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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

**ГОСТ
32139—
2024**

НЕФТЬ И НЕФТЕПРОДУКТЫ

Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2024

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 Обществом с ограниченной ответственностью «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка» (ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка»), Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 031 «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 28 июня 2024 г. № 174-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Армения	AM	ЗАО «Национальный орган по стандартизации и метрологии» Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узбекское агентство по техническому регулированию

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 4 июля 2024 г. № 901-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 32139—2024 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2025 г. с правом досрочного применения

5 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к стандарту ASTM D4294—21 «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», MOD) путем изменения отдельных фраз (слов, ссылок), включения дополнительных фраз, которые выделены в тексте курсивом, а также путем изменения его структуры для приведения в соответствие с правилами, установленными в ГОСТ 1.5 (подразделы 4.2 и 4.3).

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

Результаты оценки смещения метода испытания приведены в приложении ДА.

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой указанного стандарта ASTM приведено в дополнительном приложении ДБ

6 ВЗАМЕН ГОСТ 32139—2019

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»

© Оформление. ФГБУ «Институт стандартизации», 2024



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

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

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 — 2025—07—01
с правом досрочного применения

1 Область применения

1.1 *Настоящий стандарт распространяется на нефть и нефтепродукты, представляющие собой в условиях окружающей среды однофазные продукты и жидкости, способные разжижаться при умеренном нагревании или растворимые в углеводородных растворителях, например, дизельное и судовое топливо, топливо для реактивных двигателей, керосин, другие дистилляты нефти, нефтяной остаток, мазут, базовое смазочное масло, гидравлическое масло, неэтилированный бензин, этанольное топливо, биодизельное топливо и др., а также газовый конденсат, дистилляты, получаемые из газового конденсата, и устанавливает метод определения содержания серы.*

1.2 *Настоящий стандарт применяют для определения содержания серы в диапазоне от 17,0 до 46 000 мг/кг (от 0,0017 % масс. до 4,6 % масс.).*

Примечания

1 Оценка объединенного предела количественного определения настоящего метода составляет 16,0 мг/кг (0,0016 % масс.).

2 Чувствительность оборудования, используемого для настоящего метода определения, может отличаться, поэтому применимость настоящего метода определения для содержания серы менее 20,0 мг/кг (0,002 % масс.) необходимо оценивать в каждом конкретном случае, при этом оценка предела обнаружения равна трехкратному среднеквадратичному отклонению воспроизводимости, а оценка предела количественного определения — десятикратному среднеквадратичному отклонению воспроизводимости.

3 Топлива, содержащие этанол или метанол в количестве, превышающем указанное в таблице 1, можно испытывать с использованием настоящего метода определения, однако значения прецизионности и смещения, установленные в настоящем стандарте, в данном случае не применимы.

4 Образцы с содержанием серы более 46 000 мг/кг (4,6 % масс.) разбавляют таким образом, чтобы содержание серы в разбавленном продукте находилось в диапазоне определения, предусмотренном настоящим стандартом. Для разбавления рекомендуется применять вещество, имеющее матрицу, схожую с испытуемым образцом. Прецизионность в случае анализа разбавленных образцов может быть хуже установленной в настоящем стандарте.

5 Образцы с содержанием кислорода более 30 000 мг/кг (3 % масс.) разбавляют или проводят подбор матрицы, соответствующей образцу.

6 Прецизионность в случае анализа летучих образцов таких, как, например, бензин с высоким давлением насыщенных паров или легкие углеводороды, может не соответствовать установленной в настоящем стандарте из-за потерь легких продуктов во время анализа.

7 Основным допущением настоящего метода определения является предположение, что матрицы градуировочных растворов и матрицы испытуемых образцов соответствуют друг другу или что различия в матрицах учтены. Несоответствие матриц может быть вызвано расхождениями в соотношении углерод — водород (C/H) между испытуемыми образцами и градуировочными растворами или присутствием других компонентов (см. таблицу 1).

Издание официальное

Таблица 1 — Содержание мешающих компонентов

Наименование компонента	Допустимое содержание, *мг/кг* (% масс.)
Фосфор	*3000* (0,3)
Цинк	*6000* (0,6)
Барий	*8000* (0,8)
Свинец	*9000* (0,9)
Кальций	*10 000* (1,0)
Хлор	*30 000* (3,0)
Этанол	*86 000* (8,6)
Метанол	*60 000* (6,0)
Метиловые эфиры жирных кислот (FAME)	*50 000* (5,0)
Примечание — Значения допустимого содержания мешающих компонентов, указанные в таблице, установлены вычислением суммы произведений массового коэффициента поглощения на массовую долю каждого присутствующего компонента. Вычисления проводили для разбавленных представительных образцов, содержащих 3,0 % мешающих компонентов и 0,5 % серы.	

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 2517 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб

ГОСТ 31873 Нефть и нефтепродукты. Методы ручного отбора проб

ГОСТ OIML R 76-1 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания[*]

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (gost.e-ecolog.ru по указателям национальных стандартов, издаваемым в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Сущность метода

Помещают испытуемый образец в пучок рентгеновского излучения. Измеряют результирующее возбужденное характеристическое рентгеновское излучение и для получения значения содержания серы в процентах по массе или миллиграммах на килограмм сравнивают полученный сигнал счетчика импульсов с сигналами, полученными при испытании заранее приготовленных градуировочных растворов, которые охватывают исследуемый диапазон концентраций, *мг/кг* (% масс.): *от 0 до 1000 включительно* (от 0,0 до 0,1 включительно); *свыше 1000 до 10 000 включительно* (свыше 0,1 до 1,0 включительно); *свыше 10 000 до 50 000 включительно* (свыше 1,0 до 5,0 включительно).

[*] В Российской Федерации также действует ГОСТ Р 53228—2008 «Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания».

4 Назначение и применение

4.1 Настоящий стандарт предназначен для быстрого определения содержания серы в нефти и нефтепродуктах (обычное время анализа образца составляет от 1 до 5 мин) при минимальной подготовке образца.

4.2 Содержание серы для нефти и нефтепродуктов влияет на их качество и определяется как для производственных целей, так и для оценки соответствия показателя установленным нормативам.

Примечание — При применении настоящего метода определения для нефтепродуктов с матрицей, значительно отличающейся от матрицы градуировочных растворов, соблюдают рекомендации, указанные в разделе 5.

5 Мешающие факторы

5.1 Спектральные помехи обусловлены близостью линий характеристических рентгеновских излучений элементов, содержащихся в образце, и ограниченной способностью детектора к их полному разделению. 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 несколько сотен миллиграммов на килограмм (ppm). Компенсация спектральных помех — в соответствии с инструкцией изготовителя спектрометра.

5.2 Матричные эффекты обусловлены изменениями содержания элементов в образце, *непосредственно влияющими на поглощение рентгеновского излучения, и изменением интенсивности 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 несколько сотен миллиграммов на килограмм (ppm). Матричные эффекты всегда присутствуют при рентгенофлуоресцентном анализе и не связаны со спектральными помехами.

5.3 Спектральные помехи и матричные эффекты могут быть скомпенсированы с использованием встроенного программного обеспечения спектрометра.

5.4 Нефтепродукты, имеющие состав, отличающийся от градуировочных растворов (см. 9.3) допускается испытывать с градуировочными растворами, приготовленными на основе материалов с тем же или аналогичным составом. Таким образом бензин можно моделировать смешением изооктана с толуолом в соотношении, близком к истинному содержанию ароматических углеводородов в испытуемых образцах. Использование градуировочных растворов, полученных из модельного бензина, способствует повышению точности результатов по отношению к использованию градуировочных растворов на основе белого минерального масла. Примеры используемых разбавителей матрицы приведены в таблице 2.

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	Тяжелое белое минеральное масло
Базовые смазочные масла	Смазочное масло	Легкое белое минеральное масло
Гидравлическое масло	Смазочное масло	Легкое белое минеральное масло
Нефть	Смазочное масло	Тяжелое белое минеральное масло
Топливо для реактивных двигателей	Керосин	—
Бензин	Бензин	—

5.5 Образцы нефти и нефтепродуктов, содержащие водную фазу, рекомендуется обезвоживать или тщательно гомогенизировать непосредственно перед проведением анализа. Помехи максимальны, если вода образует слой над прозрачной пленкой, что приводит к изменению интенсивности рентгеновского излучения при определении серы. Одним из способов полного удаления воды является центрифугирование образца.

6 Аппаратура

6.1 Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр

Используют любые энергодисперсионные рентгенофлуоресцентные спектрометры, конструкция которых включает следующие компоненты, указанные в 6.1.1—6.1.7.

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

6.1.2 Съемная кювета с возможностью заполнения образцом на глубину не менее 4 мм, диаметром не менее 10 мм со сменными окошками из пленки, пропускающими рентгеновские лучи.

Примечание — Используют кюветы, инертные по отношению к образцу. При испытании нефтепродуктов с содержанием серы менее 50 мг/кг предпочтительно использовать одноразовые кюветы.

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

6.1.4 Фильтры или другие средства, позволяющие отделить излучение серы Kα.

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 помехи и перевод интенсивности рентгеновского излучения серы в содержание в процентах по массе.

6.1.6 Для образцов с содержанием серы менее 1000 мг/кг (*0,1 % масс.*) спектрометр должен иметь чувствительность для измерения содержания серы на уровне 500 мг/кг (*0,05 % масс.*) с погрешностью, связанной со статистикой счета с одним среднеквадратичным отклонением не более 0,5 % относительно уровня 500 мг/кг *(0,05 % масс.)*.

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

6.2 Весы специального класса (I) точности по ГОСТ OIML R 76-1 с действительной ценой деления, не превышающей 0,0001 г.

Примечание — Для подтверждения указанных характеристик весов может потребоваться проведение их калибровки в условиях эксплуатации.

6.3 Магнитная мешалка (при необходимости).

Примечание — Рекомендуемое покрытие перемешивающего элемента — политетрафторэтилен.

6.4 Колбы конические узкогорлые вместимостью 100 см^3.

7 Реактивы *и материалы*

7.1 Чистота реактивов

Если не указано иное, используют реактивы квалификации не ниже х. ч.

Примечание — Допускается использовать реактивы квалификации, отличной от указанной, при условии, что они не снижают точность определения.

7.2 Ди-*н*-бутилсульфид (DBS)

Рекомендуется применять образцы высокой степени чистоты с *установленным* (сертифицированным) содержанием серы. *Установленное* (сертифицированное) содержание серы и чистоту используют при расчете точных концентраций градуировочных растворов.

Примечание — Необходимо знать содержание примесей в образце ди-*н*-бутилсульфида, т. к. они также могут содержать соединения серы.

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

Для контроля поправки на дрейф пригодно несколько различных веществ. Образцы для контроля дрейфа должны быть стабильными при неоднократном воздействии рентгеновского излучения. Рекомендуется использовать стабильные жидкости (подобные полисульфидным маслам), стеклянные или металлические образцы. Не используют жидкости, спрессованный порошок или твердые материалы, которые изменяют свои свойства при многократном воздействии рентгеновского излучения. Скорость счета для выбранного вещества в комбинации со счетом времени должна быть достаточной, чтобы относительная ошибка счета была менее 1 %. Скорость счета образца вещества для контроля поправки на дрейф определяют при градуировке и анализе *и используют для расчета коэффициента поправки на дрейф.*

Примечание — Поправка на дрейф обычно вносится автоматически с использованием программного обеспечения спектрометра. Значение коэффициента поправки на дрейф для высокостабильных энергодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометров не может значительно отличаться от 1.

7.4 Полисульфидное масло

Полисульфидное масло представляет собой нонилполисульфиды с известным содержанием серы в процентах, разбавленные углеводородной матрицей.

Примечание — Полисульфидные масла — высокомолекулярные масла, содержащие высокие концентрации серы [до 500 000 мг/кг (до 50 % масс.)]. Для них характерны такие физические свойства, как низкая вязкость, низкая летучесть, длительный срок хранения, при этом они полностью смешиваются с белым минеральным маслом. Необходимое содержание серы в полисульфидном масле получают из концентрата с известным содержанием серы путем его разбавления белым минеральным маслом, не содержащим серу.

7.5 Белое минеральное масло (MOW)

Белое минеральное масло с содержанием серы менее 2 мг/кг *(0,0002 % масс.)* или другой пригодный материал с содержанием серы менее 2 мг/кг *(0,0002 % масс.)*. При определении содержания серы менее 200 мг/кг (*0,02 % масс.)* необходимо содержание серы (любое значение) базового материала *(матрицы)* включить в расчет концентрации градуировочного раствора. Если содержание серы в растворителе или реактивах не *установлено* (сертифицировано), их проверяют на отсутствие серы. Для приготовления градуировочных растворов *рекомендуется* использовать 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. Пригодны пленки из полиэфира, полипропилена, поликарбоната и полиимида *толщиной менее 10 мкм.*

Примечание — 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 оборудования.

7.8 Газ для счетчиков приборов, оборудованных проточными пропорциональными счетчиками

Чистота газа для счетчиков приборов должна соответствовать рекомендациям изготовителя оборудования.

7.9 Образцы для проверки градуировки

Применяют 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.), *по-возможности* не используемые при построении градуировоч-

ной кривой. Образцы для проверки градуировки следует использовать при определении показателей прецизионности и точности начальной градуировки.

7.10 Образцы для контроля качества (образцы QC)

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

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

8 Отбор проб

Отбор проб — по *ГОСТ 2517* или *ГОСТ 31873. Перед отбором испытуемого образца пробу перемешивают до достижения гомогенности.*

9 Подготовка к проведению испытания

9.1 Подготовку спектрометра проводят в соответствии с инструкцией изготовителя.

Примечание — По возможности спектрометр должен быть постоянно включен для поддержания оптимальной стабильности.

9.2 Подготовка кюветы для образца

9.2.1 Перед каждым применением многоразовых кювет для образцов их очищают и сушат *в соответствии с инструкцией изготовителя спектрометра.* Одноразовые кюветы повторно не используют. Материалом для окошка обычно служит полиэфирная или поликарбонатная пленка толщиной менее 10 мкм. Поликарбонатная пленка является предпочтительной из-за ее высокой пропускающей способности для рентгеновского излучения. *При анализе каждого образца убеждаются, что окошко кюветы не загрязнено.* 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 определения важно, чтобы пленка была натянутой и чистой. После замены типа и толщины пленки окошка проводят повторную градуировку спектрометра.

9.2.2 В полиэфирных пленках могут содержатся примеси, оказывающие влияние на определение низкого содержания серы в испытуемом образце. Перед использованием каждого нового рулона или партии пленки *может потребоваться* проведение повторной градуировки спектрометра. *Необходимость повторной градуировки может быть установлена с помощью образцов для проверки градуировки*.

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

9.3 Градуировка

9.3.1 Готовят градуировочные растворы тщательным разбавлением по массе образца ди-н-бутилсульфида белым минеральным маслом, не содержащим серу, или другой пригодной матрицей (базовым материалом). Концентрации испытуемых образцов должны находиться в используемом диапазоне градуировки. В таблице 3 представлены примеры рекомендуемых градуировочных растворов с номинальным содержанием серы для диапазонов содержания серы, представляющих интерес. При расчете концентрации градуировочных растворов менее 200 мг/кг (0,02 % масс.) учитывают серу, со-

держащуюся в базовом материале [см. формулу (1)]. Взвешивают рекомендуемую массу DBS и разбавитель матрицы. Необходимо, чтобы была известна фактическая масса. Таким образом действительная концентрация приготовленных градуировочных растворов может быть вычислена и введена в прибор для проведения градуировки. Содержание серы *S*, *мг/кг* (% масс.), вычисляют по формуле

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

где M_{DBS} — масса ди-*н*-бутилсульфида (DBS), г;

S_{DBS} — содержание серы в ди-*н*-бутилсульфиде (DBS), *мг/кг* (% масс.) [обычно *219 100 мг/кг* (21,91 % масс.)];

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

S_{MOW} — содержание серы в белом минеральном масле (MOW), *мг/кг* (% масс.).

Для любого источника серы ее содержание *S*, *мг/кг* (% масс.), вычисляют по формуле

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

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

S_{SC} — содержание серы в серосодержащем соединении, *мг/кг* (% масс.);

M_D — масса разбавителя, г;

S_D — содержание серы в разбавителе, *мг/кг* (% масс.)

Таблица 3 — Состав градуировочных растворов

Содержание серы, *мг/кг* (% масс.)	Масса разбавителя матрицы, г	Масса ди-*н*-бутилсульфида, г
50 000 (5,0)	48,6	14,4
1000 (0,1)	43,6	0,2

9.3.1.1 Градуировочные растворы можно также приготовить тщательным смешением стандартных образцов с одной и той же матрицей с *установленными* (сертифицированными) значениями содержания серы.

9.3.1.2 Альтернативно стандарты можно приготовить последовательным разбавлением по массе полисульфидных масел белым минеральным маслом, не содержащим серу. Градуировочную зависимость, полученную на свежеприготовленном полисульфидном масле, следует проверять с использованием стандартных образцов. После построения градуировочной зависимости с использованием полисульфидного масла градуировочные растворы хранят в бутылках из темного стекла при комнатной температуре, защищенными от воздействия прямых солнечных лучей. Градуировочные растворы на основе полисульфидного масла можно готовить для широкого диапазона концентраций: от низких до высоких уровней содержания серы. Для обеспечения гомогенности по всему объему до отбора свежих аликвот рекомендуется встряхивать градуировочные растворы на основе полисульфидного масла. Высокая молекулярная масса этих соединений обеспечивает очень низкий уровень давления насыщенных паров, которое замедляет диффузию через рентгеновскую пленку. Следовательно, во время определения можно использовать автоматический пробоотборник. Градуировочные зависимости, полученные с использованием полисульфидного масла, также демонстрируют линейность и помогают аналитику наглядно представить себе полный динамический диапазон аналитического метода.

Примечание — Допускается использовать готовые градуировочные растворы при условии, что сертифицированное значение содержания серы приблизительно равно содержанию, указанному в таблице 3.

9.3.1.3 Взвешивают соответствующее количество разбавителя матрицы, указанное в таблице 3, затем взвешивают соответствующее количество ди-*н*-бутилсульфида, переносят в колбу или контейнер с разбавителем матрицы и тщательно перемешивают при комнатной температуре с использованием магнитной мешалки.

9.3.1.4 Готовят градуировочные растворы с концентрациями серы, попадающими в один из трех или более диапазонов, указанных в таблице 4, в зависимости от ожидаемого уровня содержания серы в испытуемых образцах путем разбавления соответствующим разбавителем матрицы. Градуировочные растворы также можно получить в соответствии с указаниями *9.3.1.1* или *9.3.1.2*.

Примечание — При необходимости можно приготовить дополнительные градуировочные растворы с промежуточными концентрациями серы относительно приведенных в таблице 4.

Таблица 4 — Диапазоны градуировочных растворов, *мг/кг* (% масс.)

От 0 до 1000 включ. *(от 0 до 0,1000 включ.)*	*Св. 1000 до 10 000 включ.* (св. 0,10 до 1,00 включ.)	*Св. 10 000 до 50 000 включ.* (св. 1,0 до 5,0 включ.)
0 *(0)**,**	*1000* (0,10)	*10 000* (1,0)
5 *(0,0005)***	*2500* (0,25)	*20 000* (2,0)
10 *(0,0010)***	*5000* (0,50)	*30 000* (3,0)
100 *(0,0100)***	*10 000* (1,00)	*40 000* (4,0)
250 *(0,0250)*	—	*50 000* (5,0)
500 *(0,0500)*	—	—
750 *(0,0750)*	—	—
1000 *(0,1000)*	—	—

* Матрица.

** При градуировке данные растворы анализируют дважды и используют средние арифметические значения двух определений *с учетом прецизионности, установленной в настоящем стандарте.*

9.3.1.5 Если разбавитель матрицы, используемый для приготовления градуировочных растворов, содержит серу, это значение учитывают при расчете содержания серы в приготовленных градуировочных растворах.

9.3.2 Допускается в качестве градуировочных растворов использовать стандартные образцы нефти и нефтепродуктов с известным содержанием серы.

Примечание — Стандартные образцы с содержанием серы 100 мг/кг или менее анализируют дважды. При градуировке используют средние арифметические значения двух определений.

***9.3.3* Градуировка спектрометра**

Градуировку спектрометра проводят в соответствии с инструкцией изготовителя. Если в инструкции изготовителя спектрометра не указано иное — по диапазонам, представленным в таблице 4. Обычно процедура градуировки спектрометра включает установку прибора на регистрацию результирующей интенсивности рентгеновского излучения серы с дальнейшим анализом градуировочных растворов. Получают одно показание для каждого градуировочного раствора, используя рекомендуемое время счета по таблице 5. Для градуировочных растворов с содержанием серы менее 100 мг/кг повторяют измерение, используя новую кювету со свежей порцией образца. После завершения анализа всех градуировочных растворов следуют инструкциям изготовителя спектрометра для построения оптимальной градуировочной зависимости с учетом времени счета для каждого градуировочного раствора.

Таблица 5 — Типичное время счета для определения содержания серы

Диапазон содержания серы, *мг/кг* (% масс.)	Время счета, с
От 0 до 1000 включ. (от 0 до 0,1000 включ.)	200—300
Св. 1000 до 50 000 включ. (св. 0,1 до 5,0 включ.)	100

***9.3.4* Хранение градуировочных растворов**

Градуировочные растворы хранят в бутылях из темного стекла с навинчивающимися крышками и химически стойкими прокладками в темном прохладном месте. При обнаружении осадка или изменении концентрации серы градуировочный раствор утилизируют.

10 Проведение испытания

10.1 Перед определением содержания серы в испытуемом образце анализируют образец QC, чтобы проверить правильность работы аппаратуры и параметры процедуры испытаний. Если результат анализа выбранного образца QC отличается от заданной концентрации образца QC более чем на значение повторяемости, то необходимо провести повторную градуировку спектрометра *или иную процедуру, предусмотренную программой обеспечения качества/контроля качества лаборатории.*

10.2 При проведении анализа наполняют кювету испытуемым образцом примерно до 75 % ее вместимости. Образцы испытуемых нефти и нефтепродуктов, заполнение кюветы которыми затруднительно ввиду их низкой текучести, предварительно нагревают *до температуры, обеспечивающей заполнение кюветы образцом, затем охлаждают до температуры окружающей среды.* Между окошком кюветы и жидким образцом не должно быть воздушных пузырьков. Анализируют каждый образец. Если полученное значение концентрации серы менее 100 мг/кг, повторяют измерение, используя новую кювету для образца, и определяют среднее арифметическое значение содержания серы в испытуемом образце.

Примечание — Образцы анализируют непосредственно после заполнения ими кюветы и выхода воздушных пузырьков, образовавшихся из-за перемешивания.

10.3 При анализе партии образцов анализируют образец QC перед анализом новой партии, *но не реже одного раза в смену или в соответствии с программой обеспечения качества/контроля качества лаборатории.*

11 Обработка и оформление результатов испытания

11.1 Содержание серы в испытуемом образце получают автоматически по градуировочной зависимости *с использованием встроенного программного обеспечения спектрометра.*

11.2 За результат испытания принимают среднее арифметическое значение двух определений в условиях повторяемости.

Примечания

1 Если расхождение между двумя определениями превышает значения повторяемости, то исследуют процесс приготовления образца, чтобы идентифицировать любые источники загрязнения образца и повторяют анализ. Целью повторных определений является выявление проблем, связанных с загрязнением образца, и улучшение прецизионности результатов при низких концентрациях серы.

2 Для образцов с общим содержанием серы менее 100 мг/кг рассчитывают среднее арифметическое значение с учетом результатов повторных анализов для каждого из двух определений.

11.3 Результаты испытания регистрируют как массовую долю серы *в мг/кг или % масс. Значения в мг/кг округляют до первого десятичного знака. Значения в % масс.* округляют до трех значащих цифр.

12 Отчет об испытании

Отчет об испытании должен содержать:

- *обозначение настоящего стандарта;*
- *дату проведения испытания;*
- *идентификацию образца;*
- *результат испытания.*

13 Контроль качества

13.1 Целесообразно в каждой лаборатории разработать *программу обеспечения качества/контроля качества*. Частью такой программы может быть регулярное испытание образцов QC и занесение результатов в контрольную карту.

13.2 Дополнительно к испытанию образца QC рекомендуется проводить холостой опыт, например, с использованием в качестве образца масла разбавителя.

13.2.1 Рекомендуется, *чтобы* полученное в холостом опыте содержание серы *было* менее 2 мг/кг (0,0002 % масс.). Если полученное в холостом опыте содержание серы более 2 мг/кг (0,0002 % масс.),

повторно проводят градуировку спектрометра и повторяют холостой опыт. При загрязнении отверстия для загрузки образца, особенно при анализе образцов с содержанием серы менее 20 мг/кг *(0,002 % масс.)*, перед дальнейшим применением необходимо открыть и очистить его в соответствии с рекомендациями изготовителя спектрометра.

13.2.2 Для получения хорошего соответствия градуировки при низких концентрациях серы *может потребоваться* изменить весовой коэффициент в регрессии. *Следуют инструкции изготовителя спектрометра.*

Примечание — Решение о необходимости проведения холостого опыта для конкретной лаборатории может быть принято в рамках разработки программы обеспечения качества/контроля качества.

13.3 Оценка правильности *подготовки и проведения испытания*

После выполнения каждого определения следует оценивать правильность подготовки к испытанию и его проведения. Проверяют наличие утечки образца из кюветы, деформации окошка кюветы, а также проводят визуальный осмотр пленки на присутствие загрязнения и складок.

13.4 Оценка полученных результатов

Если результат не соответствует установленному диапазону, проводят повторный анализ *в этом же диапазоне,* чтобы подтвердить отклонение результатов.

13.5 Следует регулярно проверять рабочие параметры продувочного газа на соответствие указаниям изготовителя прибора.

13.6 Регулярно анализируют вещества для контроля поправки на дрейф и образцы QC. Если результаты проводимых анализов не соответствуют допускаемым отклонениям, проводят повторную градуировку спектрометра. Если результат текущего анализа не соответствует установленному допуску, то между последним принятым результатом анализа вещества для контроля поправки на дрейф или образца QC и точкой несоответствия все определения следует повторить.

14 Прецизионность и смещение

14.1 Прецизионность настоящего метода испытания была установлена по результатам статистического анализа межлабораторных испытаний 27 образцов, включающих дистилляты, бензины с оксигенатами и без них, керосин, дизельное топливо, биодизель Е-85, остаточные топлива и нефть. Определение прецизионности охватило материалы с диапазоном содержания серы приблизительно от 1 мг/кг *(0,0001 % масс.)* до *46 000 мг/кг* (4,6 % масс.). Объединенный предел количественного определения содержания серы, равный 16,0 мг/кг *(0,0016 % масс.)*, установлен для всех типов образцов. Отдельные дополнения по прецизионности для дизельного топлива и бензина указаны в приложениях X1 и X2. Статистические данные, приведенные в настоящем разделе, применимы только к образцам с содержанием мешающих компонентов менее значений, указанных в таблице 1.

Примечание — Результаты испытаний летучих образцов могут не соответствовать установленной прецизионности, т. к. селективные потери летучих веществ возможны до и во время анализа. Другой возможной причиной такого несоответствия является насыщение серой окошка кюветы для образца, приводящее к более высоким значениям содержания серы.

14.1.1 Повторяемость *r*

Расхождение между результатами двух последовательных определений, полученными на идентичном испытуемом материале одним оператором с использованием одного и того же оборудования при нормальном и правильном выполнении метода, может превышать значение r только в одном случае из двадцати

$$r, \text{ мг/кг} = 0{,}4347 \cdot X^{0{,}6446}, \tag{3}$$

$$r, \text{ \% масс.} = \frac{0{,}4347 \cdot (Y \cdot 10\,000)^{0{,}6446}}{10\,000}, \tag{4}$$

где X — содержание серы, мг/кг;

Y — содержание серы, % масс.

14.1.2 Воспроизводимость R

Расхождение между двумя результатами, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях, на идентичном испытуемом материале при нормальном и правильном выполнении метода, может превышать значение R только в одном случае из двадцати

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

$$R, \text{ \% масс.} = \frac{1{,}9182 \cdot (Y \cdot 10\,000)^{0{,}6446}}{10\,000}, \quad (6)$$

где X — содержание серы, мг/кг;

Y — содержание серы, % масс.

14.1.3 Расчетные значения повторяемости и воспроизводимости приведены в таблице 6.

Таблица 6 — Значения повторяемости и воспроизводимости

Содержание серы X, мг/кг	Повторяемость r, мг/кг	Воспроизводимость R, мг/кг
16,0	2,6	11,0
25,0	3,4	15,0
50,0	5,4	24,0
100,0	8,5	37,0
500,0	24,0	105,0
1000,0	37,0	165,0
5000,0	105,0	465,0
10 000,0	165,0	727,0
46 000,0	440,0	1943,0
Примечание — Значения повторяемости и воспроизводимости в процентах по массе вычисляют по формулам (4) и (6) соответственно.		

14.1.4 Значения повторяемости и воспроизводимости для дизельного топлива приведены в приложении Х1, для бензинов — в приложении Х2.

***14.2* Смещение**

По результатам статистического анализа межлабораторных испытаний (RR) 10 стандартных эталонных материалов NIST получены значения действительного смещения и относительного смещения *(см. приложение ДА)*. Предполагалось, что белое минеральное масло имело массовое соотношение С/Н 5,698 ($C_{22}H_{46}$). Действительного смещения, которое могло быть вызвано соотношением С/Н, не установлено.

14.2.1 При анализе восьми стандартных эталонных материалов NIST на основе расчетов установлено отсутствие значимого смещения между сертифицированными значениями и результатами, полученными при проведении межлабораторных испытаний для образцов любого типа.

Приложение Х1
(справочное)

Дополнительные положения по прецизионности для дизельного топлива

В межлабораторных испытаниях проанализировано шесть образцов дизельного топлива с общим содержанием серы приблизительно от 20 до 5500 мг/кг:

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

Х1.1* Повторяемость *r

Расхождение между результатами двух определений, полученными на идентичном испытуемом материале одним оператором с использованием одного и того же оборудования при нормальном и правильном выполнении метода, может превышать значение r только в одном случае из двадцати

$$r, \text{ мг/кг} = 1{,}6658 \cdot X^{0{,}3300}, \quad (X1.1)$$

$$r, \text{ \% масс.} = \frac{1{,}6658 \cdot (Y \cdot 10\,000)^{0{,}3300}}{10\,000}, \quad (X1.2)$$

где X — содержание серы, мг/кг;
Y — содержание серы, % масс.

Х1.2* Воспроизводимость *R

Расхождение между двумя результатами, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях, на идентичном испытуемом материале при нормальном и правильном выполнении метода, может превышать значение R только в одном случае из двадцати

$$R, \text{ мг/кг} = 8{,}9798 \cdot X^{0{,}3300}, \quad (X1.3)$$

$$R, \text{ \% масс.} = \frac{8{,}9798 \cdot (Y \cdot 10\,000)^{0{,}3300}}{10\,000}, \quad (X1.4)$$

где X — содержание серы, мг/кг;
Y — содержание серы, % масс.

Х1.3 Расчетные значения повторяемости и воспроизводимости для дизельного топлива приведены в таблице Х1.1.

Таблица Х1.1 — Значения *повторяемости и воспроизводимости* для дизельного топлива

Содержание серы, мг/кг	Повторяемость *r*, мг/кг	Воспроизводимость *R*, мг/кг
25,0	4,8	26,0
100,0	7,6	41,0
500,0	13,0	70,0
1000,0	16,0	88,0
5500,0	29,0	154,0
Примечание — Значения повторяемости и воспроизводимости в процентах по массе вычисляют по формулам (Х1.2) *и* (Х1.4) *соответственно.*		

Приложение Х2
(справочное)

Дополнительные положения по прецизионности для бензинов

В межлабораторных испытаниях проанализировано пять образцов бензинов с общим содержанием серы приблизительно от 11 до 5500 мг/кг:

номер 2 — бензин с 13 % ЭТБЭ;

номер 3 — реформулированный бензин;

номер 4 — бензин с 5 % этанола;

номер 11 — бензин;

номер 20 — Е-85.

Х2.1* Повторяемость *r

Расхождение между результатами двух определений, полученными на идентичном испытуемом материале одним оператором с использованием одного и того же оборудования при нормальном и правильном выполнении метода, может превышать значение r только в одном случае из двадцати

$$r, \text{ мг/кг} = 1{,}4477 \cdot X^{0{,}3661}, \quad \text{(Х2.1)}$$

$$r, \text{ \% масс.} = \frac{1{,}4477 \cdot (Y \cdot 10\,000)^{0{,}3661}}{10\,000}, \quad \text{(Х2.2)}$$

где X — содержание серы, мг/кг;

Y — содержание серы, % масс.

Х2.2* Воспроизводимость *R

Расхождение между двумя результатами, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях, на идентичном испытуемом материале при нормальном и правильном выполнении метода, может превышать значение R только в одном случае из двадцати

$$R, \text{ мг/кг} = 7{,}1295 \cdot X^{0{,}3661}, \quad \text{(Х2.3)}$$

$$R, \text{ \% масс.} = \frac{7{,}1295 \cdot (Y \cdot 10\,000)^{0{,}3661}}{10\,000}, \quad \text{(Х2.4)}$$

где X — содержание серы, мг/кг;

Y — содержание серы, % масс.

Х2.3 Расчетные значения повторяемости и воспроизводимости для бензинов приведены в таблице Х2.1.

Таблица Х2.1 — *Значения повторяемости и воспроизводимости для бензинов*

Содержание серы, мг/кг	Повторяемость *r*, мг/кг	Воспроизводимость *R*, мг/кг
50,0	6,0	30,0
100,0	7,8	38,0
500,0	14,0	69,0
1000,0	18,0	89,0
5500,0	34,0	167,0
Примечание — Значения повторяемости и воспроизводимости в процентах по массе вычисляют по формулам (Х2.2) *и* (Х2.4) *соответственно.*		

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 Kα. Однако такие топлива можно анализировать, используя настоящий метод испытания, при условии, что градуировочные растворы 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 градуировкой, проведенной с использованием растворов на основе белого минерального масла, результат определения делят на соответствующий коэффициент, как указано в формулах (Х3.1) и (Х3.2). Корректировка не требуется, если градуировочные растворы готовят в той же матрице, что и испытуемые образцы.

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

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

где S — содержание серы, % масс.

Приложение ДА
(справочное)

Результаты оценки смещения настоящего метода испытания

Таблица ДА.1 — Сравнение образцов NIST и результатов межлабораторных испытаний ASTM (RR)

Номер образца NIST	Содержание серы, мг/кг, NIST	Номер образца RR	Матрица	Среднее содержание серы в RR, мг/кг	Действительное смещение, мг/кг	Относительное смещение, %	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 ДБ
(справочное)

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем стандарта ASTM

Таблица ДБ.1

Структура настоящего стандарта	Структура стандарта ASTM D4294—21
1 Область применения	1 Область применения
2 Нормативные ссылки	2 Ссылочные документы
*	3 Термины
3 Сущность метода	4 Сущность метода
4 Назначение и применение	5 Назначение и применение
5 Мешающие факторы	6 Помехи
6 Аппаратура	7 Аппаратура
7 Реактивы и материалы	8 Реактивы
8 Отбор проб (раздел 12)	9 Подготовка кюветы для образца
9 Подготовка к проведению испытания (разделы 9, 10, 11)	10 Калибровка
10 Проведение испытания (раздел 13)	11 Подготовка аппаратуры
11 Обработка и оформление результатов испытания (разделы 14 и 15)	12 Отбор проб
12 Отчет об испытаниях (раздел 15)	13 Проведение испытаний
13 Контроль качества (раздел 16)	14 Вычисления
14 Прецизионность и смещение (раздел 17)	15 Отчет
Приложение Х1 Дополнительные положения по прецизионности для дизельного топлива	16 Контроль качества
Приложение Х2 Дополнительные положения по прецизионности для бензинов	17 Прецизионность и смещение
Приложение Х3 Обращение с топливами, содержащими оксигенаты	Приложение Х1 Дополнительные положения по прецизионности для дизельного топлива
Приложение ДА Результаты оценки смещения настоящего метода испытания	Приложение Х2 Дополнительные положения по прецизионности для бензина
Приложение ДБ Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем стандарта ASTM	Приложение Х3 Обращение с топливами, содержащими оксигенаты
* Данный раздел исключен. Примечание — После заголовков разделов настоящего стандарта приведены в скобках номера аналогичных им разделов ASTM.	

УДК 665.6:546.22.06:006.354 МКС 75.080 MOD

Ключевые слова: нефть, нефтепродукты, определение содержания серы, энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектрометрия

Редактор *Л.В. Коретникова*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *С.И. Фирсова*
Компьютерная верстка *М.В. Малеевой*

Сдано в набор 08.07.2024. Подписано в печать 15.07.2024. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 1,90.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «Институт стандартизации»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.

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

gost.e-ecolog.ru