ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 53203— 2022

НЕФТЕПРОДУКТЫ

Определение серы методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии с дисперсией по длине волны

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2022

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Российский институт стандартизации» (ФГБУ «РСТ»), Техническим комитетом по стандартизации ТК 031 «Нефтяные топлива и смазочные материалы» на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 031 «Нефтяные топлива и смазочные материалы»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 10 октября 2022 г. № 1117-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к стандарту АСТМ Д2622—16 «Стандартный метод определения серы в нефтепродуктах рентгенофлуоресцентной спектрометрией с дисперсией по длине волны» (ASTM D2622—16 «Standard test method for sulfur in petroleum products by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry», MOD) путем изменения отдельных фраз (слов, ссылок, обозначений), которые выделены в тексте курсивом, а также исключения ссылок на стандарты АСТМ.

Стандарт АСТМ разработан подкомитетом Д02.03 «Элементный анализ» комитета Д02 «Нефтепродукты и смазочные материалы» Американского общества по испытаниям и материалам (АСТМ).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2012 (пункт 3.5)

5 ВЗАМЕН ГОСТ Р 53203—2008

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «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

© Оформление. ФГБУ «РСТ», 2022

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 2
4 Применение 3
5 Помехи 3
6 Аппаратура 4
7 Реактивы *и материалы* 4
8 Отбор и подготовка проб 6
9 Калибровка 7
10 Проведение испытания 9
11 *Обработка результатов* 11
12 *Оформление результатов* 12
13 Контроль качества 12
14 Прецизионность и смещение 13
Приложение X (справочное) X1 Дополнительные показатели прецизионности 16

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НЕФТЕПРОДУКТЫ

Определение серы методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии с дисперсией по длине волны

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

Дата введения — 2023—02—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания общей серы в нефти и нефтепродуктах, которые являются однофазными и жидкими при условиях окружающей среды, переходящими в жидкое состояние при умеренном нагревании или растворимыми в углеводородных растворителях. К таким продуктам относятся дизельные топлива, топлива для реактивных двигателей, керосин, другие дистиллятные топлива, нафта, топочный мазут, базовые смазочные масла, гидравлические масла, нефть, неэтилированный бензин, смеси бензина и этанола и биодизельное топливо.

1.2 Диапазон определяемых концентраций по настоящему стандарту составляет от 3 мг/кг общей серы [значение объединенного предела количественного определения (PLOQ)] до 4,6 % масс.* (наивысшее значение содержания общей серы в образцах, используемых при проведении межлабораторных испытаний).

Примечание 1 — Оборудование, используемое в настоящем методе испытаний, может отличаться по чувствительности. Возможность применения данного метода при содержании серы менее 3 мг/кг следует определять в каждом конкретном случае для волнодисперсионных рентгенофлуоресцентных приборов (WDXRF), позволяющих измерять более низкие значения, однако прецизионность настоящего метода в таком случае неприменима.

1.2.1 Значения предела количественного определения (LOQ) и прецизионность метода для испытательного оборудования конкретной лаборатории зависят от мощности источника прибора (низкая или высокая мощность), типа пробы и практики, установленной в лаборатории, для испытаний по настоящему стандарту.

1.3 Пробы с содержанием серы более 4,6 % масс. разбавляют, чтобы содержание серы было в диапазоне определяемых концентраций настоящего метода. Прецизионность результатов испытаний разбавленных проб может отличаться от указанной в разделе 14.

1.4 Результаты испытания летучих проб (например, для бензинов с высоким значением давления насыщенных паров или легких углеводородов) могут не соответствовать установленной прецизионности из-за частичной потери некоторых легколетучих соединений при проведении испытания.

1.5 Основное предположение настоящего метода испытания заключается в том, что матрицы стандартного и испытуемого образцов наиболее близки друг к другу или учтены различия матриц (см. 12.2). Несоответствие матриц калибровочного раствора и испытуемого образца может быть обусловлено различным соотношением C/H в пробах и калибровочных растворах или присутствием других мешающих гетероатомов или соединений (см. таблицу 1).

* Соответствует значению $46 \cdot 10^3$ мг/кг.

Издание официальное

Таблица 1 — Концентрации мешающих элементов (веществ)

Наименование	Допускаемое значение, % масс., не более
Фосфор	0,3
Цинк	0,6
Барий	0,8
Свинец	0,9
Кальций	1,0
Хлор	3,0
Кислород	2,8
Метиловые эфиры жирных кислот (FAME)	25,0
Этанол	8,6
Метанол	6,0

1.6 Значения, приведенные в единицах системы СИ, являются стандартными.

1.7 Применение настоящего стандарта связано с использованием опасных реактивов, материалов, операций и оборудования. В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за установление соответствующих правил безопасности и охраны труда, а также определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 2517 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб

ГОСТ 31873 Нефть и нефтепродукты. Методы ручного отбора проб

ГОСТ 32139 Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов (сводов правил) в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Сущность метода

Помещают образец в пучок рентгеновского излучения и измеряют пиковую интенсивность Kα-линии серы при длине волны 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. Сравнивают полученную чистую скорость счета импульсов с предварительно построенной калибровочной кривой или формулой вычисления содержания серы в миллиграммах на килограмм или процентах по массе (см. раздел 12).

4 Применение

4.1 Настоящий метод позволяет быстро и точно определить общее содержание серы в нефти и нефтепродуктах с минимальной подготовкой пробы. Продолжительность анализа одного образца обычно составляет от 1 до 2 мин.

4.2 Качество многих нефтепродуктов зависит от содержания в них серы. Информация о содержании серы необходима для организации процессов переработки. Ограничения содержания серы в некоторых видах топлива установлены в нормативных правовых актах, принятых федеральными, государственными или местными органами управления*.

4.3 Настоящим методом определяют соответствие содержания серы в нефти или нефтепродукте техническим требованиям или предельным значениям, регламентируемым нормативными правовыми актами.

4.4 Если метод применяют для испытания нефтепродуктов с матрицами, значительно отличающимися от матриц калибровочных растворов на основе белого масла, процедуры приготовления которых установлены в настоящем стандарте, то при интерпретации результатов следует учитывать рекомендации, приведенные в разделе 5.

Примечание 2 — *В Российской Федерации действуют также альтернативные методы определения содержания серы, например ГОСТ 32139.*

5 Помехи

5.1 Если элементный состав пробы (за исключением серы) значительно отличается от состава калибровочных растворов, можно получить ошибочные результаты содержания серы. Например, различие в соотношении углерода и водорода в пробе и в калибровочных растворах вносит ошибки в результаты определения. Некоторые мешающие элементы (соединения) и концентрации, при которых проявляется их влияние, приведены в таблице 1. Если из описания пробы или по результатам испытания установлено, что она содержит элементы (соединения), указанные в таблице 1, концентрация которых равна или превышает значения в таблице 1, такую пробу следует разбавить растворителем, не содержащим серу, для снижения влияния данного элемента (соединения).

Примечание 3 — Концентрации первых семи элементов, указанных в таблице 1, определены вычислением суммы массовых коэффициентов поглощения каждого присутствующего элемента, умноженных на массовую долю данного элемента. Вычисления проводили для разбавленных представительных проб, содержащих приблизительно 3 % мешающих веществ и 0,5 % серы.

5.2 Топлива с большим содержанием метиловых эфиров жирных кислот (FAME), этанола и метанола (см. таблицу 1) имеют высокое содержание кислорода, что приводит к значительному поглощению Kα-излучения серы и получению заниженных значений содержания серы. Такие топлива можно испытывать по настоящему стандарту с использованием поправочных коэффициентов (при калибровке с применением белого масла) или калибровочные растворы готовят таким образом, чтобы они соответствовали матрице испытуемой пробы (см. 11.5).

5.3 Нефтепродукты, состав которых отличается от состава белого масла, указанного в 7.5, можно испытывать при использовании калибровочных растворов, приготовленных из базовых веществ с таким же или аналогичным составом. Например, бензин можно моделировать смешением изооктана и толуола в соотношении, приблизительно соответствующем фактическому содержанию ароматических углеводородов в испытуемых пробах. Использование калибровочных растворов, приготовленных с использованием такого смоделированного бензина, может привести к получению более точных результатов по сравнению с результатами, получаемыми при использовании калибровочных растворов на основе белого масла.

5.4 *Для определения содержания серы предположительно более 100 мг/кг в смазочных маслах и присадках к ним рекомендуется использовать другой метод испытания, предусматривающий применение межэлементных поправочных коэффициентов.*

---

* 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».

6 Аппаратура

6.1 Спектрометр рентгенофлуоресцентный с волновой дисперсией (WDXRF), оснащенный оборудованием для детектирования рентгеновского излучения в диапазоне длин волн приблизительно от 0,52 до 0,55 нм (в частности, при длине волны 0,537 нм). Для обеспечения оптимальной чувствительности по сере прибор должен включать следующие элементы.

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

6.1.2 Дискриминатор импульсов по амплитуде или по энергии.

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

6.1.4 Кристалл-анализатор, обеспечивающий дисперсию Kα-излучения серы и фонового рентгеновского излучения в пределах диапазона углов используемого спектрометра. Обычно применяют германий или пентаэритрит (PET). Допускается по согласованию с изготовителем прибора использовать другие материалы.

6.1.5 Рентгеновская трубка, обеспечивающая возбуждение Kα-излучения серы. Применяют трубки с родиевым, хромовым или скандиевым анодом. Допускается использовать трубки с другими анодами.

Примечание 4 — Облучение избыточным высокоэнергетическим излучением, генерируемым рентгенофлуоресцентным спектрометром, опасно для здоровья. Оператор должен принимать соответствующие меры для предотвращения облучения не только прямыми рентгеновскими лучами, но также и вторичным или рассеянным излучением. Рентгенофлуоресцентный спектрометр следует эксплуатировать в соответствии с нормативными правовыми актами, регулирующими использование ионизирующего излучения.

6.2 Аналитические весы, обеспечивающие получение результатов взвешивания до 0,1 мг для навесок массой менее 100 г.

6.3 Допускается использовать аппаратуру и средства измерения (СИ), отличные от указанных, с характеристиками не хуже установленных настоящим стандартом и обеспечивающие получение достоверных результатов определения.

7 Реактивы *и материалы*

7.1 Чистота реактивов *и материалов*

Если нет других указаний, следует использовать реактивы квалификации ч. д. а. Допускается использовать реактивы другой степени чистоты, если предварительно установлено, что степень чистоты данных реактивов достаточно высокая и при их использовании не уменьшается точность определения.

Допускается использовать реактивы и материалы, отличные от указанных, с характеристиками не хуже установленных настоящим стандартом и обеспечивающие получение достоверных результатов определения.

7.2 Ди-*н*-бутилсульфид (DBS) высокой степени чистоты с аттестованным значением содержания серы. При расчете точных концентраций калибровочных растворов (см. 9.1) следует использовать аттестованное 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 — Важна не только чистота, но и содержание серы в ди-*н*-бутилсульфиде, поскольку примеси могут быть также серосодержащими соединениями. Для определения содержания серы разбавляют ди-*н*-бутилсульфид белым маслом (по массе), не содержащим серу, и анализируют прямым сравнением со стандартными образцами Национального института стандартов и технологий (NIST) или стандартными образцами других национальных организаций по стандартизации.

7.3 Контрольные образцы для коррекции дрейфа (при необходимости)

В качестве контрольных образцов для коррекции дрейфа следует применять материалы постоянного состава, стабильные при многократном воздействии рентгеновского излучения. Рекомендуется использовать стабильные жидкости, например полисульфидные масла, стекло или металлические образцы. Не допускается применять жидкости, спрессованные порошки и твердые материалы, которые

разлагаются при многократном воздействии рентгеновского излучения. Примерами пригодных серосодержащих материалов являются восстановленный жидкий нефтепродукт, металлический сплав или диск из спеченного стекла. Скорость счета и время счета импульсов для контрольного образца должны обеспечивать относительную погрешность счета менее 1 %. Скорость счета импульсов для контрольного образца определяют при калибровке (см. 9.4) и еще раз — при проведении испытания (см. 10.1). Полученные значения скорости счета импульсов используют для вычисления поправочного коэффициента для коррекции дрейфа (см. 11.1).

7.3.1 Автоматическая коррекция дрейфа обычно предусмотрена программным обеспечением, вычисление также можно выполнять вручную. Для рентгеновских приборов с высокой стабильностью величина поправочного коэффициента для коррекции дрейфа может незначительно отличаться от единицы.

7.4 Полисульфидное масло

Обычно используют нонилполисульфиды с известным содержанием серы, в процентах, разбавленные в углеводородной матрице. (**Предупреждение** — Может вызывать аллергические реакции кожи.)

Примечание 6 — Полисульфидные масла имеют высокую молекулярную массу и большое содержание серы (до 50 % масс.). Они обладают превосходными физическими свойствами, например низкой вязкостью, низкой летучестью, имеют длительный срок хранения, полностью смешиваются с белым маслом. Полисульфидные масла доступны в продаже. Для определения содержания серы разбавляют концентрат полисульфидного масла белым маслом, не содержащим серу, и анализируют прямым сравнением со стандартными образцами Национального института стандартов и технологий (NIST) или стандартными образцами других национальных организаций по стандартизации.

7.5 Минеральное белое масло

Минеральное белое масло квалификации х. ч. (чистота класса ACS) с содержанием серы менее 2 мг/кг или другое соответствующее базовое вещество, содержащее менее 2 мг/кг серы. Если предполагается, что при испытании образца будет получено низкое содержание серы (менее 200 мг/кг), то такое содержание серы в базовом веществе должно быть учтено при вычислении содержания серы в калибровочном растворе (см. 9.1). Если содержание серы в растворителе или реактиве не аттестовано, его следует проверить на отсутствие серы. При приготовлении калибровочных растворов используют реактивы самой высокой степени чистоты. Также важно измерять соотношение С/Н (см. раздел 12 и рисунок 1).



1 — изооктан; *2* — белое минеральное масло; *3* — толуол

Рисунок 1 — Зависимость относительной чувствительности определения серы от соотношения С/Н

7.6 Пленка, пропускающая рентгеновское излучение

Применяют любую пленку, пропускающую рентгеновское излучение, стойкую к воздействию пробы и не содержащую серу, — полиэфирную, полипропиленовую, поликарбонатную или полиимидную. Следует учитывать, что образцы с высоким содержанием ароматических углеводородов могут растворять полиэфирную и поликарбонатную пленку.

7.7 Газообразный гелий чистотой не менее 99,9 %.

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

7.9 Кюветы (одноразовые и многоразовые), устойчивые к воздействию образцов и пригодные для размеров применяемого спектрометра. При определении сверхнизких значений содержания серы (менее 50 мг/кг) предпочтительно использовать одноразовые кюветы.

7.10 Образцы для проверки калибровки, представляющие собой пробы одного или нескольких образцов нефти или жидких нефтепродуктов с известным или аттестованным значением содержания серы (включая полисульфидные масла, ди-*н*-бутилсульфид, тиофены и т. д.), которые не используют для построения калибровочной кривой. Образцы для проверки калибровки используют для определения прецизионности и точности начальной калибровки (см. 9.5).

7.11 Образцы для контроля качества (образцы QC) — стабильные образцы нефти, нефтепродуктов или твердых продуктов, являющиеся представительными по отношению к испытуемым продуктам и периодически испытываемые для проверки функционирования статистического контроля системы (см. раздел 13).

Примечание 7 — Предпочтительно проводить проверку контроля системы с использованием образцов QC и контрольных карт. Процедуры контроля с использованием образцов QC должны быть установлены в каждой отдельной лаборатории.

Примечание 8 — Образцы для контроля качества можно приготовить комбинированием остатков обычных стабильных проб. В качестве контрольных образцов для коррекции дрейфа рекомендуется использовать образцы твердых продуктов. Образцы для контроля качества должны быть стабильными в течение длительного времени.

8 Отбор и подготовка проб

8.1 *Отбор проб — по ГОСТ 2517 или ГОСТ 31873.*

8.2 При использовании многоразовых кювет их очищают и сушат перед каждым применением. Одноразовые кюветы не используют повторно. При испытании каждого образца в кювете необходимо использовать новый (неиспользованный) кусочек рентгеновской пленки. Следует избегать касаний внутренней поверхности кюветы, пленки, которая является окошком кюветы, или окошка прибора (при наличии), которые подвергают рентгеновскому излучению. Жировые пятна от отпечатков пальцев могут повлиять на результаты, получаемые при испытании образцов 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. При изменении типа или толщины пленки для окошка кюветы необходимо проверить калибровку или провести повторную калибровку. После заполнения кюветы образцом делают небольшое отверстие в пленке (для вентиляции), за исключением случаев, когда используют кювету закрытого типа.

8.3 Отбор, хранение и смешение проб осуществляют с применением надлежащих процедур. Охлаждают бензины и другие аналогичные летучие продукты для сохранения целостности представительной пробы при хранении; перед проведением испытания пробу выдерживают в условиях окружающей среды до достижения комнатной температуры. После достижения комнатной температуры образец испытывают.

8.4 Полиэфирные пленки разных партий могут содержать примеси или иметь разную толщину, оказывающие влияние на результат определения низких значений содержания серы. Поэтому при использовании пленки от новой партии следует проверять калибровку.

9 Калибровка

9.1 Калибровочные растворы готовят тщательным разбавлением (по массе) аттестованного образца ди-*н*-бутилсульфида белым маслом, не содержащим серу, или другим подходящим базовым веществом (см. 7.5). *Допускается использовать стандартные образцы утвержденного типа соответствующего состава.* Содержание серы в неизвестных пробах должно быть в диапазоне значений, охватываемом используемыми калибровочными растворами. В таблице 2 приведены рекомендуемые приблизительные номинальные значения содержания серы в калибровочных растворах в зависимости от исследуемого диапазона содержания серы в пробе.

Таблица 2 — Рекомендуемые калибровочные растворы для исследуемых диапазонов содержания серы

0—1000 мг/кг	0,10 % масс. — 1,00 % масс.	1,0 % масс. — 5,0 % масс.
0,0[A), B)]	0,100	1,0
5,0[B)]	0,250	2,0
10,0[B)]	0,500	3,0
100,0	1,000	4,0
250,0	—	5,0
500,0	—	—
750,0	—	—
1000,0	—	—
[A)] Базовое вещество. [B)] Испытывают калибровочные растворы дважды и для калибровки используют среднее значение.		

Если массовая доля серы в калибровочных растворах менее 0,02 % масс. (200 мг/кг), при вычислении содержания серы в калибровочных растворах S, % масс., следует учитывать содержание серы в базовом веществе по формуле

$$S = \frac{DBS \cdot S_{DBS} + WO \cdot S_{WO}}{DBS + WO}, \quad (1)$$

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

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

WO — фактическая масса белого масла, г;

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

Примечание 9 — При необходимости можно приготовить дополнительные калибровочные растворы с промежуточными значениями относительно приведенных в таблице 2 и 9.1.1.

9.1.1 Калибровочные растворы также можно приготовить тщательным смешением аттестованных стандартных образцов (CRM) с одинаковой матрицей с аттестованными значениями содержания серы.

9.1.2 Альтернативно калибровочные растворы можно приготовить последовательным разбавлением полисульфидного масла белым маслом (по массе), не содержащим серы (см. примечание 6). Калибровочную кривую на основе растворов полисульфидного масла сразу же после ее получения проверяют с использованием CRM, аттестованного организацией, компетентной для определения серы в соответствующей матрице. После построения калибровочной кривой на основе растворов полисульфидного масла калибровочные растворы хранят при комнатной температуре в бутылках из темного стекла, защищенных от воздействия прямых солнечных лучей. Калибровочные растворы полисульфидного масла можно приготовить в широком диапазоне содержания серы: от низких значений содержания серы в миллионных долях (ppm, мг/кг) до высоких значений содержания серы в процентах по массе (% масс.). Такие калибровочные растворы можно приготовить в большом количестве, они являются превосходными образцами для контроля качества. Рекомендуется перед отбором свежих аликвот для

обеспечения гомогенности встряхивать калибровочные растворы. Высокая молекулярная масса данных соединений серы приводит к очень низкому давлению насыщенных паров, что замедляет диффузию рентгеновского излучения через пленку, поэтому в процессе измерения можно использовать автосэмплер. Калибровочные кривые, полученные с использованием растворов полисульфидного масла, демонстрируют отличную линейность и дают оператору наглядное представление о полном динамическом диапазоне аналитического метода.

Примечание 10 — Можно использовать имеющиеся в продаже калибровочные растворы при условии, что в них точно известны значения содержания серы, которые приблизительно равны номинальным значениям, приведенным в таблице 2.

9.2 Для построения калибровочной кривой используют данные, полученные путем тщательного измерения интенсивности чистого излучения серы 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 испытывают последовательно два раза. Для калибровки можно использовать два отдельных значения или среднее арифметическое значение результатов измерений. Все пробы в данном диапазоне содержания серы также должны быть испытаны последовательно два раза в соответствии с 10.12, результаты должны быть указаны в протоколе испытания (см. 12.1.1).

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

$$C_S = a + bI \quad \text{линейная калибровка;} \quad (2)$$

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

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

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

где C_S — массовая доля серы. Единица измерения содержания серы зависит от подобранных калибровочных постоянных a, b и c;

a — подобранное смещение калибровочной линии (пересечение с осью ординат);

b — подобранный угол наклона калибровочной линии;

I — измеренная чистая интенсивность излучения серы;

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;

c — подобранный полином второго порядка калибровочной линии.

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

9.3.1 Подбирают калибровочные данные для нескольких диапазонов (при необходимости) в зависимости от исследуемого содержания серы, например для диапазонов значений массовой доли серы (см. таблицу 2): от 0 % масс. до 0,10 % масс., от 0,10 % масс. до 1,0 % масс. и от 1,0 % масс до 5,0 % масс.

Примечание 12 — Калибровочные кривые являются линейными до значений серы, равных примерно 0,10 % масс. При подборе калибровочных параметров для указанного диапазона значений оператор должен выбирать модель линейной калибровки. При подборе калибровочных параметров для более высоких значений серы следует выбирать модель поправки на влияние матрицы или модель полинома второго порядка.

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

9.5 Сразу же после завершения калибровки определяют содержание серы в одном или нескольких образцах для проверки калибровки (см. 7.10). Различия между двумя измеренными значениями должны находиться в пределах повторяемости настоящего метода (см. 14.1.1). Если данное условие не выполняется, проводят корректирующие действия и повторяют калибровку. При калибровке также следует учитывать степень несоответствия между матрицами калибровочных растворов и проб. Для данных материалов можно подготовить контрольные карты для проверки нахождения метода под статистическим контролем в соответствии с требованиями раздела 13.

10 Проведение испытания

10.1 Настройка прибора

Перед использованием волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра следует убедиться в работе прибора в соответствии с инструкцией изготовителя.

10.2 Следует обратить особое внимание на настройки гониометра приборов последовательного действия, т. е. убедиться в правильном размещении гониометра. Перед проведением калибровки углов гониометра настраивают дискриминатор импульсов по амплитуде (PHD) для каждого используемого элемента и фона. Сначала следует проверить угол, затем PHD и в случае существенного изменения настроек PHD следует повторно проверить угол. Неудовлетворительная калибровка угла может привести к неудовлетворительной настройке дискриминатора импульсов по амплитуде. 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 Учитывают известные помехи приборов. К помехам относят флуоресценцию кристалла, перекрывание линией трубки и спектральные помехи от любых элементов в составе материалов, из которых изготовлен прибор. Наиболее сильное мешающее влияние на измерение серы оказывает свинец. Некоторые из указанных помех можно исключить тщательной установкой окошка во время настройки PHD, помехи от элементов можно исключить 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 испытывать холостую пробу. Для образца, не содержащего серу, например базового вещества, определяют скорость счета импульсов при соответствующем пике серы и фоновых углах.

10.5 Вводят образец в кювету способом, приемлемым для конкретного используемого прибора. Поскольку излучение серы проникает в образец только на малую глубину, оно будет выделяться только из малой глубины образца, и рассеивание от кюветы и образца может изменяться. Убеждаются в том, что кювета заполнена образцом выше минимального уровня, превышение которого последующим добавлением образца не окажет существенного влияния на скорость счета импульсов. Как правило, кювету заполняют не менее чем на 2/3 от ее вместимости. В кювете с образцом оставляют небольшое вентиляционное отверстие (кроме кювет закрытого типа).

10.6 Помещают кювету с образцом в пучок рентгеновского излучения и выдерживают для приведения рентгеновского оптического пути в равновесное состояние.

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

Примечание 13 — Предполагают, что должно быть получено достаточное число счетов, если это практически возможно, чтобы обеспечить ожидаемый коэффициент вариации [относительное стандартное отклонение (rsd), %] 1 % или менее (при возможности). Если чувствительность и/или содержание не позволяют получить количество счетов, необходимое для достижения 1,0 %-ного коэффициента вариации, следует использовать общепринятые приемы, обеспечивающие наилучшую статистическую прецизионность за время проведения испытания.

10.8 Вычисляют коэффициент вариации CV, %, по формуле

$$CV = \frac{100\sqrt{N_p + N_b}}{N_p - N_b}, \quad (6)$$

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

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

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

Примечание 14 — Пригодность настроек фона будет зависеть от используемого анода рентгеновской трубки. При использовании хромового или скандиевого анода рекомендуется длина волны 0,5190 нм, для родиевого анода пригодна длина волны 0,5437 нм. Углы 2θ для различных кристаллов при фоновой и пиковой длине волны приведены в таблице 3.

Таблица 3 — Углы 2θ для различных кристаллов

Кристалл	2*d*, нм	Угол 2θ для Kα-линии серы (при 0,5373 нм)	Угол 2θ для фона	
			(при 0,5190 нм)	(при 0,5437 нм)
Пентаэритрит (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 содержание серы в пробе в соответствии с разделом 11.

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

10.12 Для проб с содержанием общей серы 100 мг/кг или менее проводят повторное определение. Каждое определение проводят по 10.5—10.10 на новой порции пробы. Расхождение между результатами определений не должно превышать значения повторяемости, указанного в 14.1.1. В противном случае проверяют процедуру подготовки пробы для выявления любых возможных источников ее загрязнения и повторяют испытание. Проведение повторных определений необходимо для выявления проблем, связанных с загрязнением пробы, с целью улучшения прецизионности метода для проб с низким содержанием серы.

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

10.13.1 Полученные данные (см. примечание 3) показали, что результаты испытания являются приемлемыми, если сумма произведений массовых коэффициентов поглощения на массовые доли для проб превышает сумму произведений массовых коэффициентов поглощения на массовые доли для калибровочных растворов не более чем на 4 % — 5 %. Помехи от поглощения являются аддитивными и могут быть только снижены разбавлением, но не устранены полностью. Поэтому значения таблицы 1 следует использовать как справочные значения допустимых концентраций, которые не создают значительной погрешности, и они не должны рассматриваться как абсолютные величины.

Примечание 15 — Влияние матричных помех можно также скорректировать эмпирически или теоретически.

Примечание 16 — Концентрации этанола и метанола вычислены исходя из того, что к теоретической смеси углеводородов и ди-*н*-бутилсульфида добавляли этанол (или метанол) до тех пор, пока сумма массовых коэффициентов поглощения, умноженная на массовые доли, не увеличилась на 5 %. Вычисляли количество этанола (или метанола), которое приводит к отрицательной 5 %-ной погрешности при определении содержания серы. Эта информация включена в таблицу 1 для предупреждения пользователей настоящего стандарта о характере возникающей погрешности при определении серы в смеси дизельного топлива с FAME, смеси бензина и этанола, топливах М-85 и М-100.

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

10.13.3 Определяют содержание серы в смеси по 10.5—10.9 и вычисляют содержание серы в исходном образце в соответствии с разделом 11.

11 *Обработка результатов*

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

$$F = \frac{A}{B}, \tag{7}$$

где 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 испытании.

11.2 Определяют скорректированную чистую скорость счета (интенсивность) R по формуле

$$R = \left(\frac{N_p}{S_1} - \frac{N_b F'}{S_2} \right) F, \tag{8}$$

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

S_1 — время, затраченное на накопление числа импульсов N_p, с;

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

F' — отношение числа импульсов/с при длине волны 0,5373 нм к числу импульсов/фона при использовании образца, не содержащего серу;

S_2 — время, затраченное на накопление числа импульсов N_b, с;

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

Примечание 17 — Для некоторых приборов в формуле (8) не используют коэффициент F. В таком случае F принимают равным единице. Пользователю рекомендуется строить диаграммы для коэффициента F и разрабатывать критерии его применения, основанные на стабильности работы прибора и принципах статистического контроля качества (SQC).

11.2.1 Коэффициент F' в формуле (8) используют для многоканальных спектрометров, которые применяют различные спектрометрические каналы для измерения пиковой и фоновой интенсивностей.

Примечание 18 — Построение диаграммы для коэффициента F', даже если его не используют в формуле (8), позволит пользователю заметить изменения в работе оборудования, вызванные загрязнением элементов аппаратуры, например кристаллов, коллиматоров и установленных окошек.

11.3 Вычисляют содержание общей серы в образце, подставляя значение скорректированной чистой скорости счета, определенное по формуле (8), в выбранную калибровочную модель, приведенную в разделе 9. Изготовитель оборудования, как правило, предоставляет соответствующее программное обеспечение для проведения требуемых вычислений.

11.4 Вычисляют содержание общей серы S, % масс., в разбавленном образце по формуле

$$S = S_b \frac{W_s + W_o}{W_s}, \tag{9}$$

где S_b — массовая доля серы в разбавленном образце, %;

W_s — масса исходного образца, г;

W_o — масса разбавителя, г.

11.4.1 Изготовитель прибора может предоставить программное обеспечение для выполнения данного вычисления, используя введение требуемых масс.

11.5 При испытании топлив с высоким содержанием FAME, этанола или метанола (см. таблицу 1) при проведении калибровки с использованием стандартных образцов на основе белого масла содержание серы в таком образце топлива S_{Fuel}, % масс., вычисляют по формуле

$$S_{Fuel} = \frac{M}{F}, \quad (10)$$

где M — значение по 11.3, % масс.;

F — поправочный коэффициент, например, для топлива М-85 равен 0,59, для топлива М-100 равен 0,55 (см. примечание 16).

11.5.1 Применение поправочного коэффициента не требуется, если калибровочные растворы готовят в такой же матрице, что и пробы, как указано в 5.2.

11.6 *Для получения более точного результата испытаний важно минимизировать количество корректировок.*

Примечание 19 — Существует несколько вариантов корректировки влияния оксигенатов на определение содержания серы в топливе с использованием метода WDXRF. Большинство пользователей настоящего метода используют расчет основных параметров, встроенный в программное обеспечение, который прибор выполняет автоматически для каждого образца после завершения испытания. Также используют опцию сопоставления матриц (см. 5.2), что затруднительно из-за разного содержания кислорода в серии образцов. Некоторые испытатели используют независимую программу для автоматической корректировки полученных результатов, применяя подход, аналогичный приведенному в 12.2, что аналогично рисунку 1, где соотношение С/Н корректируют вручную. Вариант по 10.13, как правило, не используют.

11.7 За результат испытания принимают среднее арифметическое значение двух определений.

12 *Оформление результатов*

12.1 Для неразбавленных образцов записывают результат, вычисленный в соответствии с 11.3, для разбавленных образцов — в соответствии с 11.4. Для содержания общей серы более 0,1000 % масс. записывают результат до трех значащих цифр. Для значения менее 0,1000 % масс. (1000 мг/кг) записывают результат в миллиграммах на килограмм: для содержания общей серы от 10 до 1000 мг/кг — до трех значащих цифр, для содержания общей серы менее 10 мг/кг — до двух значащих цифр. Указывают, что результаты были получены по настоящему стандарту.

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

12.2 Формула корректировки на соотношение углерод/водород (С/Н), применяемая при использовании белого масла в качестве базового вещества для калибровочных растворов и получаемая по идеальной прямой, показанной на рисунке 1, имеет следующий вид:

$$S_{C/H} = \frac{1{,}195 - 0{,}0164(C/H)_{WO}}{1{,}195 - 0{,}0164(C/H)} S_{WO}, \quad (11)$$

где $S_{C/H}$ — содержание серы, скорректированное на различие матриц по соотношению С/Н;

$(C/H)_{WO}$ — соотношение С/Н по массе для белого масла, равное 5,7 (см. рисунок 1);

(C/H) — соотношение С/Н по массе для образца;

S_{WO} — содержание серы по калибровочной кривой.

12.2.1 Значение соотношения С/Н по массе является входным параметром для каждой неизвестной пробы. Значение S_{WO} корректируют для разных соотношений С/Н. Соответственно, если калибровочные растворы готовят с использованием другого растворителя, вместо значения C/H_{WO} следует использовать соотношение С/Н для данного растворителя. Любые различия в соотношениях С/Н между калибровочными растворами и пробами будут вносить погрешность в результаты измерения (примеры приведены в таблице 6). Решение о том, является ли эта ошибка значительной, чтобы ее исправлять по формуле (11), принимает оператор.

13 Контроль качества

13.1 Каждой лаборатории рекомендуется разработать программу, обеспечивающую нахождение системы измерений, описанной в настоящем стандарте, в рамках статистического контроля. Одной из

составляющих данной программы должно быть регулярное использование и составление контрольных карт для образцов контроля качества (образцов QC) (см. 7.11). Рекомендуется, чтобы один из испытуемых образцов QC был представительным для типовых лабораторных проб.

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

13.2.1 Измеренное значение содержания серы в холостой пробе должно быть не более 2 мг/кг (0,0002 % масс.). Если содержание серы в холостой пробе превышает 2 мг/кг (0,0002 % масс.), повторно калибруют прибор и повторяют измерение холостой пробы (используют свежую пробу и новую кювету). Если полученный результат выходит за пределы допустимого диапазона, проводят полную калибровку прибора. При загрязнении порта для введения образца, особенно при испытании проб с содержанием серы менее 20 мг/кг, перед дальнейшим использованием его следует открыть и очистить в соответствии с рекомендациями изготовителя.

13.2.2 Для точного подбора калибровочной модели при низком содержании серы может потребоваться изменение весового коэффициента в регрессии. Также может быть полезным изменение используемого метода определения весового коэффициента. Многие программные пакеты по умолчанию используют квадратичную весовую функцию погрешности, но также имеют возможность использовать линейную весовую функцию погрешности или не применять весовую функцию при определении погрешности.

13.3 Оценка результатов

После испытания стандартного образца или пробы проводят процедуру оценки испытания. Для этого оператор должен проверить наличие визуально определяемых признаков повреждения образца, таких как утечки образца из кюветы, деформированное окошко кюветы, и осмотреть пленки.

13.4 Наблюдение за испытанием

Если полученный результат выпадает из установленного диапазона, повторно проводят испытание для подтверждения аномальных результатов.

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

13.6 Следует регулярно проводить измерения контрольных образцов для коррекции дрейфа и образцов QC. Допустимые уровни при проведении проверок с использованием результатов испытаний контрольных образцов должны быть такими, что в случае несоответствия результатов допустимым уровням должны выполняться протокол коррекции дрейфа или полная повторная калибровка. Если текущий результат испытания контрольного образца окажется за пределами допустимых уровней, все измерения, проводившиеся между последним допустимым результатом измерения контрольного образца и точкой несоответствия, необходимо провести повторно.

14 Прецизионность и смещение

14.1 Прецизионность была установлена на основе статистического анализа результатов межлабораторных испытаний 27 проб, включая бензины, дистилляты, биодизельное топливо, топочный мазут и нефть. Установлен объединенный предел количественного определения (PLOQ) содержания серы, значение которого для образцов всех типов составило приблизительно 3 мг/кг. Прецизионность испытания образцов бензина и дизельного топлива с использованием рентгенофлуоресцентных спектрометров с источниками излучения высокой мощности приведена в приложении Х1. Диапазоны значений содержания серы, представленные наборами образцов, и показатели прецизионности приведены в 14.1.1 и 14.1.2. Приведенные статистические данные применимы только к образцам с концентрацией мешающих элементов (веществ) менее указанных в таблице 1 (см. также 1.4).

14.1.1 Повторяемость *r*

Расхождение между результатами двух последовательных определений, полученными одним и тем же оператором на одном и том же оборудовании при постоянных рабочих условиях на идентичном испытуемом материале, при нормальном и правильном выполнении метода может превысить значения, приведенные ниже, только в одном случае из двадцати. Повторяемость r вычисляют по формулам (12) или (13) для всех материалов, на которые распространяется настоящий стандарт.

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

$$r = \frac{0{,}1462 \cdot (Y \cdot 10\,000)^{0{,}8015}}{10\,000} \text{ \% масс.,} \quad (13)$$

где X — содержание общей серы, мг/кг;

Y — содержание общей серы, % масс.

Вычисленные значения приведены в таблице 4.

Таблица 4 — Прецизионность метода для образцов всех типов

В миллиграммах на килограмм

Содержание общей серы S	Повторяемость r, значения по формуле (12)	Воспроизводимость R, 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
500,0	21,0	62,0
1000,0	37,0	108,0
5000,0	135,0	394,0
10000,0	235,0	687,0
46000,0	798,0	2333,0

14.1.2 Воспроизводимость *R*

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном испытуемом материале, при нормальном и правильном выполнении метода испытаний может превысить значения, приведенные ниже, только в одном случае из двадцати. Воспроизводимость R вычисляют по формулам (14) или (15) для всех материалов, на которые распространяется настоящий стандарт.

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

$$R = \frac{0{,}4273 \cdot (Y \cdot 10\,000)^{0{,}8015}}{10\,000} \text{ \% масс.,} \quad (15)$$

где X — содержание общей серы, мг/кг;

Y — содержание общей серы, % масс.

Вычисленные значения приведены в таблице 4.

14.1.3 Повторяемость и воспроизводимость результатов испытаний бензина и дизельного топлива при межлабораторном исследовании приведена в приложении Х1. В указанном приложении также приведены значения прецизионности и графики для рентгенофлуоресцентных спектрометров высокой мощности (более 1 кВт).

14.2 Смещение

В межлабораторном исследовании использовали 10 стандартных эталонных образцов (SRM) NIST. В таблице 5 приведены значения содержания серы в образцах SRM, значения, полученные при проведении межлабораторных круговых испытаний (RR), наблюдаемое и относительное смещение.

Таблица 5 — Сравнение результатов испытаний SRM и результатов межлабораторных круговых испытаний ASTM (RR)

Номер SRM NIST	Содержание серы в SRM, мг/кг	Номер пробы в RR	Матрица	Среднее значение содержания серы в RR, мг/кг	Воспроизводимость в RR, мг/кг	Смещение, мг/кг	Относительное смещение, %
2298	4,7	1	Бензин	6,0	2,9	1,3	27,70
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	0,50
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	2103,0	10	Нефть	2054,0	181,0	–49	–2,33
1619b	6960,0	12	Топочный мазут	6448,0	546,0	–512	–7,36
2721	15830,0	9	Нефть	15884,0	1170,0	54,0	0,34
1620c	45610,0	13	Топочный мазут	44424,0	3123,0	–1186,0	–2,60

В таблице 6 приведены значения содержания серы в образцах SRM, содержания серы, скорректированного с учетом соотношения C/H, при этом соотношение C/H (по массе) для белого масла принимали равным 5,698 ($C_{22}H_{46}$).

Таблица 6 — Сравнение результатов испытаний SRM и результатов межлабораторных круговых испытаний ASTM (RR) с использованием стандартного минерального масла, скорректированных на соотношение C/H

Номер SRM NIST	Содержание серы в SRM, мг/кг	Соотношение C/H по массе	Матрица	Среднее полученное значение содержания серы в RR, мг/кг	Среднее значение содержания серы, скорректированное на соотношение C/H в RR, мг/кг	Скорректированное значение смещения, мг/кг	Скорректированное значение относительного смещения, %
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
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	2103,0	7,22	Нефть	2054,0	2105,0	2,0	0,10
1619b	6960,0	8,80	Топочный мазут	6448,0	6804,0	–156	–2,24
2721	15830,0	7,17	Нефть	15884,0	16217,0	387,0	2,44
1620c	45610,0	7,93	Топочный мазут	44424,0	46535,0	935,0	2,05

14.2.1 Изменение относительной чувствительности определения серы в зависимости от соотношения C/H (по массе) приведено на рисунке 1.

14.2.2 Анализ 10 образцов SRM показал отсутствие значительного смещения между сертифицированными значениями и результатами, полученными при межлабораторном исследовании для всех SRM и образцов всех типов (в пределах измеренной воспроизводимости *R*), особенно после корректировки результатов на соотношение C/H (см. таблицы 5 и 6).

Приложение Х
(справочное)

Х1 Дополнительные показатели прецизионности

Х1.1 Прецизионность определения содержания общей серы в бензине

При проведении межлабораторных исследований испытывали пять образцов бензинов с приблизительными значениями содержания общей серы от 5 до 70 мг/кг, являющимися предельными значениями диапазона, для которого применимы приведенные показатели прецизионности:

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 — обычный неэтилированный бензин.

Х1.1.1 Повторяемость *r*

Расхождение между результатами последовательных определений, полученными одним и тем же оператором на одном и том же оборудовании при одинаковых условиях испытания на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при правильном выполнении метода, может превысить значения, приведенные ниже, только в одном случае из двадцати. Повторяемость *r* вычисляли по формулам (Х1.1) или (Х1.2), которые были выведены при межлабораторных исследованиях на основании данных пяти образцов бензина:

$$r = 0{,}5006 \cdot X^{0{,}4377} \text{ мг/кг}, \quad (X1.1)$$

$$r = \frac{0{,}5006 \cdot (Y \cdot 10\,000)^{0{,}4377}}{10\,000} \text{ \% масс.}, \quad (X1.2)$$

где X — содержание общей серы, мг/кг;

Y — содержание общей серы, % масс.

Вычисленные значения повторяемости приведены в таблице Х1.1 и на рисунке Х1.1.

Таблица Х1.1 — Значения прецизионности для бензина

В миллиграммах на килограмм

Содержание общей серы *S*	Повторяемость *r*, значение по формуле (Х1.1)	Воспроизводимость *R*, значение по формуле (Х1.3)
5,0	1,01	2,94
10,0	1,37	3,98
25,0	2,05	5,95
70,0	3,21	9,33

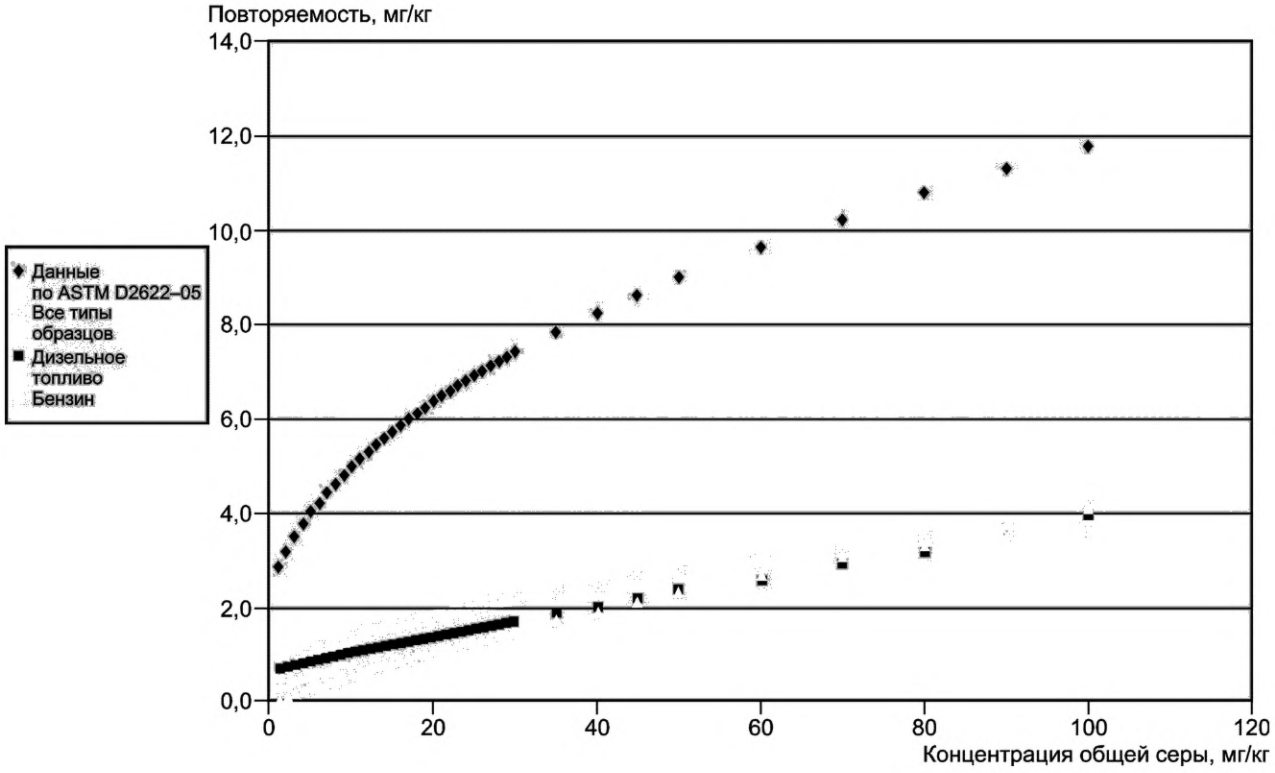

Рисунок Х1.1 — Повторяемость для образцов бензина, дизельного топлива и всех типов образцов в сравнении с текущими значениями АСТМ

Х1.1.2 Воспроизводимость *R*

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном испытуемом материале, при нормальном и правильном выполнении метода испытаний может превысить значения, приведенные ниже, только в одном случае из двадцати. Воспроизводимость *R* вычисляли по формулам (Х1.3) или (Х1.4), которые были выведены при межлабораторных исследованиях на основании данных пяти образцов бензина:

$$R = 1{,}4533 \cdot X^{0{,}4377} \text{ мг/кг}, \quad (X1.3)$$

$$R = \frac{1{,}4533 \cdot (Y \cdot 10\,000)^{0{,}4377}}{10\,000} \text{ \% масс.}, \quad (X1.4)$$

где X — содержание общей серы, мг/кг;

Y — содержание общей серы, % масс.

Вычисленные значения воспроизводимости приведены в таблице Х1.1 и на рисунке Х1.2.

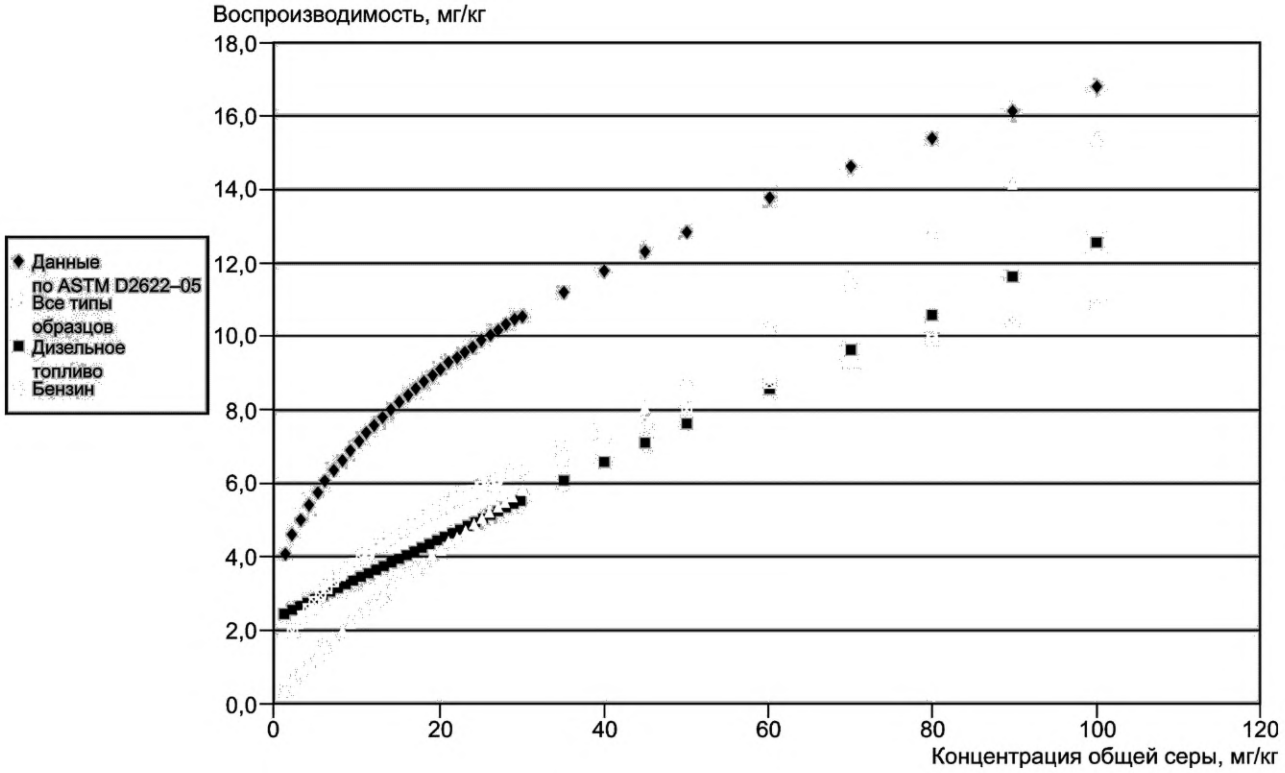

Рисунок Х1.2 — Воспроизводимость для образцов бензина, дизельного топлива и всех типов образцов в сравнении с текущими значениями АСТМ

Х1.2 Прецизионность определения содержания общей серы в дизельном топливе

При проведении межлабораторных исследований испытывали пять образцов дизельного топлива с приблизительными значениями содержания 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 — дизельное топливо, содержащее 5 % FAME (дизельное топливо В-5).

Х1.2.1 Повторяемость *r*

Расхождение результатов последовательных определений, полученных одним и тем же оператором на одном и том же оборудовании при одинаковых условиях испытания на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при правильном выполнении метода, может превысить значения, приведенные ниже, только в одном случае из двадцати. Повторяемость *r* вычисляли по формулам (Х1.5) или (Х1.6), которые были выведены при межлабораторных исследованиях на основании данных пяти образцов дизельного топлива:

$$r = 0{,}1037 \cdot X^{0{,}8000} \text{ мг/кг}, \quad (X1.5)$$

$$r = \frac{0{,}1037 \cdot (Y \cdot 10\,000)^{0{,}8000}}{10\,000} \text{ \% масс.}, \quad (X1.6)$$

где X — содержание общей серы, мг/кг;

Y — содержание общей серы, % масс.

Вычисленные значения приведены в таблице Х1.2 и на рисунке Х1.1.

Таблица Х1.2 — Значения прецизионности для дизельного топлива

В миллиграммах на килограмм

Содержание общей серы *S*	Повторяемость *r*, значение по формуле (Х1.5)	Воспроизводимость *R*, значение по формуле (Х1.7)
11	0,71	2,36
25	1,36	5,06
100	4,13	15,35
500	15,00	55,60
1000	26,00	96,90
5500	102,00	379,0

Х1.2.2 Воспроизводимость *R*

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном испытуемом материале, при нормальном и правильном выполнении метода испытаний может превысить значения, приведенные ниже, только в одном случае из двадцати. Воспроизводимость *R* вычисляли по формуле (Х1.7) или (Х1.8), которые были выведены при межлабораторных исследованиях на основании данных пяти образцов дизельного топлива:

$$R = 0{,}3856 \cdot X^{0{,}8000} \text{ мг/кг,} \quad (X1.7)$$

$$R = \frac{0{,}3856 \cdot (Y \cdot 10\,000)^{0{,}8000}}{10\,000} \text{ \% масс.,} \quad (X1.8)$$

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

Y — содержание общей серы, % масс.

Вычисленные значения приведены в таблице Х1.2 и на рисунке Х1.2.

Х1.3 Показатели прецизионности определения содержания общей серы с использованием приборов высокой мощности

Мощность источника рентгенофлуоресцентного излучения может оказывать влияние на прецизионность результатов, полученных по настоящему методу. Приборы с источником излучения более 1000 Вт считают приборами высокой мощности, приборы с источником излучения менее 1000 Вт — приборами малой мощности. При проведении межлабораторных исследований пять лабораторий использовали приборы малой мощности, 10 лабораторий — приборы высокой мощности. Показатели прецизионности для приборов высокой мощности охватывают всю область применения настоящего метода.

Х1.3.1 Повторяемость *r*

Расхождение результатов последовательных определений, полученных одним и тем же оператором на одном и том же оборудовании при одинаковых условиях испытания на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при правильном выполнении метода, может превысить значения, приведенные ниже, только в одном случае из двадцати. Повторяемость *r* вычисляли по формулам (Х1.9) или (Х1.10), которые были выведены при межлабораторных исследованиях образцов всех типов, испытанных с использованием приборов высокой мощности:

$$r = 0{,}08681 \cdot X^{0{,}8383} \text{ мг/кг,} \quad (X1.9)$$

$$r = \frac{0{,}08681 \cdot (Y \cdot 10\,000)^{0{,}8383}}{10\,000} \text{ \% масс.,} \quad (X1.10)$$

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

Y — содержание общей серы, % масс.

Вычисленные значения повторяемости приведены в таблице Х1.3.

Таблица Х1.3 — Значения прецизионности для дизельного топлива

В миллиграммах на килограмм

Содержание общей серы *S*	Повторяемость *r*, значение по формуле (Х1.9)	Воспроизводимость *R*, значение по формуле (Х1.11)
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
500,0	15,90	56,50
1000,0	28,40	101,00
5000,0	109,50	389,30
10000,0	196,00	696,00
46000,0	704,00	2501,00

Х1.3.2 Воспроизводимость *R*

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном исследуемом материале, при нормальном и правильном выполнении метода испытаний может превысить значения, приведенные ниже, только в одном случае из двадцати. Воспроизводимость *R* вычисляли по формуле (Х1.11) или (Х1.12), которые были выведены при межлабораторных исследованиях для образцов всех типов, испытанных с использованием приборов высокой мощности:

$$R = 0{,}3086 \cdot X^{0{,}8383} \text{ мг/кг}, \quad (X1.11)$$

$$R = \frac{0{,}3086 \cdot (Y \cdot 10\,000)^{0{,}8383}}{10\,000} \text{ \% масс.}, \quad (X1.12)$$

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

Y — содержание общей серы, % масс.

Вычисленные значения приведены в таблице Х1.2 и на рисунке Х1.2.

УДК: 665.71:543.632.461:543.427.4:006.354 ОКС 75.080

Ключевые слова: нефтепродукты, определение содержания серы, метод рентгенофлуоресцентной спектрометрии с дисперсией по длине волны

Редактор *Г.Н. Симонова*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *Л.С. Лысенко*
Компьютерная верстка *И.Ю. Литовкиной*

Сдано в набор 17.10.2022. Подписано в печать 24.10.2022. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 3,26. Уч-изд. л. 2,90.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

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