ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҰЛТТЫҚ СТАНДАРТЫ

ТОЛҚЫН ҰЗЫНДЫҒЫ ДИСПЕРСИЯСЫМЕН РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТТІ СПЕКТРОМЕТРИЯ ӘДІСІМЕН КҮКІРТТІ АНЫҚТАУ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ДИСПЕРСИЕЙ ДЛИНЫ ВОЛНЫ

ҚР СТ 2412-2013

ASTM D2622 - 10 Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry, MOD

Ресми басылым

Қазақстан Республикасының Индустрия және жаңа технологиялар министрлігінің Техникалық реттеу және метрология комитеті (Мемстандарт)

Астана

gost.e-ecolog.ru

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҰЛТТЫҚ СТАНДАРТЫ

ТОЛҚЫН ҰЗЫНДЫҒЫ ДИСПЕРСИЯСЫМЕН РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТТІ СПЕКТРОМЕТРИЯ ӘДІСІМЕН КҮКІРТТІ АНЫҚТАУ

ҚР СТ 2412-2013

ASTM D2622 - 10 Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry, MOD

Ресми басылым

Қазақстан Республикасының Индустрия және жаңа технологиялар министрлігінің Техникалық реттеу және метрология комитеті (Мемстандарт)

Астана

Алғысөз

1 «Мұнай және газ ақпараттық талдау орталығы» акционерлік қоғамы **ӘЗІРЛЕДІ**.

Стандарттау жөніндегі «Мұнай, газ, мұнай және газ өңдеу өнімдері, материалдар, жабдық және мұнай, газ, мұнайхимия өнеркәсібінің құрылысы» № 58 техникалық комитеті және «Қазақстан стандарттау және сертификаттау институты» Республикалық Мемлекеттік Кәсіпорны **ЕНГІЗДІ**.

2 Қазақстан Республикасының Индустрия және жаңа технологиялар министрлігі Техникалық реттеу және метрология Комитеті Төрағасының 27 қарашадағы 2013 жылғы № 548-од Бұйрығымен **БЕКІТІЛІП ҚОЛДАНЫСҚА ЕНГІЗІЛДІ.**

3 Осы стандарт ASTM D2622 - 10 Standard Test Method for Sulfurin Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (*Күкіртті толқын ұзындығының дисперсиясымен рентгендік-флуоресценттік спектрометрия әдісі арқылы анықтау)* шетелдік стандартына қатысты, стандарт элементінің мазмұнын өзгерту арқылы түрлендірілген болып саналады, ол шетелдік стандарттың нормативтік сілтемелерінің қолданыстағы мемлекеттік және мемлекет аралық стандарттарға ауысуымен шарттасады, бұл ретте Қазақстан Республикасының ұлттық экономикасының қажеттіліктерін және/немесе стандарттаудың ерекшеліктерін есепке алу үшін, стандарт мәтініне енгізілген қосымша сөздер (фразалар, көрсеткіштер, олардың мәндері) *курсивпен* көрсетілген.

Аталған сынау әдісі Мұнай өнімдері және жағармай материалдары жөніндегі ASTM жанындағы D02 комитетінің юрисдикциясында болады және Сынау элементі жөніндегі D02.03 кіші комитетінің тікелей жауапкершілігі болып табылады.

Ағымдағы редакция 2010 жылғы 15 ақпанда бекітілді. 2010 жылдың наурыз айында жарияланды. Алғаш рет 1967 жылы бекітілді. Соңғы редакция 2008 жылы D2622–08. DOI: 10.1520/D2622-10 ретінде бекітілді.

Осы стандарт Қытай Халық Республикасының GB 11140 Petroleum products - Determination of sulfur – X-ray spectrometry (*Рентгендік спектрометрияның күкіртін анықтау*) ұлттық стандартымен, Қытай Халық Республикасының ұлттық стандартының сілтемелік құжаттарын пайдаланудың баламалы таңдауын қамтамасыз ететін ережелерін қосу, бөлігінде үйлестірілді, бұл ретте Қазақстан Республикасының ұлттық

экономикасының қажеттіліктерін және/немесе стандарттаудың ерекшеліктерін есепке алу үшін, стандарт мәтініне енгізілген қосымша сөздер (фразалар, көрсеткіштер, олардың мәндері) *курсивпен* көрсетілген.

Түсініктемелер бар сілтемелерді ауыстыру туралы ақпарат Е.1 қосымшасында келтірілген.

Стандарт мәтініне, енгізу себептері түсіндіріліп қосымшалар түрінде енгізілген техникалық ауытқулар туралы ақпарат Е.1 қосымшасында келтірілген.

Ағылшын тілінен аударылған (en).

Сәйкестік дәрежесі – (MOD).

Осы ұлттық стандартты дайындау үшін қолданылған шетелдік стандарттардың ресми даналары, олардың аудармалары және сілтемелер берілген шетелдік стандарттар Нормативтік техникалық құжаттардың бірыңғай мемлекеттік қорында бар.

4 БІРІНШІ ТЕКСЕРУ МЕРЗІМІ 2018 жыл
ТЕКСЕРУ КЕЗЕҢДІЛІГІ 5 жыл

5 АЛҒАШ РЕТ ЕНГІЗІЛДІ

Осы стандартқа өзгерістер енгізу туралы ақпарат, жыл сайын шығатын «Стандарттау жөніндегі нормативтік құжаттар» ақпараттық нұсқаулығында, ал өзгертулер мен толықтырулар мәтіні – ай сайын шығатын «Ұлттық стандарттар» ақпараттық нұсқаулығында жарияланады. Осы стандартты қайта қарау (ауыстыру) немесе жою жағдайында, тиісті хабарлама, ай сайын шығатын «Ұлттық стандарттар» ақпараттық нұсқаулығында жарияланатын болады.

Осы стандарт Қазақстан Республикасы Индустрия және жаңа технологиялар министрлігі Техникалық реттеу және метрология комитетінің рұқсатынсыз ресми басылым ретінде толықтай немесе ішінара өзгертілмейді, көбейтілмейді және таратылмайды

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҰЛТТЫҚ СТАНДАРТЫ

КҮКІРТТІ ТОЛҚЫН ҰЗЫНДЫҒЫ БОЙЫНША ДИСПЕРСИЯМЕН РЕНТГЕНДІК-ФЛУОРЕСЦЕНТТІК СПЕКТРОМЕТРИЯ ӘДІСІ АРҚЫЛЫ АНЫҚТАУ

Енгізілген күні 2014.07.01

1 Қолданылу саласы

1.1 Осы стандарт, қоршаған ортаның қалыпты жағдайында бір фазалы және қозғалмалы сұйықтық болып табылатын, сондай-ақ бірқалыпты қыздыру кезінде сұйық күйге ауысатын немесе көмірсутегі ерітінділерінде еритін мұнай және мұнай өнімдеріндегі күкірттің жалпы құрамын анықтау әдісін белгілейді. Бұл өнімдер ретінде дизельді отын, реактивтік отын, керосин, басқа дистилляттық мұнай өнімдері, нафта, қалдық отындар, базалық жағармай, гидравликалық май, өңделмеген мұнай, этильденбеген бензин, М-85 және М-100 метанолдық отындары болуы мүмкін.

1.2 Осы әдістің прецизиондығын (дәлдік сипаттамаларын) зертханааралық зерттеу, күкірт концентрациясы шамамен 3 бастап $53 \cdot 10^3$ мг/кг (5,3 % масс.) дейін болатын өнімдерде жүргізілді. Күкірт концентрациясы 60 мг/кг төмен болатын үлгілер тобы үшін жинақтылықтың Sr стандарттық ауытқуы 1,5 мг/кг құрайды. Ашылудың белгіленген шегі $3 \cdot Sr$ тең болады, ал сандық анықтаудың [1] бойынша белгіленген шегі $10 \cdot Sr$ тең. Осы әдісте пайдаланылатын жабдық сезімталдығы бойынша ерекшеленуі мүмкін болатындықтан, осы әдісті күкірт концентрациясы 20 мг/кг төмен болған кезде пайдалану мүмкіндігі әр нақты жағдайда анықталуы қажет.

1.3 Күкірт құрамы 4,6 % масс. артық болатын үлгілер, сұйылтылған мұнай өнімінің күкірт концентрациясы, осы әдістің қолданылу саласында болуы үшін сұйылтылуы қажет.

1.4 Ұшпа үлгілер (булары жоғары қысымды бензиндер немесе жеңіл көмірсутектер) сынау барысында жеңіл өнімдердің талғамалы жоғалуы себебінен белгіленген прецизиондыққа сай келмеуі мүмкін.

1.5 Осы сынау әдісіндегі негізгі болжам, ол стандарттық үлгі матрицасы мен сыналатын үлгі матрицасының жақсы келісілгенінде болып табылады (12.2 қараңыз). Матрицалардың үйлеспеушілігі сыналатын үлгілер мен стандарттық үлгілердің көміртегі/сутегі (С/Н) массалық қатынастарының қайшылықтарынан немесе басқа гетероатомдардың болуынан туындауы мүмкін (1 кесте).

1.6 СИ бірліктерінде немесе ангстремдерде белгіленген көрсеткіштердің мәндерін, стандарттық ретінде қарастырған жөн.

1.7 Осы стандартты пайдаланумен байланысты техника қауіпсіздігін қамтамасыз ету бойынша шараларды әзірлеу, осы стандарттың мақсаты болып саналмайды. Осы стандартты пайдаланушы, техника қауіпсіздігі және персонал денсаулығын сақтау бойынша тиісті шараларды әзірлеуге жауапкершілік алады, сондай-ақ шараларды пайдаланар алдында заңнамалық шектеулерді қолданудың мақсатқа сайлығын анықтайды.

2 Нормативтік сілтемелер

Осы стандартта, келесі стандарттарға нормативтік сілтемелер қолданылған:

ҚР ИСО 3170-2006 СТ Мұнай және мұнай өнімдері. Сынамаларды іріктеудің қолмен жасалатын әдістері.

ҚР ИСО 3171 - 2007 СТ Мұнай өнімдері. Сұйық көмірсутектері. Құбыр жолдарынан сынамаларды автоматты іріктеу.

ҚР АСТМ Д 4294-2011 СТ Дисперсиялық өзара әрекеттің энергиясы негізінде рентгендік-флуоресценттік спектрометрия әдісімен мұнай және мұнай өнімдеріндегі күкіртті анықтаудың стандарттық әдісі.

АСТМ Д 4927 Standard Test Methods for Elemental Analysis of Lubricant and Additive Components — Barium, Calcium, Phosphorus, Sulfur, and Zinc by Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy (Жағармай материалдарының және олардың қосымша бөлшектерінің компоненттерінің элементтік сыналуын анықтау: барийді, кальцийді, фосфорды, күкіртті және цинкті толқын ұзындығы бойынша дисперсиямен рентгендік-флуоресценттік спектроскопия әдістерімен)

АСТМ Е 29 Standard Practice for Using Significant Digitsin Test Data to Determine Conformance with Specifications (Спецификацияларға сәйкестікті анықтау үшін сынаулар нәтижелерінде маңызды сандарды пайдалануға арналған нұсқау)

D6259 Standard Practice for Determination of a Pooled Limit of Quantitation (Сандық шекті анықтауға арналған нұсқау)

D6299 Standard Practice for Applying Statistical Quality Assurance and Control Charting Techniques to Evaluate Analytical Measurement System Performance (Сапаны қамтамасыз етуді пайдалану нұсқауы және талдамалық өлшеудің өнімділігін бағалауға арналған диаграммаларды бақылау әдістері)

D7343 Standard Practice for Optimization, Sample Handling, Calibration, and Validation of X-ray Fluorescence Spectrometry Methods for Elemental Analysis of Petroleum Products and Lubricants (Рентгендік флуоресценттік

спектрометрияны оңтайландыру, үлгілерін өңдеу, калибрлеу және валидациялауға арналған нұсқау. Мұнай өнімдерін және жағармай материалдарын элементтік талдауға арналған әдістер).

3 Әдістің мәні

3.1 Үлгіні рентген сәулелерінің шоғына орналастырады және күкірт сызығы пикінің қарқындылығын Kα толқын ұзындығы 0,5437 нм болған кезде өлшейді. Толқынның ұсынылатын ұзындығы 0,5190 нм (0,5437 нм родийден жасалған нысанасы бар түтік үшін) кезінде өлшенетін фон қарқындылығын пик қарқындылығынан шегереді. Күкірт концентрациясын масса бойынша пайызбен алу үшін импульстер есебінің нәтижелік жылдамдығын бұрын құрылған калибрлеу қисығымен немесе күкірт концентрациясын мг/кг немесе масс. % алу үшін салыстырады (12 тарауды қараңыз).

4 Маңызы және қолданылуы

4.1 Сынаудың осы әдісі мұнай және мұнай өнімдеріндегі, үлгінің минималды дайындалуымен, жалпы күкірттің тез және дәл өлшенуін қамтамасыз етеді. Сынаудың әдеттегі уақыты бір үлгіге 1-ден бастап 2 мин дейінгі уақытты құрайды.

4.2 Мұнай өнімдерінің көбінің сапасы күкірттің сандық құрамына байланысты болады. Күкірт концентрациясын білу қайта өңдеу процестері үшін қажет. Сондай-ақ, кейбір отындардағы күкірттің мөлшерін шектейтін, мемлекеттік және жергілікті ұйымдар бекіткен нормалар бар.

4.3 Сынаудың осы әдісі мұнай және мұнай өнімдеріндегі күкірттің құрамын анықтауға мүмкіндік береді және осылайша күкірт құрамының спецификацияның немесе регламенттелген шектеулердің шегінде болатындығын бағалауға мүмкіндік береді.

4.4 Сынаудың осы әдісінде стандартталған, ақ май негізіндегі калибрлеуші үлгілерден айтарлықтай өзгешеленетін, матрицалары бар мұнай өнімдеріне қатысты сынаудың осы әдісін қолданғанда, нәтижелерді түсіндіру кезінде, 5 тарауда көрсетілген сақтық ескертулері мен ұсыныстарды сақтаған жөн.

ЕСКЕРТУ Күкірт құрамын анықтау бойынша басқа сынау әдістерімен салыстырғанда, осы стандарт бойынша сынау әдісі жоғары өткізу қабілеттігімен, үлгінің минималды дайындығымен және жоғары прецизиондығымен сипатталады және күкірттің кең диапазон концентрациясында анықталуын қамтамасыз етеді. Аталған сынау әдісіне қажетті жабдық, *ҚР АСТМ Д 4294-2011 СТ немесе* [3] сияқты балама әдістерге арналған

жабдықтармен салыстырғанда, айтарлықтай қымбат бағалы болады. Сынаудың балама әдістерін іздеуде АСТМ стандарттар нұсқаулығына жүгінген жөн.

5 Кедергілер

5.1 Сыналатын үлгілердің элементтік құрамы (күкірттен бөлек) стандарттық үлгілерден айтарлықтай өзгеше болған кезде, күкіртті анықтауда қателіктер туындауы мүмкін. Мысалы, сыналатын үлгінің және калибрлеуші стандарттық үлгілердің көміртегі-сутегі қатынасындағы қайшылықтар көрсеткіштерге қателіктер енгізеді. 1 кестеде кейбір басқа кедергі жасайтын элементтер және олардың концентрацияларының рұқсат етілген деңгейлері келтірілген.

1 кесте - Кедергі келтіретін элементтер мен заттардың концентрациясы

Элемент	Рұқсат етілген құрам. % масс.
Фосфор	0.3
Цинк	0.6
Барий	0.8
Қорғасын	0.9
Кальций	1
Хлор	3
Этанол (ескерту 2. 10.8.1)	8.6
Метанол (ескерту 2. 10.8.1)	6

ЕСКЕРТУ 1 кестеде келтірілген заттар концентрациясы, сіңірудің массалық коэффициенттерінің қосындысын, әр қатысушы элементтің массалық үлесіне көбейтіп есептеу арқылы анықталады. Бұл есептеу құрамында шамамен 3 % кедергі жасайтын заттар және 0,5 % күкірт болатын, көрнекі үлгілерді сұйылту үшін жүргізілді.

5.2 Құрамында этанолдың немесе метанолдың көп мөлшері болатын отындар (1 кестені қараңыз) құрамында, күкірт сәулеленуінің $K\alpha$ айтарлықтай көп сіңірілуіне әкелетін оттегінің көп мөлшері болады. Алайда, мұндай отындарды, аталған әдісті пайдаланып немесе нәтижелерді түзету арқылы (ақ май үстінен калибрлеу кезінде), немесе сыналатын үлгі матрицасы сияқты матрицада дайындалған калибрлеуші стандарттық үлгілерді пайдаланып талдауға болады.

5.3 9.1 көрсетілгендей, әдетте ақ майлардан ерекшеленетін элементтік құрамдағы мұнай өнімдері, тура сол немесе ұқсас құраммен базалық материалдардан дайындалған стандарттық үлгілер көмегімен талдануы мүмкін. Осылайша, бензинді изооктан мен толуолды, талданатын үлгінің хош иісті көмірсутегінің болжамды құрамына тең дерлік қатынаста сұйылту

арқылы дайындауға болады. Осындай бензиннен дайындалған стандарттық үлгілер, ақ май негізіндегі стандарттық үлгілерді пайдалану кезінде алынған нәтижелерге қарағанда аса дәл нәтижелер беруі мүмкін.

5.4 Жағармайлар мен қосымша бөлшектердегі күкіртті анықтау үшін АСТМ Д 4927 әдісін пайдалану ұсынылады, себебі ол элемент аралық түзету коэффициенттерін ескереді.

6 Аппаратура

6.1 0,537 нм аумақта детектілеуге қабілетті, **толқын ұзындығы бойынша дисперсияланатын рентгендік-флуоресцентті спектрометр**. Күкіртке қатысты оңтайлы сезімталдықты қамтамасыз ету үшін, аспап комплектациясына мыналар кіруі қажет:

6.1.1 **Оптикалық жол**, ортасы - гелий.

6.1.2 **Импульстерді амплитудалық талдау** немесе энергияны бөлудің басқа құрылғылары.

6.1.3 **Детектор**, ұзын толқынды рентген сәулелерін детектілеуге арналған (0,52 нм бастап 0,55 нм дейін).

6.1.4 **Талдағыш кристалл**, Пайдаланылатын спектрофотометрдің бұрыштық диапазонында күкірттің рентген сәулелерінің $K\alpha$ дисперсиясына қабілетті. Пентаэритрит және германий жиірек пайдаланылады, бірақ EDDT, ADP, графит және кварц сияқты басқа да заттарды қолдануға болады.

6.1.5 **Рентген түтігі**, күкірт сәулеленуін $K\alpha$ шығаруға қабілетті. Көбінесе родий, хром және скандийден жасалған анодтары бар түтіктер пайдаланылады, бірақ басқа да анодтарды пайдалануға болады.

ЕСКЕРТУ Жоғары энергиямен сәулеленудің шектен тыс мөлшерінің әсері, мысалы, рентген спектрометрінің көмегімен алынған сәулелену денсаулыққа зиянды. Оператор денесінің кез-келген бөлігін, тек қана бірінші рентген сәулеленуінен ғана емес, сондай-ақ екінші рет сәулеленуден қорғау үшін тиісті шаралар қабылдауы қажет. Рентген спектрометрі иондаушы сәулеленуді пайдалануды реттейтін қағидаларға сай жұмыс істеуі қажет.

6.2 **Талдау таразысы**, 0,1 мг дейін және 100 г дейінгі дәлдікпен өлшеуге қабілетті.

7 Реактивтер

7.1 Реактивтер тазалығы

Барлық сынауларда химиялық таза (х.т.) реактивтер пайдаланылуы қажет. Барлық реактивтер, оларды пайдалану - анықтау дәлдігін төмендетпеуі үшін, аса жоғары дәрежедегі тазалыққа ие болуы қажет.

7.2 **Ди-н-бутилсульфид**, күкірт құрамының мәні белгіленген, жоғары тазалықтағы стандарттық үлгі. Күкірт құрамының белгіленген мәнін, калибрлеуші стандарттық үлгілер концентрациясының дәл мәндерін есептеу кезінде пайдаланады (9.1).

ЕСКЕРТУ Ди-н-бутилсульфид тазалығын емес, ондағы күкірт концентрациясын білу маңызды, себебі қоспалар сондай-ақ күкірт құрамдас біріктірулер болуы мүмкін.

7.3 **Бақылау стандарттары** (мониторлар) дрейфті түзетудің (ерікті)

Бірнеше әртүрлі материалдардың, дрейфті түзетудің (коррекция) бақылау стандарттары ретінде пайдаланылуы үшін жарамды екендігі анықталды. Жарамды болып мойындалған, күкірт құрамдас материалдардың мысалдары ретінде, жаңартылатын сұйық мұнай өнімдері, мүлдем дерлік өзгермейтін қатты заттар, престелген ұнтақ материалдар, металл ерітінділерінің қорытпасы немесе балқытылған шыны дисктер болып саналады. Бақылау стандартының импульстері есебінің, импульстер есебінің уақытымен бірлескендегі жылдамдығы, 1 %-тен төмен болатын импульстер есебінің салыстырмалы қатесін беру үшін, жеткілікті болуы қажет. Бақылау стандартының импульстері есебінің жылдамдығын калибрлеу кезінде (9.4) және тағы да сынау кезінде (10.1) анықтайды. Бұл импульстер есебінің жылдамдықтарын дрейфті дәлдеудің түзету коэффициентін есептеу үшін пайдаланады (11.1).

7.3.1 Дрейфті дәлдеуді әдетте бағдарламалық қамсыздандыруға автоматты түрде қосады, бірақ есептеуді үнемі қолмен жүргізуге болады. Жоғары тұрақтылықтағы рентген аспаптары үшін дрейфті дәлдеудің түзету коэффициентінің мәні, бірден тым қатты айырмашылықта болмауы қажет.

7.4 Полисульфид майы. Әдетте, көмірсутегі ерітіндісінде сұйылтылған, құрамында күкірттің белгілі пайызы бар нонилполисульфидтер пайдаланылады.

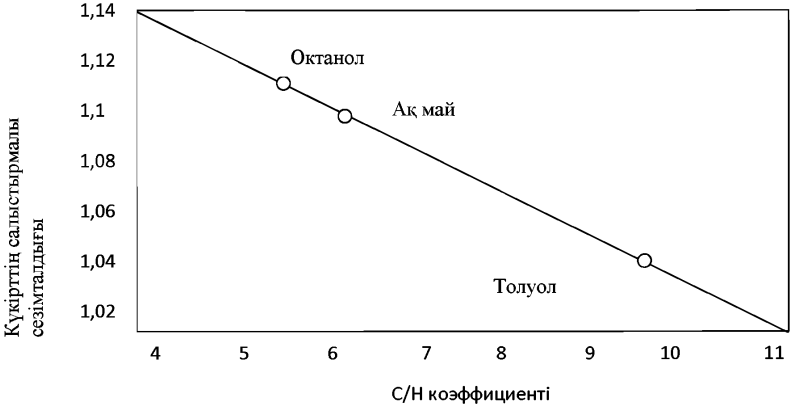
ЕСКЕРТПЕ Терінің аллергиялық реакциясын тудыруы мүмкін

ЕСКЕРТУ Полисульфид майы - ол құрамында 50 массалық пайыздан жоғары болатын, күкірттің жоғары концентрациялары бар, жоғары молекулалы майлар. Олар ақ майда толығымен араласа отырып, төмен тұтқырлық, төмен ұшпалылық, және ұзақ сақтау

мерзімі сияқты керемет физикалық қасиеттерді көрсетеді. Полисульфид майы коммерциялық жағынан өте қолжетімді. Күкірттің полисульфид майының концентратындағы құрамы, ақ майды күкіртке араластырып, соңынан талдауды NIST (немесе ұйымның басқа стандарты) анықтама материалымен салыстырып, масса көмегімен анықталады.

7.5 **Ақ май** немесе күкірт құрамы 2 мг/кг төмен болатын басқа жарамды базалық материал.

Күкірттің болжалды төмен (200 мг/кг төмен) құрамы кезінде, базалық материалдың (оның кез-келген мәнінде) күкірт құрамын, калибрлеуші стандарттық үлгінің концентрация есебіне қосқан жөн (9.1). Ерітіндідегі немесе реагенттегі күкірт құрамы сертификатталмаған кезде, күкірттің жоқ екендігіне көз жеткізу қажет. Калибрлеуші стандарттарды дайындау үшін таза кластарды пайдалану қажет. Ол С/Н коэффициентін өлшеу үшін қажет (12 тарау және 1 сурет).



1 сурет - Күкірттің С/Н коэффициентімен салыстырғандағы салыстырмалы сезімталдығы

7.6 **Рентген сәулелеріне арналған айқын пленка**

Үлгі әсеріне тұрақты, құрамында күкірт жоқ және рентген сәулелері үшін жеткілікті айқын болатын кез-келген пленканы пайдалануға болады. Пленкалар полиэфирден, полипропиленнен, поликарбонаттан және полиамидтен жасалған болуы мүмкін. Алайда құрамында хош иісті көмірсутектер жоғары болатын үлгілер, полиэфирден және поликарбонаттан жасалған пленкаларды ерітуі мүмкін.

7.7 **Гелий** газы тазалығы 99,9 % кем емес.

7.8. **Импульстерді есептеуге арналған газ**, ағынның ағындық пропорционалды есептегіштерімен жабдықталған аспаптарға арналған.

7.9 **Үлгіге арналған кюветтер**, үлгімен және спектрометрдің геометриясына қойылатын талаптармен үйлесімді. Бір реттік кюветтер дұрысырақ болады.

7.10 **Калибрлеуді тексеруге арналған үлгілер**, бір немесе сұйығырақ мұнай өнімінің бөліктері немесе күкірттің белгілі құрамы бар және калибрлеу қисығын құру кезінде пайдаланылмаған стандарттық үлгілер. Стандарттық үлгілер бастапқы калибрлеудің дәлдігін анықтау үшін пайдаланылуы қажет (9.5).

7.11 **Сапаны бақылау үлгілері** (QC үлгілері), жүйенің статистикалық бақылауда болатындығын тексеру үшін, жиі пайдаланылатын үлгілерге көрнекі болатын, мұнайдың немесе мұнай өнімдерінің стандарттық үлгілері (13 тарау).

ЕСКЕРТУ QC үлгілерінің көмегімен және бақылау кестелерін құру арқылы бақылау жүйесіне тексеру жүргізілуі қажет. Сапаны бақылау рәсімдері жеке зертхананың құзыретінде болады деп болжанады.

8 Сынамаларды іріктеу және үлгілерді дайындау

8.1 Сынамаларды іріктеуді мүмкіндігінше *ҚР ИСО 3170 СТ және ҚР ИСО 3171 СТ* нұсқауларында мазмұндалған нұсқаулықтарға сәйкес жүргізген жөн.

8.2. Көп реттік кюветаларды пайдаланған кезде, әр қолданар алдында оларды тазартады және кептіреді. Бір реттік кюветаларды қайталап қолдануға болмайды. Әр үлгі үшін кюветаға арналған рентген пленкасының жаңа (пайдаланылмаған) тілімі қажет болады. Рентген сәулеленуі өтетін кюветаның ішкі бетін, кювета ішіндегі пленка бөлігін немесе аспап терезесін қолмен ұстамайды.

Күкірттің төмен концентрацияларын сынау кезінде саусақ іздері аспаптың көрсетуіне әсер етуі мүмкін. Пленкадағы қыртыстар өткізілетін рентген сәулелерінің қарқындылығына әсер етеді. Сондықтан анық нәтижелерді қамтамасыз ету үшін, пленка тартылған және таза болуы керек. Аспап терезесі пленкасының типі немесе қалыңдығы ауыстырылған болса, талдағышты қайтадан калибрлеу қажет болады. Кюветаны үлгімен толтырғаннан кейін, кішкентай желдеткіш саңылау қалдыру ұсынылады.

8.3 Күкірттің төмен концентрацияларын өлшеген кезде, аспаптың көрсетуіне қоспалар немесе партиядан партияға өзгеріп отыратын, полиэфирлі пленкалардың қалыңдығы бойынша біртекті еместігі әсер етеді. Сондықтан әр жаңа орамды немесе пленка партиясын пайдаланар алдында калибрлеуді тексеру қажет.

8.4 Сынамаларды өңдеу мен дайындаудың толық ақпаратын алу үшін АСТМ Д 7343 қараңыз.

9 Калибрлеу

9.1 Калибрлеуші стандарттық үлгілерді, стандарттық ди-н-бутилсульфидті ақ маймен немесе басқа жарамды базалық материалмен мұқият сұйылтып (масса бойынша) дайындайды (5.3). Күкірттің белгілі концентрациясы бар стандарттық үлгілер, 2 кестеде көрсетілген, күкірт концентрациясының керекті диапазондары үшін, концентрацияларға шамамен сәйкес келулері қажет. 0,02 % масс. (200 мг/кг) төмен болатын стандарттық үлгілердің концентрациясын есептеу кезінде, (1) формулада көрсетілгендей, базалық материалдағы кез-келген күкіртті ескерген жөн:

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

мұнда S – күкірт концентрациясы, % масс.;
DBS - нақты масса DBS, г;
S_{DBS}- DBS-гі күкірт масс. %, әдетте 21,91 %;
WO – ақ майдың нақты массасы, г;
S_{WO}- ақ майдағы күкірттің масс. %.

ЕСКЕРТУ 1 Қажет болған жағдайда, 2 кестеде көрсетілген концентрациялар арасында болатын, концентрациялары бар қосымша стандарттық үлгілер пайдаланылуы мүмкін.

ЕСКЕРТУ 2 Сатылымда болатын стандарттық үлгілер, күкірт концентрациялары нақты белгілі болған жағдайда және 2 кестеде көрсетілген концентрацияларға шамамен сәйкес келген кезде пайдаланылуы мүмкін.

2 кесте – Күкірт құрамы бойынша стандарттық үлгілер

0 - 1000 мг/кг	0,10 – 1,00 % масс.	1,0 - 5,00 % масс.
0,0000[A,B)]	0,100	1,0
5[B)]	0,250	2,0
10[B)]	0,500	3,0
100[B)]	1,000	4,0
250 500 750 1000		5,0
А) Базалық материал. В) Осы эталондық мәндерге бірнеше рет талдау жүргізіңіз және олардың орташа мәнін градуирлеуде пайдаланыңыз.		

9.2 Күкірттің шығарылатын сәулеленуінің қарқындылығын, 10 және 11 тарауларда мазмұндалған рәсім бойынша, әр калибрлеуші стандарттық үлгімен мұқият өлшей отырып, калибрлеуші графикті құруға арналған мәліметтерді анықтайды.

9.2.1 Құрамындағы жалпы күкірт мөлшері 100 мг/кг немесе одан төмен болатын стандарттар дубликатта талданулары қажет. Не болмаса екі жеке мәндер немесе осы өлшеулердің орташа мәні калибрлеуде пайдаланылуы мүмкін. Күкірт концентрациясының осы диапазонындағы барлық үлгілер екі данада талданулары қажет.

9.3 Калибрлеуші графикті, аспапты өндіруші жеткізетін бағдарламалық қамсыздандырудың және алгоритмдердің көмегімен құрады. Үлгіні калибрлеуді келесі формулалар бойынша есептейді:

$C_s = a + bI$ *сызықтық калибрлеу (2)*

$C_s = (a + bI) \cdot (I + \sum \alpha_{ij} \cdot C_J)$ *матрицалық эффектілерге түзету (3)*

$C_s = a + bI \cdot (I + \sum \alpha_{ij} \cdot C_J)$ *матрицалық эффектілерге баламалы түзету (4)*

$C_s = a + bI + cI^2$ *көпмүшенің екінші тәртібі,(5)*

мұнда C_s- *күкірттің массалық үлесі. Шоғырланудың бірліктері жабдықта - калибрлеу тұрақтысы A, B және C тәуелді болады*

I - күкірт сәулеленуінің өлшенген таза қарқындылығы

a – калибрлеу сызықтың жылжуы (қағып алу)

b – қисық калибрлеу сызық

c - 2-го тәртіптің сызығының калибрлеуі

a_{ij} *- күкіртке (i) кедергі келтіретін элементтердің (j) әсеріне арналған түзету коэффициенті .*

Cj = кедергі келтіретін элемент концентрациясы (j)

ЕСКЕРТУ Калибрлеу графиктері күкірт концентрациясы 0,10% масс. төмен болған кезде сызықтық болады. Зертханашы өлшеулер талаптарына сәйкестік мақсатында, графикті құрудың басқа диапазондарын таңдауы қажет. Сызықтықтан ауытқу, күкірт концентрациясы артқан кезде артуы мүмкін.

9.4 Дрейфті дәлдеудің бақылау стандарттарын пайдаланған кезде, олардың сәулеленуінің қарқындылығын калибрлеу рәсімі барысында анықтайды. Алынған шама (7) формуладағы 11.1, *A* коэффициентіне сәйкес келетін болады.

9.5 Калибрлеу аяқталған соң-ақ, өткізілген калибрлеуді тексеру үшін, бір немесе бірнеше үлгілердің күкірт концентрациясын анықтайды (7.9). Өлшенген мән, белгіленген концентрация ± осы әдістің қайталанғыштығы (жинақтылық) ретінде анықталған диапазонда болуы қажет. Егер бұл болмаған жағдайда, калибрлеу және калибрлеуші үлгілер күмән туғызады және түзету шараларын қолданып, калибрлеуді қайталаған жөн. Калибрлеуді бағалау кезінде сыналатын үлгілер мен стандарттық үлгілер матрицаларының сәйкестік еместік дәрежелерін сондай-ақ назарға алған жөн.

10 Сынау жүргізу

10.1 Ағымдағы үлгілерді сынауды бастар алдында, дрейфті түзетудің бақылау стандарттарын пайдаланған кезде, аталған күні дрейфті түзетудің бақылау стандарттарын талдайды және калибрлеу кезінде қолданған затты пайдаланып, импульстер есебінің жылдамдығын анықтайды. Анықталған мән (7) формуладағы, 11.1, *B* коэффициентіне сәйкес келеді.

10.1.1 (8) формулада, 11 тарау, *F'* коэффициентін пайдаланған кезде, оны анықтау үшін үнемі бос сынақтар жасалып отырады. Базалық материал сияқты құрамында күкірт жоқ үлгіде, импульстер есебінің жылдамдығын күкірттің тиісті пикі және фон бұрыштары кезінде анықтайды.

10.2 Үлгіні, қолданылатын нақты аспапты пайдалану бойынша нұсқаулыққа сәйкес, тиісті кюветаға орналастырады. Күкірттің сәулеленуі үлгідегі кішкентай тереңдікке ғана кіретін болғандықтан, кюветадан және үлгінің өзінен болатын шашырау өзгеруі мүмкін. Зертхана қызметкерлері, кюветаның минималды белгіден жоғары толтырылғанына көз жеткізулері

керек, үлгіні одан әрі қосу импульстер есебіне айтарлықтай әсер етпейтін болады. Әдетте кюветаны сыйымдылықтың 3/4 бөлігінен төмен болмайтындай етіп толтырады. Кюветада кішкентай желдету саңылауын қалдырады.

10.3 Үлгіні рентген сәулелерінің шоғына орнатады және рентгендік оптикалық жолдың тепе-теңдікке келуін күтеді.

10.4 Аталған толқын ұзындығы үшін, дәл бұрыштық жағдайлар кезінде, импульстер есебінің жылдамдығын өлшеуді жүргізе отырып, 0,5373 нм кезіндегі күкірттің сәулелену қарқындығын $K\alpha$ анықтайды.

ЕСКЕРТУ Практика жүзінде вариацияның болжалды коэффициентінің (квадраттық ауытқу %) кем дегенде 1,0 % қамтамасыз ету үшін, есептердің (жекелеген импульстердің) жеткілікті мөлшері алынуы қажет деп болжанып отыр. Егер сезімталдық немесе концентрация, немесе екеуі де вариация коэффициентінің 1,0 % қол жеткізу үшін импульстер есебінің жеткілікті мөлшерін жинауға кедергі келтіретін болса, онда әр сынауды жүргізген кезде, ең жоғары статистикалық прецизиондыққа қол жеткізуге мүмкіндік беретін техникалық амалдар пайдаланылады. Вариация коэффициентін келесі түрде есептейді:

$$\text{вариация коэффициенті, } CV = (100(N_p+N_b)^{1/2}/N_p - N_b, \qquad (6)$$

мұнда CV – вариация коэффициенті %

N_p - күкірт сызығы үшін жиналған, импульстер есебінің саны, 0,5373 нм;

N_b - фонның толқын ұзындығына жиналған, импульстер есебінің саны, уақыт интервалы N_p есептері жинағының уақыт интервалындағыдай.

10.5 Фон импульстары есебінің жылдамдығын, күкірт пикіне $K\alpha$ сәйкес келетін, алдын ала таңдалған белгіленген бұрыштық қалыпта тұрған кезде өлшейді.

ЕСКЕРТУ Фонның кез-келген қалпының жарамдылығы, рентген түтігінің қолданылатын анодының типіне байланысты болады. Хромды және скандийді пайдаланған кезде ұсынылатын толқын ұзындығы 0,5190 нм, ал родий үшін толқын ұзындығы 0,5437 нм; әртүрлі кристалдарға арналған 2θ, пиктер және фондық бұрыштар 3 кестеде келтірілген.

3 кесте - әртүрлі кристалдарға арналған 2θ бұрыштар

Кристалл	2*d* (нм)	SKα (0,5373 нм)	Фон	
			(0,5190 нм)	(0,5437 нм)
Пентаэритрит (002)	0, 8742	75,85	72,84	76,92
Ge (111)	0,6532	110, 68	105, 23	112,68

10.6 Импульстер есебінің түзетілген жылдамдығын анықтайды және 11 тарауда көрсетілгендей, үлгідегі күкірт концентрациясын есептейді.

10.7 Егер 10.2-10.6 бойынша жүргізілген өлшеулер нәтижесінде, импульстер есебінің жылдамдығы калибрлеу қисығындағы ең жоғары нүкте есебінің жылдамдығынан жоғары болып шықса, онда күкірт есебінің жылдамдығы калибрлеу қисығының шектерінде болмағанынша, үлгіні, калибрлеуші стандарттық үлгілерді дайындау үшін пайдаланылатын базалық материалмен сұйылтады, және рәсімді 10.3-10.6 мазмұндалғандай қайталайды.

10.8 Сыналатын үлгі құрамында, жоғарыда 1 кестеде тізілген концентрациялардағы анықтау нәтижесіне әсер ететін заттардың болуы белгілі болса немесе солай болжанса, онда үлгіні базалық материалмен, 1 кестеде келтірілгеннен төмен концентрацияларға дейін сұйылтады (масса бойынша).

10.8.1 Егер сіңірудің массалық коэффициентінің, үлгілердің массалық үлесіне көбейтілуінің есептелген қосындысы, сіңірудің массалық коэффициенттерінің, калибрлеуші үлгілерге арналған массалық үлеске көбейтілуі қосындысынан 4 %-5 % аспайтын мөлшерге артық болса, онда алынған мәліметтер рентген сәулеленуінің қолайлы нәтижелерін көрсетеді. Сіңіру бойынша кедергілерді толығымен жою мүмкін емес, себебі олар аддитивті болып табылады, ал сұйылту әдістемесімен кедергі жасаушы элементтердің немесе заттардың концентрациясын тек қана ең аз шамаға (минимумға) дейін жеткізуге болады. Сондықтан 1 кестені, абсолюттік шамалар ретінде емес, ал дәлсіздігі жоғары емес, рұқсат етілген концентрациялар бойынша нұсқау ретінде пайдаланған жөн.

1-ЕСКЕРТУ. Матрица кедергілерінің әсері, сондай-ақ эмпирикалық немесе теоретикалық түрде түзетілуі мүмкін. Газохолды (бензин мен 10 %-20 % этанол қоспасы) есепке алмағанда, бұл түзетулер осы сынау әдісінің қолданыс саласының шеңберінде болмайды.

2-ЕСКЕРТУ. Этанол және метанол концентрацияларының көмірсутегінің және дибутилсульфидтің теоретикалық қоспаларын пайдаланып есептелген, оларға, массалық коэффициенттердің массалық үлестерге көбейтілген қосындысы, 5 %-ға көтерілмегенше этанол (немесе метанол) қосылды. Басқаша айтқанда, күкірт өлшеуде теріс 5 %-дық қатенің себебі болған этанол (немесе метанол) мөлшері есептелінді. Бұл мәліметтер, қосылған қателердің түп негізі туралы, газохолдағы (немесе М-85 және М-100) күкіртті анықтау үшін осы әдісті пайдаланғысы келетіндерге ақпарат беру үшін 1 кестеге енгізілген.

10.8.2 Біртектілікті қамтамасыз ету үшін қоспаны мұқият араластырады және өлшеуге арналған аспапқа ауыстырады.

10.8.3 Қоспадағы күкірт құрамын 10.2-10.6 көрсетілгендей, әдеттегі тәсілмен анықтайды және бастапқы үлгідегі күкірт құрамын 11 тарауға сәйкес есептейді.

11 Есептелуі

11.1 7.3 сипатталған, дрейфті түзетудің бақылау стандарттарын пайдаланған кезде, аспап сезімталдығының күнделікті өзгеру дәлдігінің түзету коэффициентін мына формула бойынша есептейді:

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

мұнда F – дрейфтің түзетілуі;

A - калибрлеу кезінде анықталған, дрейф түзетілуінің бақылау стандарты есебінің жылдамдығы (9.4);

B - сынау кезінде анықталған, дрейф түзетілуінің бақылау стандарты есебінің жылдамдығы (10.1).

ЕСКЕРТУ Аппаратураның жеке түрлерін пайдаланған кезде, мүмкін, бұл коэффициентті (8) формулаға қосу қажеттілігі жоқ немесе ол, мақсатқа сай емес болар. Бұл жағдайда F бірге тең деп алады. Пайдаланушы диаграмманы құрған кезде F коэффициентін пайдалануы және оны қолдану үшін, аппаратура жұмысының тұрақтылығы мен сапаны бақылаудың стандарттық үлгілерінің принциптеріне негізделген, критерийлерді әзірлеуі ұсынылады.

11.2 Импульстер есебінің түзетілген қосындысының жылдамдығын келесі формула бойынша анықтайды:

$$R = [(N_P / S_1) - (N_B \cdot F' / S_2)] \times F, \qquad (8)$$

мұнда R - есептің түзетілген қосындылық жылдамдығы;

N_p - 0,5373 нм кезінде жиналған қосындылық бірлік импульстер;

N_B - 10.5 таңдалған, фонның қалпы үшін жиналған, қосындылық бірлік импульстер;

S_1 және S_2 - уақыт, с, бірлік импульстерді жинауға қажетті С;

F'- (0,5373 нм кезіндегі бірлік импульстер) / (күкіртсіз фонның бірлік импульстері/с);

F – қосымша фактор.

11.2.1 F түзету факторын (8) формулада пайдалану ерікті болып табылады (11.1 бөлімнің қосымшасын қараңыз).

11.2.2 F' коэффициентін (8) формулаға қосу ерікті болып табылады. Негізі ол, пиктің және фонның қарқындылығын өлшеуге арналған спектрометрдің әртүрлі каналдарын пайдаланатын, көп каналды спектрометрлер үшін қажет.

ЕСКЕРТУ F' коэффициенті, тіпті ол (8) формулада қолданылмаған болса да, онымен диаграмма құру, пайдаланушының назарын, кристалдар, коллиматорлар және бекітілген терезелер сияқты, жүйе элементтерінің ластануынан болатын аспап жұмысындағы өзгерістерге, міндетті түрде аударады.

11.3 Үлгідегі күкірт құрамын, (8) формуладан алынған импульстер есебінің түзетілген жиынтықты жылдамдығын, 9 тараудағы таңдалып алынған калибрлеуші үлгіге қойып есептейді. Көп жағдайларда жабдықты жеткізуші (сатушы) бағдарламалық қамсыздандыруды немесе қажетті есептеулерді ұсынады.

11.4 Сұйылтылған үлгілердегі күкірт концентрациясын келесі формула бойынша есептейді:

$$S = S_b \times [(W_s + W_o) / W_s] , \qquad (9)$$

мұнда S_b - сұйылтылған қоспадағы күкірт құрамы, % масс.;

W_s – бастапқы үлгінің массасы, г;

W_o – сұйылтқыш массасы, г.

Жабдықты жеткізуші талап етілетін массаларды енгізу кезінде осы есептеуді орындау үшін бағдарламалық қамсыздандыруды ұсынуы қажет.

11.5 Калибрлегішті майлы қышқылдардың, этанолдың немесе метанолдың (1 кестені қараңыз) метил эфирлерінің құрамы жоғары болатын отынды талдау кезінде, стандарттардың ақ май негізінде анықталады, 11.3 бөліміндегі алынған нәтижені төмендегідей бөліңіз:

$$S=M/F, \qquad (10)$$

мұнда S = % отын үлгісінде болатын күкірт массасы, масс. %,

M = пайыздардың өлшенген массасы, масс. %,

F = түзету коэффициенті, мысалы, М-85 үшін 0,59 тең және М-100 үшін 0,55 тең

11.5.1 Егер стандарттар, 5.2 тарауында көрсетілген үлгілердей, матрицаларды алатын болса, бұл түзету қажет болмайды.

11.6 Есептеулер регрессиясы туралы қосымша ақпаратты D7343 практикасынан табуға болады.

11.7 Сәулелену қарқындылығы I_1 келесі формула бойынша есептелінеді:

$$I_1 = I_2 \times I_3 / I_4, \qquad (11)$$

мұнда I_2 – толқын ұзындығы λ = 0,5190 нм болған кездегі үлгінің сәулелену қарқындылығын анықтау

I_3 - толқын ұзындығы λ = 0,5373 нм болған кездегі өңделмеген мұнайдың сәулелену қарқындылығын анықтау

I_4 - толқын ұзындығы λ = 0,5190 нм болған кездегі өңделмеген мұнайдың сәулелену қарқындылығын анықтау

11.8 Қарқынды сәулелену жиілігі келесі формула бойынша анықталады:

$$R = I_5 - I_1, \qquad (12)$$

мұнда I_5 – толқын ұзындығы λ = 0,5373 нм болған кездегі үлгінің сәулелену қарқындылығын анықтау

ЕСКЕРТУ [2] талаптарына сәйкес, сәулелену қарқындылығын I_1 және қарқынды сәулелену жиілігін есептеу кезінде (7), (8) формулаларды пайдаланған жөн.

12 Нәтижелерді өңдеу

12.1 Сұйылтылмай талдау жүргізілген үлгілер үшін, 11.3 есептелген нәтижелерді жазады. Сұйылтылған үлгілер жағдайында, 11.4 есептелген нәтижені жазады. Нәтижені күкірттің жалпы құрамы ретінде жазады (% масс.): үш маңызды санға дейін - 0,0100 % астам концентрация үшін; екі маңызды санға дейін - 0,0010 % бастап 0,0099 % дейінгі шектегі концентрация үшін және бір маңызды санға дейін - 0,0010 % төмен болатын

концентрация үшін. Маңызды сандарды дұрыс дөңгелектеудің нұсқауы ретінде, АСТМ Е 29 нұсқауында мазмұндалған дөңгелектеу әдісін пайдаланады. Нәтижелердің сынаудың осы әдісі бойынша алынғандығын көрсетеді.

12.1.1 Құрамындағы жалпы күкірт мөлшері 100 мг/кг немесе одан төмен болатын үлгілер үшін, екі анықтаманың нәтижесін орташалайды және мәнді 12.1 көрсетілгендей етіп жазады.

12.2 Калибрлеу үшін бастапқы материал ретінде, ақ май болған жағдайда, 1 суретте көрсетілген графиктен алынған көмірсутегінің сутегіне қатынасын түзету үшін, келесі формула пайдаланылады:

$$S_{C/H} = \frac{1{,}195 - 0{,}0164 \cdot (C/H)_{бел}}{1{,}195 - 0{,}0164 \cdot (C/H)} \times S_{бел}, \qquad (13)$$

мұнда $S_{C/H}$= Күкірттің C / H түзетілген концентрациясы;

$(C/H)_{бел}$ = 1 суреттегі ақ майды пайдаланған кезде көміртегінің сутегіне массалық қатынасы;

(C/H)= Үлгідегі көміртегінің сутегіне массалық қатынасы;;

$S_{бел}$= Калибрлеу графигінен туынды ретіндегі күкірт концентрациясы.

4 кесте – Дәлдік мәндері, үлгілердің барлық типтері

S, мг/кг	Қайталаушылық r, мг / кг 12 теңдеу	Қайталанғыштық R, мг / кг 13 теңдеу
1,0	0,8	2,5
5,0	0,9	2,9
10,0	1,1	3,5
25,0	1,6	5,0
50,0	2,3	7,6
100,0	3,9	12,5
500	15	49
1000	28	91
0,500 %	123	402
1,00 %	235	764
4,60 %	968	3148

13 Сапаны бақылау

13.1 Әр зертханаға осы әдіс бойынша өлшеу жүйесінің статистикалық бақылауының бағдарламасын орнату ұсынылады. Осындай бағдарламаның бөлігінің бірі ретінде, сапаны бақылаудың үлгілері үшін қисықтарды графиктік құру және жиі пайдалану болуы қажет (7.11). Типтік зертханалық үлгілер үшін көрнекі болып табылатын, сапаны бақылау үлгісінің кем дегенде бір типін талдау ұсынылады.

5 кесте - NIST SRM мәліметтерін және ASTM зертханааралық зерттеулерін салыстыру (RR). Өлшеу нәтижелері

NIST SRM сан	Күкірт. мг / кг NIST	RR Үлгі сан	Ерітінді	Күкірттің орташа өлшенген мг / кг ASTMRR	Күкірттің қайталанғыштығын өлшеу мг / кг ASTMRR	Күкірттің өлшенген ауытқулары мг / кг	Салыстырмалы өлшенген ауытқулар, %
2298	4,7	1	Бензин	6,0	2,9	1,3	27,7
2723a	11,0	5	Дизель	10,1	3,6	-0,9	-8,18
2299	13,6	3	Бензин	14,2	3,8	0,6	4,41
2296	40,0	2	Бензин	40,2	6,6	0,2	0,5
2770	41,6	7	Дизель	42,1	6,8	0,5	1,20
2724b	426,5	8	Дизель	420,9	42,5	-5,6	-1,31
2722	2103	10	Өңделмеген мұнай	2054	181	-49	-2,33
1619b	6960	12	Жағатын мазут	6448	546	-512	-7,36
2721	15830	9	Өңделмеген мұнай	15884	1170	54	0,34
1620c	45610	13	Жағатын мазут	44424	3123	-1186	-2,60

6 кесте - NIST SRM мәліметтерін және ASTM зертханааралық зерттеулерін салыстыру (RR). Бей органикалық майлардың стандарттары пайдаланылған, С/Н арналған түзету нәтижелері

NIST SRM сан	Күкірт. мг / кг NIST	С/Н қатынас массасы	Ерітінді	Күкірттің орташа өлшенген мг / кг ASTMRR	Күкірттің орташа С/Н түзетілген мг / кг ASTMRR	Күкірттің түзетілген ауытқуы мг / кг	Салыстырмалы түзетілген ауытқу, %
2298	4,7	5,47	Бензин	6,0	6,0	1,3	27,66
2723a	11,0	5,99	Дизель	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	Дизель	42,1	42,4	0,8	1,92
2724b	426,5	7,18	Дизель	420,9	426,4	-0,1	-0,02
2722	2103	7,22	Өңделмеген мұнай	2054	2105	2	0,10
1619b	6960	8,80	Жағатын мазут	6448	6804	-156	-2.24
2721	15830	7,17	Өңделмеген мұнай	15884	16217	387	2.44
1620c	45610	7,93	Жағатын мазут	44424	46535	935	2.05

14 Дәлдік және дәлсіздік

Осы әдістің дәлдігі, құрамына бензин, дистилляттар, биодизель, қалдық май және өңделмеген мұнайды қоса алғанда, 27 сынама кіретін, зертханааралық зерттеулердің статистикалық талдауымен анықталады. Сынамалардың барлық типтері үшін 3 мг/кг шамасында болатын сандық шек анықталады. Бензин мен дизельдің сынамаларына арналған дәлдік, А қосымшасында көрсетілген, рентген флуоресценциясына арналған жоғары қуатты және төмен қуатты құралдар дәлдігіне тең болады. Күкірт концентрациясының диапазондары, 14.1.1 және 14.1.2 көрсетілген дәлдікпен бірге, сынамалар жиынтығымен ұсынылған. Бұл статистикалық мәліметтер, 1

кестеде ұсынылған материалдармен өзара қатынасы төмен болатын сынамалар үшін ғана қолданылады (1.4 қараңыз).

14.1.1 Тұрақтылық - Бір оператордың бір аппаратурада бірдей талданатын материалда тұрақты жұмыс жағдайларында, жәнеде сынау әдісін қалыпты және дұрыс орындау кезінде алған реттік нәтижелерінің арасындағы айырмашылық. Тұрақтылық 12 формула бойынша есептелінеді (4 кестені қараңыз)

$$\text{Тұрақтылық (r)} = 0{,}04519 \cdot (X+20)^{0{,}9283} \text{ мг/кг} \qquad (12)$$

мұнда X – күкірттің жалпы құрамы, мг/кг

14.1.2 Қайталанғыштық

Әртүрлі операторлардың әртүрлі зертханаларда бірдей талданатын материалмен жұмыс істеу кезінде, жәнеде сынау әдісін қалыпты және дұрыс орындау кезінде алған, екі жеке және тәуелсіз нәтижелер арасындағы айырмашылық. Қайталанғыштық 14 формула бойынша есептелінеді (4 кестені қараңыз)

$$\text{Қайталанғыштық (R)} = 0{,}1469\ (X+20)^{0{,}9283} \qquad (13)$$

мұнда X – күкірттің жалпы құрамы, мг/кг

14.1.3 Жоғарыда аталған зертханааралық зерттеудің тұрақтылығы мен қайталанғыштығының мәндерін А1 қосымшасынан табуға болады. Сондай-ақ дәлдік мәндері қосылған.

14.2 Дәлсіздік – Зертхана аралық зерттеуге NIST-ң 10 стандарттық жұмыс материалдары кіреді. 6 кесте NIST стандарттық жұмыс материалдарын С/Н үшін түзетілген күкірт концентрациясымен салыстыру. Ашық түсті мұнай өнімдерінің коэффициенті С/Н 5,698 ($C_{22}H_{46}$) болуы қажет.

14.2.1 Күкірттің салыстырмалы сезімталдығының С/Н коэффициентімен салыстырғандағы өзгеруі 1 графикте көрсетілген.

14.2.2 Қайталанғыштықтың өлшенбеген мәнінде, әсіресе С/Н коэффициентінің түзетуін енгізгеннен кейін, кез-келген стандарттық жұмыс материалы немесе типі үшін зертханааралық зерттеулерді сынау және паспорттық мәндер нәтижелерінің арасындағы айтарлықтай дәлсіздіктер болмаған, NIST-ң 10 стандарттық жұмыс материалын талдау негізінде (5 және 6 кесетін қараңыз).

А қосымшасы
(ақпараттық)

Дәлдікті анықтау

А.1 Бензиннің дәлдігі

Зертханада зерттеу кезінде бензин үлгісінің 5 түрі қолданылды, ондағы күкірттің жалпы құрамы 5 мг/кг - 70 мг/кг, дәлдік мынаны құрады:

1 үлгі	NIST SRM 2298, жоғары октанды бензин
2 үлгі	NIST SRM 2296, құрамында бензиннің этил-трет-бутилді эфирінің 13 % бар
3 үлгі	NIST SRM 2299, қайта өңделген бензин
4 үлгі	Бензин, құрамында 5% этанол бар
11 үлгі	Әдеттегі этилденбеген бензин

А.1.Тұрақтылық (r)

Бір оператордың бір аппаратурада бірдей талданатын материалда тұрақты жұмыс жағдайларында, жәнеде сынау әдісін қалыпты және дұрыс орындау кезінде алған реттік нәтижелерінің арасындағы айырмашылық. Тұрақтылық келесі А.1 формуласы бойынша есептелінеді (А.1 кесте, А1 сурет)

$$r = 0{,}5006X^{0{,}4377} \qquad (A.1)$$

мұнда X – күкірттің жалпы құрамы, мг/кг

А.1.2 Қайталанғыштық

Әртүрлі операторлардың әртүрлі зертханаларда бірдей талданатын материалмен жұмыс істеу кезінде, жәнеде сынау әдісін қалыпты және дұрыс орындау кезінде алған, екі жеке және тәуелсіз нәтижелер арасындағы айырмашылық. Қайталанғыштық келесі А.2 формуласы бойынша есептелінеді (А.1 кесте, А1 сурет)

$$R = 1{,}4533X^{0{,}4377} \qquad (A.2)$$

мұнда X - күкірттің жалпы құрамы, мг/кг

А.1 кесте – Бензиннің дәлдігі

S (мг/кг)	Тұрақтылық А.1 r (мг/кг)	Қайталанғыштық А.2 R (мг/кг)
5,0	1,01	2,94
10,0	1,37	3,98
25,0	2,05	5,95
70,0	3,21	9,33

А.2 Дизельді отынның дәлдігі

Зертханада зерттеу кезінде дизельді отын үлгісінің 5 түрі қолданылды, ондағы күкірттің жалпы құрамы 11 мг/кг - 5500 мг/кг, дәлдік мынаны құрады:

5 үлгі	NIST SRM 2723a
7 үлгі	NIST SRM 2770
8 үлгі	NIST SRM 2724b
15 үлгі	Дизельді отын
22 үлгі	Құрамында биодизельдің 5 % бар

А.2.1 Тұрақтылық (r)

Бір оператордың бір аппаратурада бірдей талданатын материалда тұрақты жұмыс жағдайларында, жәнеде сынау әдісін қалыпты және дұрыс орындау кезінде алған реттік нәтижелерінің арасындағы айырмашылық. Тұрақтылық келесі А.3 формуласы бойынша есептелінеді (А.2 кесте, А2 сурет).

$$r = 0{,}1037X^{0{,}8000} \qquad (А.3)$$

мұнда X - күкірттің жалпы құрамы, мг/кг

А.2.2 Қайталанғыштық

Әртүрлі операторлардың, әртүрлі зертханаларда бірдей талданатын материалмен жұмыс істеу кезінде, жәнеде сынау әдісін қалыпты және дұрыс орындау кезінде алған, екі жеке және тәуелсіз нәтижелер арасындағы айырмашылық. Қайталанғыштық келесі А.4 формуласы бойынша есептелінеді (А.2 кесте, А2 сурет)

$$R = 0{,}3856X^{0{,}8000} \qquad (А.4)$$

мұнда X - күкірттің жалпы құрамы, мг/кг

А.2 кесте - Дизельді отынның дәлдігі

S (мг/кг)	Тұрақтылық А.3 r (мг/кг)	Қайталанғыштық А.4 R (мг/кг)
11	0,71	2,63
25	1,36	5,06
100	4,13	15,35
500	15,0	55,6
0,100 %	26,0	96,9
0,550 %	102	379

А.3 Аппаратураның жоғары дәлдігі

Флуоресценттік спектроскопияның рентген көзінің қуаты, өлшеулер нәтижесінің дәлдігіне, 1000 Вт жоғары қуатынан артық, 1000 Вт аз қуатынан төмен әсер етеді. Зертхана аралық зерттеулер кезінде, энергия тұтынуы төмен құралдары бар 5 қатысушы, энергия тұтынуы төмен құралдары бар 10 қатысушы пайдаланылды. Аспап қуатының жоғары дәлдігі бұдан әрі анықталады.

А.3. Тұрақтылық (r)

Бір оператордың бір аппаратурада бірдей талданатын материалда тұрақты жұмыс жағдайларында, жәнеде сынау әдісін қалыпты және дұрыс орындау кезінде алған реттік нәтижелерінің арасындағы айырмашылық. Тұрақтылық келесі А.3 формуласы бойынша есептелінеді (А.3 кестесі).

$$r = 0{,}08681X^{0{,}8383} \qquad (А.5)$$

мұнда X - күкірттің жалпы құрамы, мг/кг

А.2.2 Қайталанғыштық

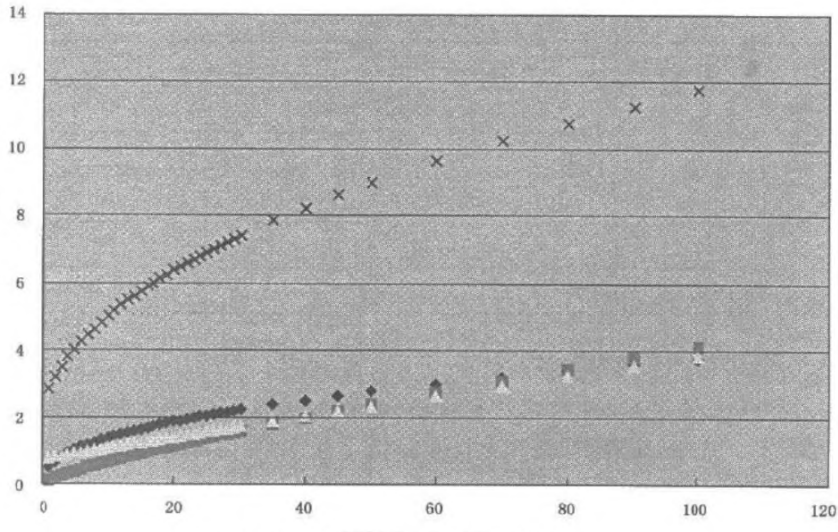
Әртүрлі операторлардың, әртүрлі зертханаларда бірдей талданатын материалмен жұмыс істеу кезінде, жәнеде сынау әдісін қалыпты және дұрыс орындау кезінде алған, екі жеке және тәуелсіз нәтижелер арасындағы айырмашылық. Қайталанғыштық келесі А.4 формуласы бойынша есептелінеді (А.3 кестесі).

$$R = 0{,}3086X^{0{,}8383} \qquad (А.6)$$

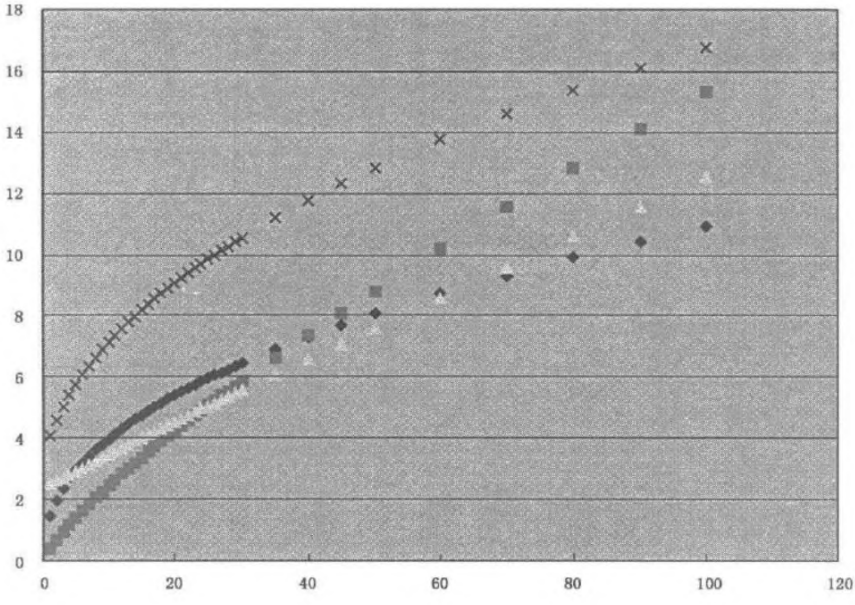
мұнда X - күкірттің жалпы құрамы, мг/кг

3 кесте - Аспап қуатының жоғары мәндері кезіндегі барлық үлгілердің дәлдігі

S (мг/кг)	Тұрақтылық А.3 r (мг/кг)	Қайталанғыштық А.4 R (мг/кг)
1,0	0,09	0,31
5,0	0,33	1,19
10,0	0,60	2,13
25,0	1,28	4,58
50,0	2,31	8,20
100,0	4,12	14,66
500	15,9	56,5
1,00%	196	696
4,60%	704	2 501



А.1 сурет - Бензиннің, дизельді отынның және барлық үлгілердің тұрақтылығы



А.2 сурет - Бензиннің, дизельді отынның және барлық үлгілердің қайталанғыштығы

Библиография

[1] Analytical Chemistry, v.55, 1983, p.2210-2218

[2] GB 11140 Petroleum products – Determination of sulfur – X-ray spectrometry *(Мұнай және мұнай өнімдері. Күкіртті рентгендік спектрометрия әдісімен анықтау)*

[3] GB 4756 Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products *(Сынамаларды қолмен іріктеу әдістері)*

Е қосымшасы
(ақпараттық)

Е.1 кесте Түрлендірілген ұлттық стандарттың техникалық ауытқуларының тізбесі

Тарау, бөлім, тармақ, тармақша, кесте, қосымша	Түрленуі
2 тарау. Нормативтік сілтемелер	ASTM D 4057 Practice for Manual Sampling of Petroleumand Petroleum Products (Мұнай және мұнай өнімдерінің сынамаларын қолмен іріктеу бойынша нұсқау) стандартына сілтеме ҚР ИСО 3170-2006[1)] СТ «Мұнай және мұнай өнімдері. Сынамаларды қолмен іріктеу әдістері» стандартына ауыстырылды.
2 тарау. Нормативтік сілтемелер	ASTM D 4177 Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products (Мұнай және мұнай өнімдерінің сынамаларын автоматты іріктеуге арналған нұсқау) стандартына сілтеме ҚР ИСО 3171-2007[1)] СТ «Мұнай өнімдері. Сұйық көмірсутектер. Құбыр жолдарынан сынамаларды автоматты іріктеу» стандартына ауыстырылды
2 тарау. Нормативтік сілтемелер	ASTM D4294-2011 Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry (Мұнай және мұнай өнімдерінде күкірттің құрамын энергодисперсиялық рентгендік люминесценттік спектрометрия көмегімен анықтаудың стандарттық әдісі) стандартына сілтеме ҚР АСТМ Д 4294-2011[2)] СТ «Мұнай және мұнай өнімдерінде күкіртті, дисперсиялық өзара әрекет энергиясының негізінде, рентгендік флуоресценттік спектрометрия әдісімен анықтаудың стандарттық әдісі» стандартына ауыстырылды
Түсініктеме: [1)]сәйкестік дәрежесі – (NEQ) эквивалентті емес, енгізілген техникалық өзгерістер осы стандарт талаптарының орындалуын қамтамасыз етеді [2)]сәйкестік дәрежесі – IDT	
Түсініктеме - Нормативтік сілтемелерді ауыстыру, осы стандартты Қазақстан Республикасының нормативтік құжаттарының базасымен үйлестіру мақсатында жүргізілді.	

Е.1 кесте *(жалғасы)*

Тарау, бөлім, тармақ, тармақша, кесте, қосымша	Түрленуі
4 тарау. Маңызы және қолданылуы. Ескертпе	D4294 Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (Мұнай және мұнай өнімдерінде күкіртті дисперсиялық өзара әрекет энергиясының негізінде рентгендік флуоресценттік спектрометрия әдісімен анықтаудың стандарттық әдісі) стандартына сілтеме ҚР АСТМ Д 4294-2011[2)] СТ «Мұнай және мұнай өнімдерінде күкіртті, дисперсиялық өзара әрекет энергиясының негізінде, рентгендік флуоресценттік спектрометрия әдісімен анықтаудың стандарттық әдісі» стандартына ауыстырылды
8 тарау. Сынамаларды іріктеу және үлгілерді дайындау. 8.1 тармағы	ASTM D 4057 Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products (Мұнай және мұнай өнімдерінің сынамаларын қолмен іріктеу бойынша нұсқау) стандартына сілтеме ҚР ИСО 3170[1]-2006 СТ «Мұнай және мұнай өнімдері. Сынамаларды қолмен іріктеу әдістері» стандартына ауыстырылды
8 тарау. Сынамаларды іріктеу және үлгілерді дайындау. 8.1 тармағы	ASTM D 4177 Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products (Мұнай және мұнай өнімдерінің сынамаларын автоматты іріктеуге арналған нұсқау) стандартына сілтеме ҚР ИСО 3171[1]-2007 СТ «Мұнай өнімдері. Сұйық көмірсутектер. Құбыр жолдарынан сынамаларды автоматты іріктеу» стандартына ауыстырылды
Түсініктеме: [1)]сәйкестік дәрежесі – (NEQ) эквивалентті емес, енгізілген техникалық өзгерістер осы стандарт талаптарының орындалуын қамтамасыз етеді [2)] сәйкестік дәрежесі – IDT	
Түсініктеме - Нормативтік сілтемелерді ауыстыру, осы стандартты Қазақстан Республикасының нормативтік құжаттарының базасымен үйлестіру мақсатында жүргізілді	

Е.2 кесте Баламалы таңдауды қамтамасыз ететін түрлендірілген ұлттық стандарттың техникалық ауытқуларының тізбесі

Тарау, бөлім, тармақ, тармақша, кесте, қосымша	Түрленуі
11 тарау «Есептелуі», 11.5 тармақша	Сәулелену қарқындылығын есептеуге арналған формуламен толықтыру I_1
11 тарау «Есептелуі», 11.6 тармақша	Сәулелену қарқындылығының жиілігін есептеуге арналған формуламен толықтыру R
Түсініктеме: Формулаға қосымша талаптар, Қытай Халық Республикасының Ұлттық стандарты GB 11140 Petroleumproducts – Determinationofsulfur – X-rayspectrometry (Рентгендік спектрометрияның күкіртін анықтау) бойынша сынаудың баламалы әдісін қамтамасыз ету үшін және Қазақстан Республикасының осы ұлттық стандартын Қытай Халық Республикасының Ұлттық стандартымен GB 11140 Petroleumproducts – Determinationofsulfur – X-rayspectrometry (Рентгендік спектрометрияның күкіртін анықтау) үйлестіру мақсатында енгізіледі.	

ӘОЖ 662.75:549.863.006.354 **МСЖ 75.080**

Түйін сөздер: мұнай және мұнай өнімдері, спектрометрия, күкіт, рентгендік сәулелену, сынақ, дизельдік отын, бензин, реактивтік отын, керосин

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ДИСПЕРСИЕЙ ДЛИНЫ ВОЛНЫ

СТ РК 2412-2013

ASTM D2622 - 10 Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry, MOD

Издание официальное

Комитет технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан (Госстандарт)

Астана

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Акционерным обществом «Информационно-аналитический центр нефти и газа».

ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации № 58 «Нефть, газ, продукты их переработки, материалы, оборудование и сооружения для нефтяной, нефтехимической и газовой промышленности» и Республиканским Государственным Предприятием «Казахстанский институт стандартизации и сертификации».

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Председателя Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан № 548-од от 27.11.2013 г.

3 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к зарубежному стандарту ASTM D2622 - 10 Standard Test Method for Sulfurin Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (*Определение серы методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии с дисперсией длины волны)* путем изменения содержания элемента стандарта, что обусловлено заменой нормативных ссылок зарубежного стандарта на действующие государственные и межгосударственные стандарты, при этом дополнительные слова (фразы, показатели, их значения),включенные в текст стандарта для учета потребностей национальной экономики Республики Казахстан и/или особенностей стандартизации выделены *курсивом*.

Данный метод испытания находится под юрисдикцией комитета D02 при ASTM по нефтепродуктам и смазочным материалам и является прямой ответственностью подкомитета D02.03 по элементу испытания.

Текущая редакция утверждена 15 февраля 2010 года. Опубликована в марте 2010 года. Первоначально был утвержден в 1967 году. Последняя редакция утверждена в 2008 году как D2622–08. DOI: 10.1520/D2622-10.

Настоящий стандарт гармонизирован с национальным стандартом Китайской Народной Республики GB 11140 Petroleum products - Determination of sulfur – X-ray spectrometry (*Определение серы рентгеновской спектрометрии*) в части добавления положений обеспечивающих альтернативный выбор использования ссылочных документов национального стандарта Китайской Народной Республики, при этом дополнительные слова (фразы, показатели, их значения), включенные в текст стандарта для учета потребностей национальной экономики Республики Казахстан и/или особенностей стандартизации выделены *курсивом*.

Информация о замене ссылок с пояснением приведена в Приложении Е.1.

Информация о технических отклонениях в виде дополнений, внесенных в текст стандарта, с разъяснением причин их внесения приведен в Приложении Е.2.

Перевод с английского языка (en).

Степень соответствия – (MOD).

Официальные экземпляры зарубежных стандартов, которые использовались для подготовки настоящего национального стандарта, их перевод и зарубежные стандарты, на которые даны ссылки, имеются в Едином государственном фонде нормативных технических документов.

4 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2018 год
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 5 лет

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Нормативные документы по стандартизации», а текст изменений и поправок – в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты»

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ДИСПЕРСИЕЙ ПО ДЛИНЕ ВОЛНЫ

Дата введения 2014.07.01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания общей серы в нефти и нефтепродуктах, которые являются однофазными и подвижными жидкостями при обычных условиях окружающей среды, а также переходящими в жидкое состояние при умеренном нагреве или растворимыми в углеводородных растворителях. Эти продукты могут представлять собой дизельное топливо, реактивное топливо, керосин, другие дистиллятные нефтепродукты, нафту, остаточные топлива, базовое смазочное масло, гидравлическое масло, сырую нефть, неэтилированный бензин, метанольные топлива М-85 и М-100.

1.2 Межлабораторные исследования прецизионности (точностных характеристик) настоящего метода проведены на продуктах с концентрацией серы приблизительно от 3 до $53 \cdot 10^3$ мг/кг (5,3 % масс.). Для группы образцов с концентрацией серы менее 60 мг/кг стандартное отклонение сходимости Sr составляет 1,5 мг/кг. Установленный предел обнаружения равняется $3 \cdot Sr$, а установленный предел количественного определения по [1] равен $10 \cdot Sr$. Поскольку оборудование, используемое в настоящем методе, может отличаться по чувствительности, то возможность использования настоящего метода при концентрации серы менее 20 мг/кг должна определяться в каждом конкретном случае.

1.3 Образцы с содержанием серы более 4,6 % масс. должны быть разбавлены для того, чтобы концентрация серы разбавленного нефтепродукта находилась в области применимости настоящего метода.

1.4 Летучие образцы (такие как бензины с высоким давлением паров или легкие углеводороды) могут не отвечать установленной прецизионности из-за избирательной потери легких продуктов в процессе испытания.

Издание официальное

1.5 Основным предположением в настоящем методе испытания является то, что матрица стандартного образца и матрица испытуемого образца хорошо согласованы (смотрите 12.2). Несовпадение матриц может быть вызвано расхождениями в массовых соотношениях углерод/водород (С/Н) испытуемых образцов и стандартных образцов или присутствием других гетероатомов (Таблица 1).

1.6 Значения показателей, установленные в единицах СИ или в ангстремах, следует рассматривать как стандартные.

1.7 Разработка мер по обеспечению техники безопасности, связанных с использованием настоящего стандарта, не является целью настоящего стандарта. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за разработку соответствующих мер по технике безопасности и охране здоровья персонала, а также определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

СТ РК ИСО 3170 -2006 Нефть и нефтепродукты. Ручные методы отбора проб.

СТ РК ИСО 3171 - 2007 Нефтепродукты. Жидкие углеводороды. Автоматический отбор проб из трубопроводов.

СТ РК АСТМ Д 4294-2011 Стандартный метод определения серы в нефти и нефтепродуктах методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии на основе энергии дисперсионного взаимодействия

АСТМ Д 4927 Standard Test Methods for Elemental Analysis of Lubricant and Additive Components — Barium, Calcium, Phosphorus, Sulfur, and Zinc by Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy (Определение элементного испытания компонентов смазочных материалов и присадок к ним: бария, кальция, фосфора, серы и цинка методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии с дисперсией по длине волны)

АСТМ Е 29 Standard Practice for Using Significant Digits in Test Data to Determine Conformance with Specifications (Руководство для применения значащих цифр в результатах испытаний для определения соответствия спецификациям)

D6259 Standard Practice for Determination of a Pooled Limit of Quantitation (Руководство для определения количественного предела)

D6299 Standard Practice for Applying Statistical Quality Assurance and Control Charting Techniques to Evaluate Analytical Measurement System Performance (Руководство применения обеспечения качества и методы

контроля диаграмм для оценки производительности системы аналитического измерения)

D7343 Standard Practice for Optimization, Sample Handling, Calibration, and Validation of X-ray Fluorescence Spectrometry Methods for Elemental Analysis of Petroleum Products and Lubricants (Руководство для оптимизации, обработки образцов, калибровки и валидации рентгеновской флуоресцентной спектрометрии. Методы для элементного анализа нефтепродуктов и смазочных материалов).

3 Сущность метода

3.1 Образец помещают в пучок рентгеновских лучей и измеряют интенсивность пика линии серы Kα при длине волны 0,5437 нм. Интенсивность фона, измеренную при рекомендуемой длине волны 0,5190 нм (0,5437 нм для трубки с мишенью из родия), вычитают из интенсивности пика. Для получения концентрации серы в процентах по массе результирующую скорость счета импульсов сравнивают с ранее построенной калибровочной кривой или уравнением для получения концентрации серы в мг/кг или масс. % (см. раздел 12)

4 Значение и применение

4.1 Настоящий метод испытания обеспечивает быстрое и точное измерение общей серы в нефти и нефтепродуктах с минимальной подготовкой образца. Обычное время испытания составляет от 1 до 2 мин на образец.

4.2 Качество многих нефтепродуктов зависит от количественного содержания серы. Знание концентрации серы необходимо для процессов переработки. Также существуют нормы, установленные государственными и местными организациями, которые ограничивают количество серы в некоторых топливах.

4.3 Настоящий метод испытания дает возможность определения содержания серы в нефти или нефтепродукте и таким образом позволяет оценить, находится ли содержание серы в рамках спецификации или регламентированных ограничений.

4.4 Когда настоящий метод испытания применяют к нефтепродуктам с матрицами, значительно отличающимися от калибровочных образцов на основе белого масла, стандартизованных в настоящем методе испытания, то при интерпретации результатов следует соблюдать предостережения и рекомендации, указанные в разделе 5.

ПРИМЕЧАНИЕ По сравнению с другими методами испытания по определению содержания серы метод испытания по настоящему стандарту характеризуется высокой пропускной способностью, минимальной подготовкой образца и высокой прецизионностью и обеспечивает определение серы в широком диапазоне концентраций. Оборудование, требуемое для данного метода испытания, является более дорогостоящим, чем для альтернативных методов, таких как метод *СТ РК АСТМ Д 4294-2011* или [3]. За поиском альтернативных методов испытания следует обращаться к указателю стандартов АСТМ.

5 Помехи

5.1 Когда элементный состав (за исключением серы) испытуемых образцов значительно отличается от стандартных образцов, могут возникать ошибки в определении серы. Например, расхождения в соотношении углерод-водород испытуемого образца и калибровочных стандартных образцов вносят ошибки в показатели. В Таблице 1 приведены некоторые другие мешающие элементы и допустимые уровни их концентрации.

Таблица 1 - Концентрация мешающих элементов и веществ

Элемент	Допустимое содержание. % масс.
Фосфор	0.3
Цинк	0.6
Барий	0.8
Свинец	0.9
Кальций	1
Хлор	3
Этанол (примечание 2. 10.8.1)	8.6
Метанол (примечание 2. 10.8.1)	6

ПРИМЕЧАНИЕ Концентрации веществ, представленных в Таблице 1, были определены посредством расчета суммы массовых коэффициентов поглощения, умноженных на массовую долю каждого присутствующего элемента. Этот расчет проводился для разбавлений представительных образцов, содержащих примерно 3 % мешающих веществ и 0,5 % серы.

5.2 Топлива, содержащие большие количества этанола или метанола (см. Таблицу 1) имеют высокое содержание кислорода, приводящее к значительному поглощению излучения $K\alpha$ серы. Однако такие топлива можно анализировать, используя настоящий метод или с применением коррекции результатов (при калибровке по белому маслу), или с применением калибровочных стандартных образцов, приготовленных на той же матрице, что и матрица испытуемого образца.

5.3 Обычно нефтепродукты с элементным составом, отличающимся от белых масел, как указано в 9.1, могут быть проанализированы с помощью стандартных образцов, приготовленных из базовых материалов с тем же самым или аналогичным составом. Так, бензин можно приготовить смешением изооктана и толуола в соотношении, которое почти равно предполагаемому содержанию ароматических углеводородов анализируемого образца. Стандартные образцы, приготовленные из такого бензина, могут дать результаты более точные, чем результаты, полученные при использовании стандартных образцов на основе белого масла.

5.4 Для определения серы в смазочных маслах и присадках рекомендуется использовать метод АСТМ Д 4927, так как он учитывает межэлементные поправочные коэффициенты.

6 Аппаратура

6.1 **Рентгенофлуоресцентный спектрометр с дисперсией по длине волны**, способный к детектированию в области 0,537 нм. Для обеспечения оптимальной чувствительности к сере в комплектацию прибора должны входить:

6.1.1 **Оптическая дорожка** (оптический путь), среда - гелий.

6.1.2 **Амплитудный анализатор импульсов** или другие устройства разделения энергии.

6.1.3 **Детектор**, предназначенный для детектирования длинноволновых рентгеновских лучей (от 0,52 нм до 0,55 нм).

6.1.4 **Анализирующий кристалл**, способный к дисперсии рентгеновских лучей $K\alpha$ серы в угловом диапазоне применяемого спектрофотометра. Чаще используют пентаэритрит и германий, хотя можно использовать другие вещества, такие как EDDT, ADP, графит и кварц.

6.1.5 **Рентгеновская трубка**, способная испускать излучение $K\alpha$ серы. Наиболее часто применяют трубки с анодом из родия, хрома и скандия, хотя можно применять и другие аноды.

ПРИМЕЧАНИЕ Воздействия чрезмерного количества излучения высокой энергии, например, получаемых с помощью рентгеновского спектрометра вредно для здоровья. Оператор должен принять соответствующие меры, чтобы не подвергать любую часть своего тела, не только первичному рентгеновскому излучению, но и вторичному излучению. Рентгеновский спектрометр должен работать в соответствии с правилами, регулирующими использование ионизирующего излучения.

6.2 **Аналитические весы**, способные взвешивать с точностью до 0,1 мг и до 100 г.

7 Реактивы

7.1 Чистота реактивов

Во всех испытаниях должны применяться химически чистые (х.ч.) реактивы. Все реактивы должны иметь достаточно высокую степень чистоты, чтобы их использование не снизило точность определения.

7.2 **Ди-н-бутилсульфид**, стандартный образец высокой чистоты с установленным значением содержания серы. Применяют установленное значение содержания серы при расчете точных значений концентраций калибровочных стандартных образцов (9.1).

ПРИМЕЧАНИЕ Важно знать концентрацию серы в ди-н-бутилсульфиде, а не чистоту, так как примеси также могут быть серосодержащими соединениями.

7.3 **Контрольные стандарты** (мониторы) коррекции дрейфа (произвольные)

Установлено, что несколько различных материалов пригодны для использования в качестве контрольных стандартов коррекции дрейфа. Примерами серосодержащих материалов, признанных пригодными, являются обновляемые жидкие нефтепродукты, почти неизменные твердые вещества, спрессованные порошковые материалы, металлические сплавы или сплавленные стеклянные диски. Скорость счета импульсов контрольного стандарта в сочетании со временем счета импульсов должна быть достаточной для того, чтобы давать относительную ошибку счета импульсов менее 1 %. Скорость счета импульсов контрольного стандарта определяют во время калибровки (9.4) и еще раз во время испытания (10.1). Эти скорости счета импульсов используют для расчета поправочного коэффициента коррекции дрейфа (11.1).

7.3.1 Коррекцию дрейфа обычно автоматически включают в программное обеспечение, хотя расчет можно постоянно делать вручную. Для рентгеновских приборов с высокой стабильностью значение поправочного коэффициента коррекции дрейфа не должно сильно отличаться от единицы.

7.4 Масло полисульфида. Обычно используют нонил полисульфидов, содержащий известный процент серы разбавленный в углеводородном растворе.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ Может вызвать аллергические реакции кожи

ПРИМЕЧАНИЕ Масло полисульфида - это высокомолекулярные масла, которые содержат высокие концентрации серы, выше, чем 50 массовых процентов. Они демонстрируют отличные физические свойства, такие как низкая вязкость, низкая летучесть, и длительный срок хранения, будучи полностью смешанным в белом масле. Масло полисульфида легко доступны коммерчески. Содержание серы в концентрате масла полисульфида определяется с помощью массы разбавление белого масла в серу с последующим сравнением анализа с NIST (или другой стандарт организации) справочным материалом.

7.5 **Белое масло** или другой пригодный базовый материал с содержанием серы менее 2 мг/кг

При ожидаемом низком (менее 200 мг/кг) содержании серы следует содержание серы базового материала (при любом его значении) включить в расчет концентрации калибровочного стандартного образца (9.1).Когда содержание серы в растворителе или реагенте не сертифицированы, нужно убедиться в отсутствии серы. Необходимо использовать чистые классы для приготовления калибровочных стандартов. Это необходимо для измерения коэффициента С/Н (раздел 12 и Рисунок 1).

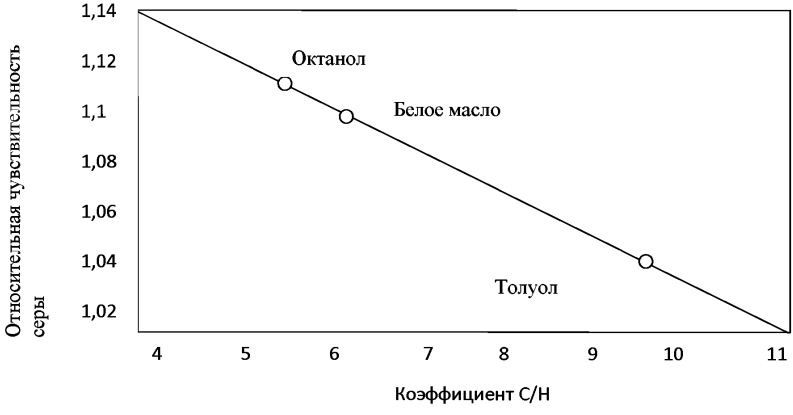


Рисунок 1 - Относительная чувствительность серы по сравнению с коэффициентом С/Н

7.6 **Прозрачная для рентгеновских лучей пленка**

Можно использовать любую пленку, устойчивую к воздействию образца, не содержащую серу и достаточно прозрачную для рентгеновских лучей. Пленки могут быть из полиэфира, полипропилена, поликарбоната и полиамида. Однако образцы с высоким содержанием ароматических углеводородов могут растворять пленки из полиэфира и поликарбоната.

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

7.8. **Газ для счета импульсов**, для приборов, снабженных проточными пропорциональными счетчиками потока.

7.9 **Кюветы для образца**, совместимые с образцом и требованиями к геометрии спектрометра. Предпочтительны одноразовые кюветы.

7.10**Образцы для проверки калибровки**, порции одного или более жидкого нефтепродукта или стандартные образцы с известным содержанием серы и не использованные при построении калибровочной кривой. Стандартные образцы должны быть использованы для определения точности начальной калибровки (9.5).

7.11 **Образцы контроля качества** (образцы QC), стандартные образцы нефти или нефтепродуктов, представительные для образцов, регулярно используемых для проверки того, что система находится под статистическим контролем (раздел 13).

ПРИМЕЧАНИЕ Должна проводиться проверка системы контроля с помощью образцов QC и построения контрольных таблиц. Подразумевается, что процедуры контроля качества находятся в компетенции отдельной лаборатории.

8 Отбор проб и подготовка образцов

8.1 Отбор проб следует проводить по возможности в соответствии с инструкциями, изложенными в руководствах *СТ РК ИСО 3170* и *СТ РК ИСО 3171*.

8.2. При использовании многоразовых кювет перед каждым применением их очищают и сушат. Нельзя повторно использовать одноразовые кюветы. Для каждого образца требуется новый (неиспользованный) кусочек рентгеновской пленки для кюветы. Избегают касания руками внутренней поверхности кюветы, части пленки внутри кюветы или окна прибора, через которое проходит рентгеновское излучение.

При испытании низких концентраций серы отпечатки пальцев могут повлиять на показание прибора. Морщины на пленке влияют на интенсивность пропускаемых рентгеновских лучей. Поэтому для обеспечения достоверных результатов важно, чтобы пленка была натянутой и чистой. Требуется повторная калибровка анализатора, если заменены тип или толщина пленки окна прибора. После заполнения кюветы образцом рекомендуется оставить маленькое вентиляционное отверстие.

8.3 При измерении низких концентраций серы на показания прибора влияние оказывают примеси или неоднородность по толщине полиэфирных пленок, различающаяся от партии к партии. Поэтому перед использованием каждого нового рулона или партии пленки необходимо проверять калибровку.

8.4 Для получения более подробной информации обработки и подготовки проб смотрите АСТМ Д 7343.

9 Калибровка

9.1 Калибровочные стандартные образцы готовят, тщательно разбавляя (по массе) стандартный ди-н-бутилсульфид белым маслом или другим пригодным базовым материалом (5.3). Стандартные образцы с известными концентрациями серы должны примерно соответствовать концентрациям, указанным в Таблице 2, для интересующих диапазонов концентраций серы. Следует учитывать любую серу в базовом материале при расчете концентрации стандартных образцов менее 0,02 % масс. (200 мг/кг), как показано в формуле (1):

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

где S - концентрация серы, % масс.;
DBS- фактическая масса DBS, г;
S_{DBS}- масс. % серы в DBS, обычно 21,91 %;
WO - фактическая масса белого масла, г;
S_{WO}- масс. % серы в белом масле.

ПРИМЕЧАНИЕ 1 При необходимости могут быть использованы дополнительные стандартные образцы с концентрациями, которые находятся между концентрациями, указанными в Таблице 2.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Имеющиеся в продаже стандартные образцы могут быть использованы при условии, что концентрации серы точно известны и примерно соответствуют концентрациям, указанным в Таблице 2.

Таблица 2 - Стандартные образцы по содержанию серы

0 - 1000 мг/кг	0,10 – 1,00 % масс.	1,0 - 5,00 % масс.
0,0000[A,B)]	0,100	1,0
5[B)]	0,250	2,0
10[B)]	0,500	3,0
0 - 1000 мг/кг	0,10 – 1,00 % масс.	1,0 - 5,00 % масс.
100[B)]	1,000	4,0
250 500 750 1000		5,0
A) Базовый материал. B) Проанализируйте эти эталонные значения несколько раз и используйте среднее их значение в градуировке.		

9.2 Тщательно измеряя интенсивность испускаемого излучения серы каждым калибровочным стандартным образцом по процедуре, изложенной в разделах 10 и 11, определяют данные для построения калибровочного графика.

9.2.1 Стандарты, содержащие 100 мг / кг общей серы или менее должны быть проанализированы в дубликате. Либо оба отдельных значений или среднее значение этих измерений могут быть использованы в калибровке. Все образцы в этом диапазоне концентраций серы также должны быть проанализированы в двух экземплярах.

9.3 Строят калибровочный график с помощью программного обеспечения и алгоритмов, поставляемых производителем прибора. Калибровку образца вычисляют по следующим формулам:

$C_s = a + bI$ *линейная калибровка (2)*

$C_s = (a + bI) \cdot (I + \sum \alpha_{ij} \cdot C_j)$ *поправки на матричные эффекты(3)*

$C_s = a + bI \cdot (I + \sum \alpha_{ij} \cdot C_j)$ *альтернативные поправки на матричные эффекты(4)*

$C_s = a + bI + cI^2$ *второй порядок многочлена, (5)*

где C_s *- массовая доля серы. Единицы концентрации зависят от оборудованной калибровочной константы A, B и C*

I - измеренная чистая интенсивность излучения серы

a - калибровка смещении линии (перехват)

b - наклонная калибровочной линии

c- калибровка линии 2-го порядка

a_{ij} *- поправочный коэффициент для влияния мешающих элементов (j) на серу (i).*

Cj = концентрация мешающего элемента (j)

ПРИМЕЧАНИЕ Графики калибровки линейны при концентрации серы менее 0,10 % масс. Лаборант должен выбрать другие диапазоны построения графика в целях соответствия требованиям измерений. Отклонение от линейности может увеличиваться при увеличении концентрации серы.

9.4 При использовании контрольных стандартов коррекции дрейфа определяют интенсивность их излучения в течение процедуры калибровки. Полученная величина будет соответствовать коэффициенту *A* в формуле (7), 11.1.

9.5 Сразу после завершения калибровки определяют концентрацию серы одного или нескольких образцов для проверки проведенной калибровки (7.9). Измеренное значение должно находиться в диапазоне, определенном как установленная концентрация ± повторяемость (сходимость) настоящего метода. Если этого не произошло, то калибровка или калибровочные образцы вызывают сомнения и следует предпринять корректирующие меры и повторить калибровку. При оценке калибровки следует также принимать во внимание степень несоответствия матрицы испытуемых образцов и стандартных образцов.

10 Проведение испытания

10.1 При использовании контрольных стандартов коррекции дрейфа до начала испытания текущих образцов в данный день анализируют контрольные стандарты коррекции дрейфа и определяют скорость счета импульсов, применяя то же самое вещество, что и во время калибровки. Определенное значение соответствует коэффициенту *B* в формуле (7), 11.1.

10.1.1 Когда в формуле (8), раздел 11, применяют коэффициент *F'*, то для его определения регулярно проводят холостой опыт. На образце, не содержащем серы, таком как базовый материал, определяют скорость счета импульсов при соответствующем пике серы и углах фона.

10.2 Помещают образец в соответствующую кювету согласно инструкции по эксплуатации используемого конкретного прибора. Хотя излучение серы проникает только на маленькую глубину в образце, рассеяние от кюветы и самого образца может меняться. Персонал

лаборатории должен убедиться в том, что кювета заполнена выше минимальной метки, последующее добавление образца перестает заметно влиять на счет импульсов. Обычно кювету заполняют не менее чем на 3/4 вместимости. В кювете необходимо оставить маленькое вентиляционное отверстие.

10.3 Образец помещают в пучок рентгеновских лучей и дают рентгеновской оптической дорожке уравновеситься.

10.4 Определяют интенсивность излучения $K\alpha$ серы при 0,5373 нм, проводя измерения скорости счета импульсов при точных угловых положениях для данной длины волны.

ПРИМЕЧАНИЕ Предполагается, что должно быть получено достаточное количество счетов (одиночных импульсов), чтобы обеспечить по крайней мере 1,0 % ожидаемого коэффициента вариации (% квадратичного отклонения) на практике. Если чувствительность или концентрация, или то и другое препятствуют сбору достаточного количества счетов импульсов для достижения 1,0 % коэффициента вариации, применяют технические приемы, позволяющие добиться наибольшей статистической прецизионности при проведении каждого испытания. Коэффициент вариации рассчитывают следующим образом:

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

где CV – коэффициент вариации %

N_p - количество счетов импульсов, собранное для линии серы, 0,5373нм;

N_b - количество счетов импульсов, собранное на длине волны фона в тот же самый временной интервал, что и для сбора счетов N_p.

10.5 Измеряют скорость счета импульсов фона при предварительно выбранном фиксированном угловом положении, соответствующем пику серы $K\alpha$.

ПРИМЕЧАНИЕ Пригодность любого положения фона будет зависеть от типа применяемого анода рентгеновской трубки. При применении хрома и скандия рекомендуется длина волны 0,5190 нм, тогда как для родия пригодна длина волны 0,5437 нм; 2θ, пики и фоновые углы для различных кристаллов приведены в Таблице 3.

Таблица 3 - 2*θ* углы для различных кристаллов

Кристалл	2*d* (нм)	SKα (0,5373 нм)	Фон	
			(0,5190 нм)	(0,5437 нм)
Пентаэритрит (002)	0, 8742	75,85	72,84	76,92
Ge(111)	0,6532	110, 68	105, 23	112,68

10.6 Определяют скорректированную скорость счета импульсов и рассчитывают концентрацию серы в образце, как указано в разделе 11.

10.7 Если в результате измерений, проведенных по 10.2-10.6, скорость счета импульсов оказалась выше скорости счета наивысшей точки на калибровочной кривой, то образец разбавляют базовым материалом, используемым для приготовления калибровочных стандартных образцов до тех пор, пока скорость счета серы не будет находиться в пределах калибровочной кривой, и повторяют процедуру, изложенную в 10.3-10.6.

10.8 Когда известно или предполагается, что испытуемый образец содержит вещества, влияющие на результат определения в концентрациях, выше перечисленных в Таблице 1, то образец разбавляют (по массе) базовым материалом до концентраций меньших, чем приведены в Таблице 1.

10.8.1 Полученные данные показывают приемлемые результаты рентгеновского излучения, если рассчитанная сумма массовых коэффициентов поглощения, умноженных на массовые доли образцов, была не более чем на 4 %-5 % выше суммы массовых коэффициентов поглощения, умноженных на массовые доли для калибровочных образцов. Помехи по поглощению полностью устранить невозможно, так как они являются аддитивными, а методикой разбавления можно только свести к минимуму концентрацию мешающих элементов или веществ. Поэтому Таблицу 1 следует использовать в качестве руководства по концентрациям, которые допустимы без большой погрешности, но не как абсолютные величины.

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Влияние помех матрицы также может быть скорректировано эмпирически или теоретически. За исключением газохола (смесь бензина и 10 %-20 % этанола), эти корректировки не находятся в рамках области применения настоящего метода испытания.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Концентрации этанола и метанола были рассчитаны с использованием теоретической смеси углеводородов и ди-бутил сульфида, к которой был добавлен этанол (или метанол) до тех пор, пока сумма массовых коэффициентов, умноженных на массовые доли, не увеличилась на 5 %. Другими словами, было рассчитано количество этанола (или метанола), явившееся причиной отрицательной 5 %-ной ошибки в измерении серы. Эти сведения включены в Таблицу 1, чтобы информировать о природе включенной ошибки тех, кто хочет использовать настоящий метод для определения серы в газохоле (или М-85 и М-100).

10.8.2 Смесь тщательно перемешивают для обеспечения однородности и переносят в прибор для измерения.

10.8.3 Определяют содержание серы в смеси обычным способом, как указано в 10.2-10.6, и рассчитывают содержание серы в исходном образце согласно разделу 11.

11 Расчет

11.1 При использовании контрольных стандартов коррекции дрейфа, описанного в 7.3, рассчитывают поправочный коэффициент коррекции ежедневных изменений чувствительности прибора по формуле:

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

где F – коррекция дрейфа;

A - скорость счета контрольного стандарта коррекции дрейфа, определенная во время калибровки (9.4);

B - скорость счета контрольного стандарта коррекции дрейфа, определенная во время испытания (10.1).

ПРИМЕЧАНИЕ При применении отдельных типов аппаратуры, возможно, нет необходимости или нецелесообразно включать этот коэффициент в формулу (8). В этом случае F принимают равным единице. Рекомендуется, чтобы пользователь при построении диаграммы использовал коэффициент F и разрабатывал критерий для его применения, основанный на стабильности работы аппаратуры и принципах стандартных образцов контроля качества.

11.2 Определяют скорректированную суммарную скорость счета импульсов по следующей формуле:

$$R = [(N_p / S_1) - (N_B \cdot F' / S_2)] \times F, \qquad (8)$$

где R - скорректированная суммарная скорость счета;

N_p - суммарные одиночные импульсы, собранные при 0,5373 нм;

N_B - суммарные одиночные импульсы, собранные для положения фона, выбранного в 10.5;

S_1 и S_2 - время, с, необходимое для сбора одиночных импульсов С;

F'- (одиночные импульсы/с при 0,5373 нм) / (одиночные импульсы /с фона, не содержащем серу);

F–дополнительный фактор.

11.2.1 Применение фактора коррекции F в формуле (8) является произвольным (см. примечание к 11.1).

11.2.2 Включение коэффициента F' в формулу (8) является произвольным. Вообще он необходим для многоканальных спектрометров, которые используют различные каналы спектрометра для измерения интенсивностей пика и фона.

ПРИМЕЧАНИЕ Построение диаграммы с коэффициентом F', даже если он не использовался в формуле (8), заставит пользователя обратить внимание на изменения в работе прибора из-за загрязнения элементов системы, таких как кристаллы, коллиматоры и фиксированные окна.

11.3 Рассчитывают содержание серы в образце, подставляя скорректированную суммарную скорость счета импульсов из формулы (8) в выбранную калибровочную модель из раздела 9. Во многих случаях поставщик (продавец) оборудования предоставляет программное обеспечение или необходимые расчеты.

11.4 Рассчитывают концентрацию серы в разбавленных образцах по следующей формуле:

$$S = S_b \times [(W_s + W_o) / W_s] , \quad (9)$$

где S_b - содержание серы, % масс., в разбавленной смеси;

W_s - масса исходного образца, г;

W_o - масса разбавителя, г.

Поставщик оборудования должен предоставить программное обеспечение для выполнения этого расчета при введении требуемых масс.

11.5 При анализе топлива с высоким содержанием метиловых эфир жирных кислот, этанола или метанола (см. Таблицу 1) с калибровочной определяется с белой масляной основе стандартов, разделите полученный результат в 11.3 следующим образом:

$$S=M/F, \quad (10)$$

где S =% массы серы, присутствующей в образце топлива, масс. %,

M = измеренная масса процентов, масс. %,

F = поправочный коэффициент, например, равный 0,59 для М-85 и 0,55 для М-100

11.5.1 Эта корректировка не требуется, если Стандарты получают таким же матрицу, как образцы, как описано в разделе 5.2.

11.6 Дополнительную информацию о регрессии расчетов можно найти в практике D7343.

11.5 Интенсивность излучения I_1 рассчитывается по следующей формуле:

$$I_1 = I_2 \times I_3 / I_4, \qquad (11)$$

где I_2 – определение интенсивности излучения образца при длине волны λ = 0,5190 нм

I_3 - определение интенсивности излучения сырой нефти при длине волны λ = 0,5373 нм

I_4 - определение интенсивности излучения сырой нефти при длине волны λ = 0,5190 нм

11.6 Частота интенсивного излучения рассчитывается по формуле:

$$R = I_5 - I_1, \qquad (12)$$

где I_5 – определение интенсивности излучения образца при длине волны λ = 0,5373 нм

ПРИМЕЧАНИЕ В соответствии с требованиями [2] при расчете интенсивности излучения I_1 и частоты интенсивного излучения следует использовать формулы (7), (8)

12 Обработка результатов

12.1 Для образцов, проанализированных без разбавления, записывают результат, рассчитанный в 11.3. В случае разбавленных образцов записывают результат, рассчитанный в 11.4. Результат записывают как общее содержание серы (% масс.): до трех значащих цифр - для концентраций более 0,0100 % ; до двух значащих цифр - для концентраций в пределах от 0,0010 % до 0,0099 % и до одной значащей цифры - для концентраций менее 0,0010 %. В качестве руководства правильного округления значащих цифр используют метод округления, изложенный в руководстве АСТМ Е 29. Указывают, что результаты получены по настоящему методу испытания.

12.1.1 Для образцов, содержащих 100 мг / кг общей серы или менее, усредняют результат двух определений и записывают значение как в 12.1.

12.2 В случаях, когда исходным материалом для калибровки является белое масло, то используется с следующей формуле для поправки на отношение углеводорода к водороду, которая была получена из графика, представленного на Рисунке 1:

$$S_{C/H} = \frac{}{}\times S_{бел}, \qquad (13)$$

где $S_{C/H}$= Концентрация серы с поправкой на C / H ;

$(C/H)_{бел}$ = Массовое отношение углерода к водороду при использовании белого масла из Рисунка 1;

(C/H) = Массовое отношение углерода к водороду в образце;

$S_{бел}$= Концентрация серы как производное от калибровочного графика.

Таблица 4 - Значения точности, всетипы образцов

S, мг/кг	Повторяемость r, мг / кг уравнение 12	Воспроизводимость R, мг / кг уравнение 13
1,0	0,8	2,5
5,0	0,9	2,9
10,0	1,1	3,5
25,0	1,6	5,0
50,0	2,3	7,6
100,0	3,9	12,5
500	15	49
1000	28	91
0,500 %	123	402
1,00 %	235	764
4,60 %	968	3148

13 Контроль качества

13.1 Рекомендуется каждой лаборатории установить программу по статистическому контролю измерительной системы по настоящему методу. Одной из частей такой программы должно быть регулярное использование и графическое построение кривых для образцов контроля качества (7.11). Рекомендуется проанализировать не менее одного типа образца контроля качества, представительного для типичных лабораторных образцов.

Таблица 5 - Сравнение NIST SRM данных и ASTM межлабораторных исследований (RR). Результаты измерений

NIST SRM число	Сера. мг / кг NIST	RR Образец число	Раствор	Средний измеренный мг / кг серы ASTM RR	Измерение Воспроизводимости мг / кг серы ASTMRR	Измеренные отклонения мг / кг серы	Относительная Измеренные отклонения,%
2298	4,7	1	Бензин	6,0	2,9	1,3	27,7
2723a	11,0	5	Дизель	10,1	3,6	-0,9	-8,18
2299	13,6	3	Бензин	14,2	3,8	0,6	4,41
2296	40,0	2	Бензин	40,2	6,6	0,2	0,5
2770	41,6	7	Дизель	42,1	6,8	0,5	1,20
2724b	426,5	8	Дизель	420,9	42,5	-5,6	-1,31
2722	2103	10	Сыраянефть	2054	181	-49	-2,33
1619b	6960	12	Топочныймазут	6448	546	-512	-7,36
2721	15830	9	Сыраянефть	15884	1170	54	0,34
1620c	45610	13	Топочныймазут	44424	3123	-1186	-2,60

Таблица 6 - Сравнение NIST SRM данных и ASTM межлабораторных исследований (RR). Результаты исправлений для С / Н, используя стандарты неорганического масла

NIST SRM число	Сера. мг / кг NIST	С/Н масса соотношение	Раствор	Средний измеренный мг / кг серы ASTM RR	Средний С / Н исправленный мг / кг серы ASTM RR	Исправленное отклонение мг / кг серы	Относительное Исправленное отклонение, %
2298	4,7	5,47	Бензин	6,0	6,0	1,3	27,66
2723a	11,0	5,99	Дизель	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	Дизель	42,1	42,4	0,8	1,92
2724b	426,5	7,18	Дизель	420,9	426,4	-0,1	-0,02
2722	2103	7,22	Сырая нефть	2054	2105	2	0,10
1619b	6960	8,80	Топочный мазут	6448	6804	-156	-2.24
2721	15830	7,17	Сырая нефть	15884	16217	387	2.44
1620c	45610	7,93	Топочный мазут	44424	46535	935	2.05

14 Точность и погрешность

Точность данного метода определяется статистическим анализом межлабораторных исследований, который включает 27 проб, включая бензин, дистилляты, биодизель, остаточное масло и сырую нефть. Для всех типов проб определяется количественный предел около 3 мг/кг. Точность для проб бензина и дизеля, ровно как и точность высокомощных и низкомощных инструментов для рентгеновской флуоресценции, что показано в Приложении А. Диапазоны концентрации серы представлены набором проб, вместе с точностью, которая показана в 14.1.1 и 14.1.2. Эти статистические данные используются только для проб, имеющие меньшее взаимодействие с материалами, представленные в Таблице 1 (см.1.4).

14.1.1 Стабильность - Разница между последовательными результатами, полученными одним и тем же оператором с той же аппаратурой при постоянных рабочих условиях на идентичном анализируемом материале, в

конечном счете, в нормальном и правильном выполнении метода испытания. Стабильность рассчитывается по формуле 12 (см.таблицу 4)

$$\text{Стабильность (r)} = 0{,}04519 \cdot (X+20)^{0{,}9283} \text{ мг/кг} \qquad (12)$$

где X - общее содержание серы, мг/кг

14.1.2 Воспроизводимость

Разница между двумя единичными и независимыми результатами, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном анализируемом материале, в конечном счете, при нормальном и правильном выполнении метода испытания. Воспроизводимость рассчитывается по формуле 14 (см. Таблицу 4)

$$\text{Воспроизводимость (R)} = 0{,}1469\ (X+20)^{0{,}9283} \qquad (13)$$

где X - общее содержание серы, мг/кг

14.1.3 Значения стабильности и воспроизводимости вышеупомянутого межлабораторного исследования можно найти в Приложении А1. Также включены значения точности.

14.2 Погрешность – Межлабораторное исследование включает 10 стандартных рабочих материалов NIST. Таблица 6 сравнение стандартных рабочих материалов NIST с концентрацией серы исправленной для С/Н. Светлые нефтепродукты должны иметь коэффициент С/Н 5,698 (C22H46).

14.2.1 Изменение относительной чувствительности серы по сравнению с коэффициентом С/Н показаны на Графике 1.

14.2.2 На основе анализа 10 стандартных рабочих материалов NIST, в которых не было существенных погрешностей между результатами испытания межлабораторных исследований и паспортными значениями для любого стандартного рабочего материала или типа пробы без измеренного значения воспроизводимости, особенно после введения поправки коэффициента С/Н (см. Таблицу 5 и 6)

Приложение А
(информационное)

Определение точности

А.1 Точность бензина

В лаборатории во время исследования применялись 5 видов образца бензина, общее содержание серы в которых 5 мг/кг - 70 мг/кг, точность составила:

Образец 1	NIST SRM 2298, высокооктановый бензин
Образец 2	NIST SRM 2296, содержащий 13 % этил-трет-бутиловый эфир бензина
Образец 3	NIST SRM 2299, переработанный бензин
Образец 4	Бензин, содержащий 5% этанола
Образец 11	Обычный неэтилированный бензин

А.1.1Стабильность (r)

Разница между последовательными результатами, полученными одним и тем же оператором с той же аппаратурой при постоянных рабочих условиях на идентичном анализируемом материале, в конечном счете, в нормальном и правильном выполнении метода испытания. Стабильность рассчитывается по следующей формуле А.1 (Таблица А.1, Рисунок А1)

$$r = 0{,}5006X^{0{,}4377} \qquad (A.1)$$

где X - общее содержание серы, мг/кг

А.1.2 Воспроизводимость

Разница между двумя единичными и независимыми результатами, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном анализируемом материале, в конечном счете, при нормальном и правильном выполнении метода испытания. Воспроизводимость рассчитывается по следующей формуле А.2 (Таблица А.1, Рисунок А1)

$$R = 1{,}4533X^{0{,}4377} \qquad (A.2)$$

где X - общее содержание серы, мг/кг

Таблица А.1 – Точность бензина

S (мг/кг)	СтабильностьА.1 r (мг/кг)	ВоспроизводимостьА.2 R (мг/кг)
5,0	1,01	2,94
10,0	1,37	3,98
25,0	2,05	5,95
70,0	3,21	9,33

А.2 Точность дизельного топлива

В лаборатории во время исследования применялись 5 видов образца дизельного топлива, общее содержание серы в которых 11 мг/кг - 5500 мг/кг, точность составила:

Образец 5	NIST SRM 2723a
Образец 7	NIST SRM 2770
Образец 8	NIST SRM 2724b
Образец 15	Дизельное топливо
Образец 22	Содержащий 5 % биодизеля

А.2.1Стабильность (r)

Разница между последовательными результатами, полученными одним и тем же оператором с той же аппаратурой при постоянных рабочих условиях на идентичном анализируемом материале, в конечном счете, в нормальном и правильном выполнении метода испытания. Стабильность рассчитывается по следующей формуле А.3 (Таблица А.2, Рисунок А.2)

$$r = 0{,}1037X^{0{,}8000} \qquad (А.3)$$

где X - общее содержание серы, мг/кг

А.2.2 Воспроизводимость

Разница между двумя единичными и независимыми результатами, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном анализируемом материале, в конечном счете, при нормальном и правильном выполнении метода испытания. Воспроизводимость рассчитывается по следующей формуле А.4 (Таблица А.2, Рисунок А2)

$$R = 0{,}3856X^{0{,}8000} \qquad (А.4)$$

где X - общее содержание серы, мг/кг

Таблица А.2 - Точность дизельного топлива

S (мг/кг)	СтабильностьА.3 r (мг/кг)	ВоспроизводимостьА.4 R (мг/кг)
11	0,71	2,63
25	1,36	5,06
100	4,13	15,35
500	15,0	55,6
0,100 %	26,0	96,9
0,550 %	102	379

А.3 Высокая точность аппаратуры

Мощность рентгеновского источника флуоресцентной спектроскопии повлияет на точность результатов измерений, больше чем высокая мощность 1000 Вт, меньше чем малой мощности 1000 Вт. Во время межлабораторного исследования использовались, 5 участников с инструментом с низким энергопотреблением, 10 участников с инструментом с низким энергопотреблением. Высокая точность мощности прибора определяется далее.

А.3.1Стабильность (r)

Разница между последовательными результатами, полученными одним и тем же оператором с той же аппаратурой при постоянных рабочих условиях на идентичном анализируемом материале, в конечном счете, в нормальном и правильном выполнении метода испытания. Стабильность рассчитывается по следующей формуле А.3 (Таблица А.3)

$$r = 0{,}08681X^{0{,}8383} \qquad (А.5)$$

где X - общее содержание серы, мг/кг

А.2.2 Воспроизводимость

Разница между двумя единичными и независимыми результатами, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном анализируемом материале, в конечном счете, при нормальном и правильном выполнении метода испытания. Воспроизводимость рассчитывается по следующей формуле А.4 (Таблица А.3)

$$R = 0{,}3086X^{0{,}8383} \quad (A.6)$$

где X - общее содержание серы, мг/кг

Таблица 3 - Точность всех образцов при высоких значениях мощности прибора

S (мг/кг)	СтабильностьА.3 r (мг/кг)	Воспроизводимость А.4 R (мг/кг)
1,0	0,09	0,31
5,0	0,33	1,19
10,0	0,60	2,13
25,0	1,28	4,58
50,0	2,31	8,20
100,0	4,12	14,66
500	15,9	56,5
1,00%	196	696
4,60%	704	2 501

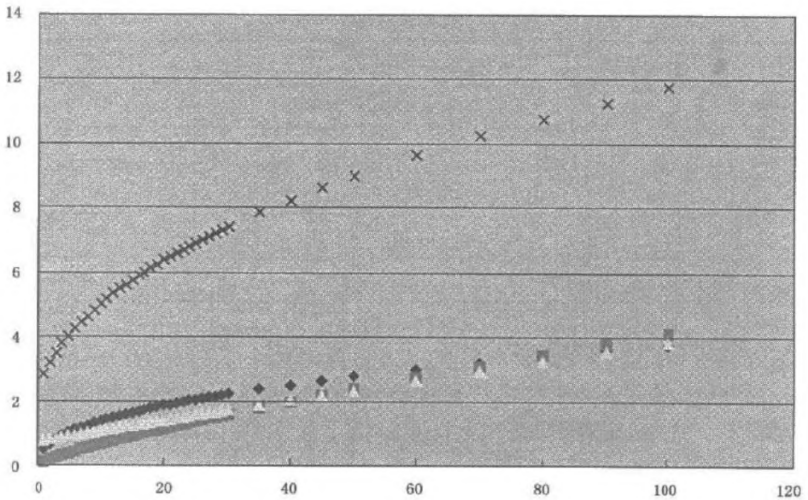


Рисунок А.1 - Стабильность бензина, дизельного топлива и всех образцов

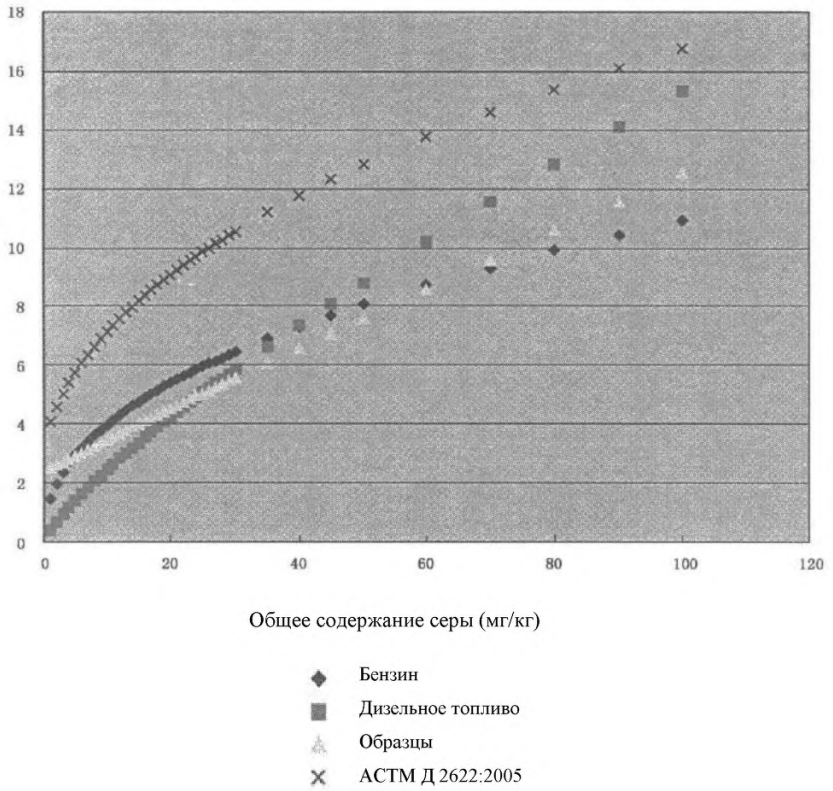


Рисунок А.2 -Воспроизводимость бензина, дизельного топлива и всех образцов

Библиография

[1] Analytical Chemistry, v.55, 1983, p.2210-2218

[2] GB 11140 Petroleum products – Determination of sulfur – X-ray spectrometry *(Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом рентгеновской спектрометрии)*

[3] GB 4756 Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products*(Ручные методы отбора проб)*

Приложение Е
(информационное)

Таблица Е.1 Перечень технических отклонений модифицированного национального стандарта

Раздел, подраздел, пункт, подпункт, таблица, приложение	Модификация
Раздел 2. Нормативные ссылки	Ссылка на стандарт ASTM D 4057 Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products (Руководство по ручному отбору проб нефти и нефтепродуктов) была заменена на СТ РК ИСО 3170-2006[1)] «Нефть и нефтепродукты. Ручные методы отбора проб»
Раздел 2. Нормативные ссылки	Ссылка на стандарт ASTM D 4177 Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products (Руководство для автоматического отбора проб нефти и нефтепродуктов) была заменена на СТ РК ИСО 3171-2007[1)] «Нефтепродукты. Жидкие углеводороды. Автоматический отбор проб из трубопроводов»
Раздел 2. Нормативные ссылки	Ссылка на стандарт ASTM D4294-2011 Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry (Стандартный метод определения содержания серы в нефти и нефтепродуктах с помощью энергодисперсионной рентгеновской люминесцентной спектрометрии) на СТ РК АСТМ Д 4294-2011[2)] Стандартный метод определения серы в нефти и нефтепродуктах методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии на основе энергии дисперсионного взаимодействия
Пояснение: [1)]степень соответствия – (NEQ) неэквивалентный, внесенные технические изменения обеспечивают выполнение требований настоящего стандарта [2)]Степень соответствия – IDT	
Пояснения - Замена нормативных ссылок произведена с целью гармонизации настоящего стандарта с базой нормативных документов Республики Казахстан.	

Таблица Е.1 *(продолжение)*

Раздел, подраздел, пункт, подпункт, таблица, приложение	Модификация
Раздел 4. Значение и применение. Примечание	Ссылка на стандарт D4294 Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (Стандартный метод определения серы в нефти и нефтепродуктах методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии на основе энергии дисперсионного взаимодействия) была заменена на СТ РК АСТМ Д 4294-2011[2)] Стандартный метод определения серы в нефти и нефтепродуктах методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии на основе энергии дисперсионного взаимодействия
Раздел 8.Отбор проб и подготовка образцов. Пункт 8.1	Ссылка на стандарт ASTM D 4057 Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products (Руководство по ручному отбору проб нефти и нефтепродуктов) была заменена на СТ РК ИСО 3170[1]-2006 «Нефть и нефтепродукты. Ручные методы отбора проб»
Раздел 8.Отбор проб и подготовка образцов. Пункт 8.1	Ссылка на стандарт ASTM D 4177 Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products (Руководство для автоматического отбора проб нефти и нефтепродуктов) была заменена на СТ РК ИСО 3171[1]-2007 «Нефтепродукты. Жидкие углеводороды. Автоматический отбор проб из трубопроводов»
Пояснение: [1)]степень соответствия – (NEQ) неэквивалентный, внесенные технические изменения обеспечивают выполнение требований настоящего стандарта [2)]Степень соответствия – IDT	
Пояснения - Замена нормативных ссылок произведена с целью гармонизации настоящего стандарта с базой нормативных документов Республики Казахстан.	

Таблица Е.2 Перечень технических отклонений модифицированного национального стандарта обеспечивающих альтернативный выбор

Раздел, подраздел, пункт, подпункт, таблица, приложение	Модификация
Раздел 11 «Расчет», подпункт 11.5	Дополнить формулой для расчета интенсивности излучения I_1
Раздел 11 «Расчет», подпункт 11.6	Дополнить формулой для расчета частоты интенсивного излучения R
Пояснение: Дополнительные требования к формуле вводятся для обеспечения альтернативного метода испытания по Национальному стандарту Китайской Народной Республики GB 11140 Petroleum products – Determination of sulfur – X-ray spectrometry (Определение серы рентгеновской спектрометрии) и гармонизации настоящего национального стандарта Республики Казахстан с Национальным стандаром Китайской Народной Республики GB 11140 Petroleum products – Determination of sulfur – X-ray spectrometry (Определение серы рентгеновской спектрометрии)	

УДК 662.75:549.863.006.354 **МКС 75.080**

Ключевые слова: нефть и нефтепродукты, спектрометрия, сера, рентгеновское излучение, испытание, дизельное топливо, бензин, реактивное топливо, керосин

Басуға _____ ж. қол қойылды Пішімі 60х84 1/16
Қағазы офсеттік. Қаріп түрі «KZ Times New Roman»,
«Times New Roman»
Шартты баспа табағы 1,86. Таралымы ____ дана. Тапсырыс ____

«Қазақстан стандарттау және сертификаттау институты»
республикалық мемлекеттік кәсіпорны
010000, Астана қаласы, Орынбор көшесі, 11 үй,
«Эталон орталығы» ғимараты
Тел.: 8 (7172) 79 33 24

gost.e-ecolog.ru