленные углеводородной матрицей (**Предупреждение** — Полисульфидное масло может вызвать кожную аллергическую реакцию).

---

[4] Химические реактивы, спецификации Американского химического общества, Американское химическое общество, Washington, DC. По испытаниям реактивов, не включенных в список Американского химического общества, следует обращаться в Analar Standards for Laboratory Chemicals, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K., and the United States Pharmacopeia and National Formulary, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

Примечание 6 — Полисульфидные масла — высокомолекулярные масла, содержащие высокие концентрации серы (до 50 % масс.). Для них характерны хорошие физические свойства, такие как низкая вязкость, низкая летучесть, длительный срок хранения, при этом они полностью смешиваются с белым маслом. Полисульфидные масла всегда доступны в продаже. Содержание серы в концентрате полисульфидного масла определяют, разбавляя его белым маслом, не содержащим серу, с последующим прямым сравнительным анализом с эталонными материалами NIST (Национального института стандартов и технологий США)[5].

7.5 Белое минеральное масло (MOW)

Белое минеральное масло квалификации х. ч. (или «реактив ACS») с содержанием серы менее 2 мг/кг или другой пригодный базовый материал с содержанием серы менее 2 мг/кг. При определении низкого уровня содержания серы (менее 200 мг/кг) необходимо содержание серы (любое значение) базового материала включить в расчет концентрации калибровочного стандарта (см. 9.1). Если содержание серы в растворителе или реактивах не сертифицировано, их проверяют на отсутствие серы. Для приготовления калибровочных стандартов используют самые чистые доступные марки химических реактивов.

7.6 Пленка, пропускающая рентгеновские лучи

Используют любую пленку, устойчивую к воздействию испытуемого образца, не содержащую серу и пропускающую рентгеновские лучи. Пригодными являются пленки из полиэфира, полипропилена, поликарбоната и полиимида. Однако образцы с высоким содержанием ароматических углеводородов могут растворять пленки из полипропилена, поликарбоната и полиэфира.

7.7 Продувочный газ — гелий (рекомендуемый)

При необходимости использования гелия в качестве продувочного газа следуют рекомендациям изготовителя по соответствующим спецификациям.

7.8 Газ для счетчиков приборов, оборудованных проточными пропорциональными счетчиками

Чистота газа для счетчиков приборов должна соответствовать спецификации, предоставляемой изготовителем оборудования.

7.9 Кюветы для образцов

Используют кюветы, совместимые с образцом и требованиями к конструкции спектрометра. При испытании нефтепродуктов с очень низким содержанием серы (менее 50 мг/кг) предпочтительны одноразовые кюветы.

7.10 Образцы для проверки калибровки

Используют порции одного или более жидких стандартных образцов нефти или нефтепродуктов с известным или сертифицированным содержанием серы (включая полисульфидные масла, ди-*н*-бутилсульфид, тиофены и т. п.), не используемые при построении калибровочной кривой. Образцы для проверки калибровки следует использовать при определении прецизионности и точности начальной калибровки (см. раздел 9).

7.11 Образцы контроля качества (образцы QC)

Представительные по отношению к испытуемым образцам стабильные образцы нефти или нефтепродукта или твердые вещества, которые регулярно испытывают для подтверждения, что система находится в пределах статистического контроля (см. раздел 15).

Примечание 7 — Предпочтительно проводить проверку с использованием образцов контроля качества и контрольных карт. Проведение контроля качества находится в компетенции отдельной лаборатории.

---

[5] Допускается применять стандартные образцы для градуировки и контроля качества, произведенные на территории государств — участников Соглашения и внесенные в соответствующий реестр (например, Реестр межгосударственных стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов государств — участников Соглашения).

Примечание 8 — Часто используемые образцы QC можно приготовить сочетанием хранящихся типичных образцов при условии их стабильности. В качестве веществ для контроля поправки на дрейф рекомендуется использовать твердые вещества. Образцы QC должны быть стабильными в течение длительного времени.

8 Подготовка кюветы для образца

8.1 Перед каждым применением многоразовых кювет для образцов их очищают и сушат. Одноразовые кюветы повторно не используют. Материалом для окошка обычно служит полиэфирная или поликарбонатная пленка толщиной менее 10 мкм (см. 7.6). Поликарбонатная пленка является предпочтительной из-за ее высокой пропускающей способности для рентгеновского излучения. При анализе каждого образца заменяют окошко кюветы. Не следует касаться внутренней поверхности кюветы, части пленки окошка кюветы или окошка прибора на пути рентгеновского излучения. Отпечатки пальцев могут повлиять на показания прибора при анализе продуктов с низким содержанием серы. Складки на пленке влияют на интенсивность пропускаемого рентгеновского излучения. Поэтому для обеспечения точных результатов важно, чтобы пленка была натянутой и чистой. После замены типа и толщины пленки окошка проводят повторную калибровку спектрометра.

8.2 В полиэфирных пленках были выявлены примеси, которые могут оказывать влияние на измерение низких уровней содержания серы, и их количество может изменяться в разных партиях. Поэтому перед использованием каждого нового рулона или партии пленки проводят повторную калибровку.

8.3 Образцы с высоким содержанием ароматических соединений могут растворять полиэфирные, полипропиленовые и поликарбонатные пленки. В таких случаях для рентгеновских окошек, кроме этих пленок, можно использовать другие материалы при условии, что они не содержат загрязнений другими элементами. Дополнительным материалом для окошка кюветы является полиимидная фольга толщиной 6 мкм. Несмотря на то, что она сильнее поглощает рентгеновское излучение серы, она может быть более предпочтительным материалом для окошка, т. к. является более стойкой к химическому воздействию ароматических соединений и обладает более высокой механической прочностью.

9 Калибровка

9.1 Готовят калибровочные стандарты тщательным разбавлением по массе сертифицированного стандартного образца ди-*н*-бутилсульфида белым маслом, не содержащим серу, или другим пригодным базовым материалом (см. 7.5). Концентрации неизвестных образцов должны находиться в используемом диапазоне калибровки. В таблице 3 представлены примеры рекомендуемых стандартов с номинальным содержанием серы для диапазонов содержания серы, представляющих интерес. При расчете концентрации стандартов менее 0,02 % масс. (200 мг/кг) учитывают любую серу в базовом материале по формуле (1). Взвешивают с максимальной точностью рекомендуемую массу DBS и разбавитель матрицы. Важно, чтобы была известна фактическая масса, и таким образом действительная концентрация приготовленных стандартов может быть вычислена и введена в прибор для проведения калибровки. Содержание серы S, % масс., вычисляют по формуле

$$S = \frac{M_{DBS}\, S_{DBS} + M_{MOW}\, S_{MOW}}{M_{DBS} + M_{MOW}}, \quad (1)$$

где M_{DBS} — фактическая масса DBS, г;

S_{DBS} — содержание серы в DBS, % масс, обычно 21,91 % масс.;

M_{MOW} — фактическая масса минерального белого масла, г;

S_{MOW} — содержание серы в минеральном белом масле, % масс.

Для любого источника серы содержание серы S, % масс., вычисляют по формуле

$$S = \frac{M_{SC} S_{SC} + M_D S_D}{M_{SC} + M_D}, \quad (2)$$

где M_{SC} — масса серосодержащего соединения, г;

S_{SC} — содержание серы в серосодержащем соединении, % масс.;

M_D — масса разбавителя, г;

S_D — содержание серы в разбавителе, % масс.

Таблица 3 — Состав первичных стандартов

Содержание серы, % масс.	Масса разбавителя матрицы, г	Масса ди-*н*-бутилсульфида, г
5,0	48,6	14,4
0,1	43,6	0,2

9.1.1 Калибровочные стандарты можно также приготовить тщательным смешением сертифицированных стандартных образцов (CRM) с одной и той же матрицей с сертифицированными значениями содержания серы и их неопределенностями[6)].

9.1.2 Альтернативно стандарты можно приготовить последовательным разбавлением по массе полисульфидных масел (см. примечание 5) белым маслом, не содержащим серу. Калибровочную кривую, полученную на свежеприготовленном полисульфидном масле, следует проверять с использованием образцов CRM, прослеживаемых к NIST или другим национальным метрологическим институтам. После построения калибровочной кривой с использованием полисульфидного масла калибровочные стандарты хранят в бутылках из желтого стекла при комнатной температуре, защищенными от воздействия прямых солнечных лучей. Стандарты на основе полисульфидного масла можно готовить по широкому диапазону концентраций от низких (мг/кг) до высоких уровней содержания серы (% масс.). Их легко приготовить в большом количестве и они являются хорошими стандартами контроля качества. Для обеспечения гомогенности по всему объему до отбора свежих аликвот рекомендуется встряхивать стандарты на основе полисульфидного масла. Высокая молекулярная масса этих соединений обеспечивает очень низкий уровень давления паров, которое замедляет диффузию через рентгеновскую пленку. Следовательно, во время измерения можно использовать автоматический пробоотборник. Калибровочные кривые, подготовленные с использованием полисульфидного масла, также демонстрируют линейность и помогают аналитику наглядно представить себе полный динамический диапазон аналитического метода.

Примечание 9 — Можно использовать доступные в продаже стандарты при условии, что сертифицированное значение содержания серы приблизительно равно номинальному содержанию, указанному в таблице 3.

9.1.3 Точно взвешивают соответствующее количество разбавителя матрицы, указанное в таблице 3, и переносят в подходящий узкогорлый контейнер, затем точно взвешивают соответствующее количество ди-*н*-бутилсульфида высокой степени чистоты, переносят в тот же контейнер и тщательно перемешивают при комнатной температуре [рекомендуется использовать магнитную мешалку с покрытием из политетрафторэтилена (PTFE)].

9.1.4 Готовят калибровочные стандарты с концентрациями серы, попадающими в один или более из трех диапазонов, указанных в таблице 4, в зависимости от ожидаемого уровня серы в испытуемых образцах путем разбавления первичных стандартов соответствующим разбавителем матрицы. Стандарты также можно получить смешением CRM (по 9.1.1) или разбавлением полисульфидного масла (по 9.1.2).

Примечание 10 — При необходимости можно приготовить и проанализировать дополнительные стандарты с промежуточными концентрациями серы относительно приведенных в таблице 4 (см. 9.1.1).

Таблица 4 — Предлагаемые диапазоны калибровочных стандартов содержания серы

От 0 до 1000 мг/кг	От 0,10 % масс. до 1,00 % масс.	От 1,0 % масс. до 5,0 % масс.
0[A), B)]	0,10	1,0
5[B)]	0,25	2,0

[6)] См. статью Kelly W. R., MacDonald B. S., Leigh, S. D., «A Method for the preparation of NIST traceable fossil fuel standards with concentrations intermediate to SRM values», Journal of ASTM International, Vol.4, No. 2, 2007 (Метод приготовления прослеживаемых стандартов NIST ископаемого топлива с промежуточными концентрациями относительно значений SRM).

Окончание таблицы 4

От 0 до 1000 мг/кг	От 0,10 % масс. до 1,00 % масс.	От 1,0 % масс. до 5,0 % масс.
10[B)]	0,50	3,0
100[B)]	1,00	4,0
250	—	5,0
500	—	—
750	—	—
1000	—	—

[A)] Базовый материал.

[B)] При калибровке эти стандарты анализируют дважды и используют отдельные значения или среднеарифметическое значение этих измерений.

9.1.5 В продаже также имеются готовые стандарты для вышеупомянутых матриц.

9.1.6 Если разбавитель матрицы, используемый для приготовления стандартов, содержит серу, это значение содержания серы прибавляют к рассчитанному значению содержания серы подготовленных стандартов по формуле (1) (следует обратиться к поставщику относительно точного содержания серы или провести испытание минерального масла другим методом определения низких содержаний серы).

9.2 Сертифицированные калибровочные стандарты

9.2.1 Могут быть использованы калибровочные стандарты, сертифицированные ответственной организацией, если они применимы к испытуемому образцу. Например, такими стандартами могут являться стандартные эталонные материалы (SRM), приготовленные и сертифицированные NIST, и стандартный образец серы в остаточном нефтяном жидком топливе, сертифицированный Японским нефтяным институтом или другим национальным метрологическим институтом.

9.2.2 Стандарты с общим содержанием серы 100 мг/кг или менее должны быть проанализированы дважды. При калибровке используют отдельные значения или среднеарифметическое значение этих измерений.

9.3 Калибровка прибора

Калибруют прибор, следуя инструкциям изготовителя, по соответствующим диапазонам, представленным в таблице 4. Обычно процедура калибровки включает установку прибора на регистрацию результирующей интенсивности рентгеновского излучения серы, после чего проводят измерение стандартов с известной концентрацией серы. Получают одно показание на каждом стандарте, используя рекомендуемое время счета для прибора по таблице 5. Для калибровочных стандартов с содержанием серы менее 100 мг/кг повторяют измерение, используя свежеприготовленную кювету для образца и свежую порцию образца. Сразу же повторяют процедуру, используя свежеприготовленные кюветы и свежие порции образцов. После анализа всех стандартов следуют инструкциям изготовителя для построения оптимальной калибровочной кривой на основе суммарного числа счетов серы для каждого стандарта (**Предупреждение** — Не допускается попадание легковоспламеняющихся жидкостей внутрь спектрометра).

Таблица 5 — Типичное время счета для определения содержания серы

Диапазон содержания серы, % масс.	Время счета, с
От 0,0000 до 0,1000	От 200 до 300
От 0,1 до 1,0	100
От 1,0 до 5,0	100

9.4 Образцы контроля качества (образцы QC)

Несколько дополнительных стандартов (стандартов QC) могут оказаться полезными. Стандарты контроля качества, подготовленные независимо в соответствии с 9.1, могут быть использованы так же, как и любые соответствующие сертифицированные стандарты в соответствии с 9.2. Концентрация серы в стандартах QC должна быть приблизительно равна ожидаемой концентрации серы в испытуемых образцах.

9.5 Хранение стандартов

Перед использованием стандарты хранят в бутылях из темного стекла (с навинчивающимися крышками с химически стойкой прокладкой) в темном прохладном месте. При обнаружении осадка или изменении концентрации серы стандарт утилизируют.

10 Подготовка аппаратуры

10.1 Аппаратуру подготавливают в соответствии с инструкциями изготовителя. По возможности прибор должен быть постоянно включен для поддержания оптимальной стабильности.

11 Отбор проб

11.1 Если нет других требований, пробы отбирают в соответствии с ASTM D4057 и ASTM D4177 или требованиями национальных стандартов на отбор проб нефтепродуктов. Образцы следует анализировать сразу же после наливания в кювету для образца и выхода воздушных пузырьков, образовавшихся из-за перемешивания.

12 Проведение испытаний

12.1 Перед проведением анализа неизвестных образцов анализируют образец QC, чтобы проверить, что метод испытания находится под контролем. Если повторяемость для выбранного образца QC изменяется более чем на значение повторяемости настоящего метода испытания для данной концентрации (принятое значение из таблицы 6), считают, что процедура находится вне контроля и прибор следует повторно калибровать перед проведением любого последующего анализа. Вместо жидких образцов можно использовать синтетический твердый образец QC (см. раздел 15).

12.2 Анализ неизвестных образцов

Наполняют кювету образцом примерно до 75 % ее вместимости. Перед заполнением кюветы может возникнуть необходимость подогрева вязких образцов для облегчения наливания их в кювету. Между окошком кюветы и жидким образцом не должно быть воздушных пузырьков. Каждый образец анализируют один раз. Если полученное значение концентрации серы менее 100 мг/кг, повторяют измерение, используя свежеприготовленную кювету для образца и свежую порцию образца, и определяют среднеарифметическое значение показаний содержания серы в неизвестном образце.

12.3 При анализе нескольких неизвестных образцов измеряют образец контроля качества в конце каждой партии, но не реже чем через каждые десять неизвестных образцов. Всегда, когда значение концентрации серы в образцах QC изменяется более чем на значение повторяемости настоящего метода испытания для данной концентрации (см. таблицу 6), анализ прекращают и выявляют источник погрешности. Используют образец QC с содержанием серы, близким к концентрации серы в неизвестных образцах (см. раздел 15).

Таблица 6 — Значения прецизионности для всех типов образцов

Общее содержание серы *X*, мг/кг	Повторяемость *r*, мг/кг [значения по формуле (3)]	Воспроизводимость *R*, мг/кг [значения по формуле (5)]
16,0	2,6	11
25,0	3,4	15

Окончание таблицы 6

Общее содержание серы *X*, мг/кг	Повторяемость *r*, мг/кг [значения по формуле (3)]	Воспроизводимость *R*, мг/кг [значения по формуле (5)]
50,0	5,4	24
100,0	8,5	37
500,0	24,0	105
1000,0	37,0	165
5000,0	105,0	465
10000,0	165,0	727
46000,0	440,0	1943
Примечание — Значения повторяемости и воспроизводимости в процентах по массе вычисляют по формулам (4) и (6) соответственно.		

12.4 Для образцов с содержанием общей серы не более 100 мг/кг проводят два последовательных определения. Каждое определение проводят на новой порции образца в соответствии с 12.1 и 12.2. Расхождение между повторными определениями не должно превышать значение повторяемости, указанное в таблице 6. Если расхождение больше, то исследуют процесс приготовления образца, чтобы идентифицировать любые источники загрязнения образца, и повторяют анализ. Причиной повторных измерений является выявление проблем, связанных с загрязнением образца, и улучшение прецизионности результатов при низких концентрациях серы.

Примечание 11 — Были рассчитаны концентрации этанола и метанола, обеспечивающие теоретическую смесь углеводородов и ди-*н*-бутилсульфида, к которой добавляли этанол (или метанол) до тех пор, пока значение суммы массовых коэффициентов, умноженных на массовые доли, не увеличится на 5 %. Другими словами, было рассчитано количество этанола (или метанола), вызвавшее отрицательную 5 %-ную погрешность в измерении концентрации серы. Эти сведения включены в таблицу 1 для информации о природе вовлеченной погрешности при определении серы в топливном этаноле (или топливах М-85 и М-100) по настоящему методу.

13 Вычисления

13.1 Содержание серы в образце вычисляется автоматически по калибровочной кривой.

14 Оформление результатов

14.1 Результаты регистрируют как общее содержание серы в процентах по массе с точностью до трех значащих цифр для содержания серы более 0,01 % масс. Для содержания серы менее или равного 0,01 % масс., результаты регистрируют в миллиграммах на килограмм. Результаты (мг/кг) регистрируют с точностью: до двух значащих цифр — для значений от 10 до 100 мг/кг, до одной значащей цифры — для значений менее 10 мг/кг. Указывают, что результаты были получены по настоящему методу испытания. Результаты округляют в соответствии с ASTM E29.

14.1.1 Для образцов с общим содержанием серы менее 100 мг/кг рассчитывают среднеарифметическое значение повторных определений и регистрируют по 14.1.

15 Контроль качества

15.1 Каждой лаборатории рекомендуется разработать программу обеспечения нахождения системы измерения по настоящему стандарту под статистическим контролем. Частью такой программы может быть регулярное испытание образцов QC и нанесение результатов на контрольную карту[7)]

[7)] ASTM MNL 7, Manual on presentation of data and control chart analysis, Section 3, Control chart for individuals, ASTM International, W. Conshohocken, PA (Руководство по представлению данных и анализу контрольных карт. Часть 3. Контрольные карты индивидуальных значений).

(см. 7.11). В соответствии с ASTM D6299 рекомендуется анализировать не менее одного типа образцов QC, являющегося представительным для типичных лабораторных образцов.

15.2 Дополнительно к испытанию образца QC (см. 7.11) рекомендуется ежедневно проводить калибровочный холостой опыт (например, масло — разбавитель).

15.2.1 Измеренное в холостом опыте содержание серы должно быть менее 2 мг/кг (0,0002 % масс.). Если измеренное в холостом опыте содержание серы более 2 мг/кг (0,0002 % масс.), повторно стандартизуют прибор и повторно проводят холостой опыт, используя свежий образец и свежую кювету. Если результат выпадает за установленный диапазон, выполняют калибровку полностью. При загрязнении отверстия для загрузки образца, особенно при анализе образцов с содержанием серы менее 20 мг/кг, перед дальнейшим применением необходимо открыть и очистить его в соответствии с рекомендациями изготовителя.

15.2.2 Следует отметить, что для получения хорошего соответствия калибровки при низких концентрациях серы необходимо изменить весовой коэффициент в регрессии.

15.3 Проверка правильности результатов

После проведения каждого измерения стандарта или образца следует выполнять процедуру проверки измерения. Оператору требуется проверить наличие таких признаков, как утечки образца из кюветы, деформация окошка кюветы, и провести визуальный осмотр пленки на наличие загрязнений и складок.

15.4 Рассмотрение полученного результата

Если результат рассматривают как выпадающий из установленного диапазона, следует выполнить повторный анализ, чтобы подтвердить аномальные результаты.

15.5 Следует регулярно проверять рабочие параметры продувочного газа на соответствие спецификациям изготовителя прибора.

15.6 Регулярно анализируют вещества для контроля поправки на дрейф и стандарты QC. Уровни допуска проведенных проверок с использованием этих веществ должны быть такими, чтобы, если результаты выходят за допуски, выполнялись поправки на дрейф или полная повторная калибровка. Если результат текущего измерения находится вне установленных допусков, то между последним принятым результатом анализа вещества для контроля поправки на дрейф или стандарта QC и точкой несоответствия все измерения следует повторить.

16 Прецизионность и смещение[8)]

16.1 Прецизионность

Прецизионность настоящего метода испытания была определена статистическим анализом результатов межлабораторных испытаний, проведенных на 27 образцах, включающих дистилляты, бензины с оксигенатами и без них, керосин, дизельное топливо, биодизель Е-85, остаточные топлива и нефть. Определение прецизионности охватило множество материалов с диапазоном общего содержания серы приблизительно от 1 мг/кг до 4,6 % масс. Объединенный предел количественного определения (PLOQ) общего содержания серы, равный 16,0 мг/кг, был установлен для всех типов образцов. Отдельные дополнения по прецизионности для дизельного топлива и бензина указаны в приложениях X1 и X2. Диапазоны содержания серы, представленные наборами образцов, наряду с данными прецизионности приведены в 16.1.1 и 16.1.2. Эти статистические данные применимы только к образцам с содержанием мешающих компонентов менее приведенных в таблице 1.

Примечание 12 — Испытания летучих материалов могут не соответствовать установленной прецизионности настоящего метода, т. к. селективные потери летучих веществ возможны до проведения испытания и при его проведении. Другой возможной причиной такого несоответствия является насыщение серой окошка кюветы для образца, приводящее к более высоким значениям содержания серы.

[8)] Подтверждающие данные хранятся в штаб-квартире ASTM International и могут быть получены по запросу исследовательского отчета RR:D02-1635.

16.1.1 Повторяемость *r*

Расхождение между последовательными результатами испытаний, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянных рабочих условиях на одном и том же испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода, может превышать следующие значения только в одном случае из двадцати. Повторяемость *r* (мг/кг или % масс.) вычисляют по формулам (3) и (4) для всех материалов, входящих в область применения настоящего метода. Вычисленные значения приведены в таблице 6.

$$r, \text{ мг/кг} = 0{,}4347\, X^{0{,}6446}; \quad (3)$$

$$r, \text{ \% масс.} = \frac{0{,}4347(Y\,10000)^{0{,}6446}}{10000}, \quad (4)$$

где X — общее содержание серы, мг/ кг;

Y — общее содержание серы, % масс.

16.1.2 Воспроизводимость *R*

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях, на одном и том же испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода, может превышать следующие значения только в одном случае из двадцати. Воспроизводимость *R* (мг/кг или % масс.) вычисляют по формулам (5) и (6) для всех материалов, входящих в область применения настоящего метода. Вычисленные значения приведены в таблице 6.

$$R, \text{ мг/кг} = 1{,}9182\, X^{0{,}6446}; \quad (5)$$

$$R, \text{ \% масс.} = \frac{1{,}9182(Y\,10000)^{0{,}6446}}{10000}, \quad (6)$$

где X — общее содержание серы, мг/ кг;

Y — общее содержание серы, % масс.

16.1.3 Значения повторяемости и воспроизводимости, полученные в вышеупомянутых межлабораторных испытаниях[6)], для дизельного топлива приведены в приложении Х1, для бензина — в приложении Х2.

16.2 Смещение

Межлабораторные испытания включали анализ 10 стандартных эталонных материалов (SRM) NIST. Сертифицированные значения содержания серы, значения, полученные в межлабораторных испытаниях (RR), значения действительного смещения и относительного смещения приведены в таблице 7. Предполагалось, что белое масло имело массовое соотношение С/Н 5,698 ($C_{22}H_{46}$). Действительного смещения, которое могло быть вызвано соотношением С/Н, не было.

16.2.1 При анализе восьми стандартных эталонных материалов (SRM) NIST на основе расчетов D2PP установлено отсутствие значимого смещения между сертифицированными значениями и результатами, полученными в данных межлабораторных испытаниях, для образцов любого типа.

Таблица 7 — Сравнение образцов NIST и результатов межлабораторных испытаний ASTM (RR)

Номер SRM NIST	Содержание серы, мг/кг, NIST	Номер образца RR	Матрица	Среднее содержание серы в RR, мг/кг	Действительное отклонение, мг/кг	Относительное отклонение, %	Значимость
2296	40,0	2	Реформулированный бензин (номинально 13 % ETBE)	46,3	+ 6,3	+ 15,80	Нет
2299	13,6	3	Реформулированный бензин	18,1	+ 4,5	+ 33,10	Нет
2770	41,6	7	Дизельное топливо	49,4	+ 7,8	+ 18,80	Нет
2724b	426,5	8	Дизельное топливо	430,8	+ 4,3	+ 1,01	Нет
2721	15832,0	9	Нефть (легкая высокосернистая)	16118,0	+ 288,0	+ 1,82	Да
2722	2104,0	10	Нефть (тяжелая малосернистая)	2082,0	– 21,0	– 1,00	Нет
1619b	6960,0	12	Остаточное топливо	6654,0	– 306,0	– 4,40	Да
1620c	45610,0	13	Остаточное топливо	45801,0	+ 191,0	+ 0,42	Нет

Приложение Х1
(справочное)

Дополнительные положения по прецизионности для дизельного топлива

Х1.1 Прецизионность для дизельного топлива

В межлабораторных испытаниях[6)] анализировали шесть образцов дизельного топлива с общим содержанием серы приблизительно от 20 до 5500 мг/кг:

номер 5 — дизельное топливо;
номер 7 — NIST SRM 2770;
номер 8 — NIST SRM 2724b;
номер 15 — дизельное топливо;
номер 17 — дизельное топливо;
номер 22 — дизельное топливо В-5, содержащее 5 % биодизельного топлива.

Х1.1.1 Повторяемость *r*

Расхождение между последовательными результатами испытаний, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянных рабочих условиях на одном и том же испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода, может превышать следующие значения только в одном случае из двадцати. Повторяемость *r* (мг/кг или % масс.) вычисляют по формулам (Х1.1) и (Х1.2) для шести образцов дизельного топлива. Вычисленные значения (мг/кг) приведены в таблице Х1.1.

$$r, \text{ мг/кг} = 1{,}6658\, X^{0{,}3300}; \quad (X.1.1)$$

$$r, \text{ \% масс.} = \frac{1{,}6658\,(Y\,10000)^{0{,}3300}}{10000}, \quad (X.1.2)$$

где X — общее содержание серы, мг/ кг;

Y — общее содержание серы, % масс.

Х1.1.2 Воспроизводимость *R*

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях, на одном и том же испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода, может превышать следующие значения только в одном случае из двадцати. Воспроизводимость *R* (мг/кг или % масс.) вычисляют по формулам (Х1.3) и (Х1.4) для шести образцов дизельного топлива. Вычисленные значения (мг/кг) приведены в таблице Х1.1.

$$R, \text{ мг/кг} = 8{,}9798\, X^{0{,}3300}; \quad (X.1.3)$$

$$R, \text{ \% масс.} = \frac{8{,}9798\,(Y\,10000)^{0{,}3300}}{10000}, \quad (X.1.4)$$

где X — общее содержание серы, мг/ кг;

Y — общее содержание серы, % масс.

Таблица Х1.1 — Значения прецизионности для дизельного топлива

Содержание серы, мг/кг	Повторяемость *r*, мг/кг [значения по формуле (Х1.1)]	Воспроизводимость *R*, мг/кг [значения по формуле (Х1.3)]
25	4,8	26
100	7,6	41
500	13,0	70
1000	16,0	88
5500	29,0	154

Приложение Х2
(справочное)

Дополнительные положения по прецизионности для бензина

Х2.1 Прецизионность для бензина

В межлабораторных испытаниях[6)] анализировали пять образцов бензинов с общим содержанием серы приблизительно от 11 до 5500 мг/кг:

номер 2 — бензин с 13 % ETBE;
номер 3 — реформулированный бензин;
номер 4 — бензин с 5 % этанола;
номер 11 — бензин;
номер 20 — Е-85.

Х2.1.1 Повторяемость *r*

Расхождение между последовательными результатами испытаний, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянных рабочих условиях на одном и том же испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода, может превышать следующие значения только в одном случае из двадцати. Повторяемость *r* (мг/кг или % масс.) вычисляют по формулам (Х2.1) и (Х2.2) для пяти образцов бензина. Вычисленные значения (мг/кг) приведены в таблице Х2.1.

$$r, \text{ мг/кг} = 1{,}4477\, X^{0{,}3661}; \quad \text{(Х.2.1)}$$

$$r, \text{ \% масс.} = \frac{1{,}4477\,(Y\,10000)^{0{,}3661}}{10000}, \quad \text{(Х.2.2)}$$

где X — общее содержание серы, мг/ кг;

Y — общее содержание серы, % масс.

Х2.1.2 Воспроизводимость *R*

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях, на одном и том же испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода, может превышать следующие значения только в одном случае из двадцати. Воспроизводимость *R* (мг/кг или % масс.) вычисляют по формулам (Х2.3) и (Х2.4) для пяти образцов бензина. Вычисленные значения (мг/кг) приведены в таблице Х2.1.

$$R, \text{ мг/кг} = 7{,}1295\, X^{0{,}3661}; \quad \text{(Х.2.3)}$$

$$R, \text{ \% масс.} = \frac{7{,}1295\,(Y\,10000)^{0{,}3661}}{10000}, \quad \text{(Х.2.4)}$$

где X — общее содержание серы, мг/ кг;

Y — общее содержание серы, % масс.

Таблица Х2.1 — Значения прецизионности для дизельного топлива

Содержание серы, мг/кг	Повторяемость *r*, мг/кг [значения по формуле (Х2.1)]	Воспроизводимость *R*, мг/кг [значения по формуле (Х2.3)]
50	6,0	30
100	7,8	38
500	14,0	69
1000	18,0	89
5500	34,0	167

Приложение Х3
(справочное)

Обращение с топливами, содержащими оксигенаты

Х3.1 Топлива М-85 и М-100 содержат 85 % и 100 % метанола соответственно. Топливо Е-85 содержит 85 % этанола. Эти топлива имеют высокое содержание кислорода, что приводит к значительному поглощению излучения серы K_α. Однако такие топлива можно анализировать, используя настоящий метод испытания, при условии, что калибровочные стандарты подготовлены в матрице, аналогичной образцу. Возможно уменьшение чувствительности и прецизионности. При определении повторяемости, воспроизводимости и смещения настоящего метода испытаний образцы топлив М-85 и М-100 не испытывали.

Х3.2 При анализе топлив М-85 и М-100 с калибровкой, проведенной на стандартах на основе белого масла, результат, полученный по 12.3 настоящего стандарта, делят на соответствующий коэффициент, как указано в формулах (Х3.1) и (Х3.2). Эта корректировка не требуется, если стандарты готовят в той же самой матрице, что и образцы, как указано в 5.2 настоящего стандарта.

$$S(\text{М-85}) = \frac{S}{0{,}59}; \qquad (\text{Х3.1})$$

$$S(\text{М-100}) = \frac{S}{0{,}55}, \qquad (\text{Х3.2})$$

где S — общее содержание серы, % масс.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных стандартов ASTM межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного стандарта ASTM	Степень соответствия	Обозначение и наименование межгосударственного стандарта
ASTM D4057	NEQ	ГОСТ 31873—2012 «Нефть и нефтепродукты. Методы ручного отбора проб»
ASTM D4177	—	*
ASTM D6259	—	*
ASTM D6299	—	*
ASTM D7343	—	*
ASTM E29	—	*

* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. До его принятия рекомендуется использовать перевод на русский язык данного стандарта. Официальный перевод данного стандарта находится в Федеральном информационном фонде стандартов.

Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов:

- NEQ — неэквивалентные стандарты.

УДК 665.6:546.22.06:006.354 МКС 75.080 IDT

Ключевые слова: нефть, нефтепродукты, сера, энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектрометрия

БЗ 1—2020

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *Р.А. Ментова*
Компьютерная верстка *Е.А. Кондрашовой*

Сдано в набор 29.11.2019. Подписано в печать 17.12.2019. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,79. Уч.-изд. л. 2,37.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,

117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Поправка к ГОСТ 32139—2019 Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Армения	AM	ЗАО «Национальный орган по стандартизации и метрологии» Республики Армения

(ИУС № 10 2021 г.)

Поправка к ГОСТ 32139—2019 Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Предисловие. Таблица согласования	—	Азербайджан | AZ | Азстандарт

(ИУС № 9 2023 г.)

gost.e-ecolog.ru