ЕВРАЗИЙСКИЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(EACC)
EURO-ASIAN COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(EASC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ ISO 13032— 2014

Нефтепродукты

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ СЕРЫ В АВТОМОБИЛЬНЫХ ТОПЛИВАХ МЕТОДОМ ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

(ISO 13032:2012, IDT)

Издание официальное

Зарегистрирован
№ 10595
9 декабря 2014 г.

Минск
Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации (ЕАСС) представляет собой региональное объединение национальных органов по стандартизации государств, входящих в Содружество Независимых Государств. В дальнейшем возможно вступление в ЕАСС национальных органов по стандартизации других государств.

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены».

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Техническим комитетом по стандартизации Республики Казахстан № 58 «Нефть, газ, продукты их переработки, материалы, оборудование и сооружения для нефтяной, нефтехимической и газовой промышленности»

2 ВНЕСЕН Комитетом технического регулирования и метрологии Республики Казахстана

3 ПРИНЯТ Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 46-2014 от 5 декабря 2014 г.)

За принятие стандарта проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызстан	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Российская Федерация	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Настоящий стандарт идентичен ISO 13032 Petroleum products – Determination of low concentration of sulfur in automotive fuels – Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometric method (Нефтепродукты. Определение низких концентраций серы в автомобильных топливах методом энергодисперсионной рентгеновской флуоресцентной спектрометрии).

Международный стандарт разработан Подкомитетом SC 4 «Классификация и спецификация» Технического комитета ISO/TC 28 «Нефтепродукты и материалы смазочные» Международной организации по стандартизации (ISO).

Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным международным стандартам (международным документам), приведены в дополнительном приложении Д.А.

Перевод с английского языка (en).

Степень соответствия – идентичная (IDT).

Официальные экземпляры международного стандарта, который использовался для подготовки настоящего межгосударственного стандарта, его перевод и международных стандартов, на которые даны ссылки, имеются в национальном органе вышеуказанных государств

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

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

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

Исключительное право официального опубликования настоящего стандарта на территории указанных выше государств принадлежит национальным (государственным) органам по стандартизации этих государств.

Введение

Целью настоящего стандарта является определение более низкого предела концентраций серы, чем предусмотрено стандартом ISO 20847 [2]. Применение прибора определенного типа гарантирует лучшее соотношение сигнала (импульса) к фону $K\text{-}L_{2,3}$ излучения серы. Знание общего состава анализируемого образца важно для получения наилучшего результата испытания.

Примечание – В настоящем стандарте используется обозначение линии рентгеновского спектра $(S\ K\text{-}L_{2,3})$ IUPAC (Международного союза теоретической и прикладной химии). Аналогичное обозначение линии рентгеновского спектра по Зигбану (S-Kα) постепенно выходит из использования.

Если не используют согласование матриц испытуемого образца и если массовое соотношение C:H испытуемого образца известно или может быть определено, точность может быть улучшена при использовании уравнения, приведенного в А.1 (см. А.2.3.), с помощью корректировки результата по массовому соотношению C:H градуировочных стандартов, т. е. с использованием эталонного масла-разбавителя (4.1).

Некоторые приборы дают возможность для корректировки матрицы на основе использования приборов, пояснения по использованию данного подхода для компенсации матричного эффекта в испытуемом образце, приведены в качестве информации в пункте А.3.

Настоящий стандарт основан на методе испытания согласно стандарту [3], разработанного Энергетическим институтом.

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ СЕРЫ В АВТОМОБИЛЬНЫХ ТОПЛИВАХ МЕТОДОМ ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Petroleum products. Determination of low concentration of sulfur in automotive fuels. Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometric

Дата введения _____

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания серы в автомобильных бензинах в диапазоне от 8 мг/кг до 50 мг/кг, содержащих до 3,7 % кислорода по массе (в том числе смешанные с этанолом до 10 % об.), и в дизельных топливах (в том числе содержащих до 5 % об. метиловых эфиров жирных кислот (FAME)), с помощью рентгеновской флуоресценции с применением энергетической дисперсии.

Настоящий метод можно применять для испытания других продуктов и определения других концентраций серы, но при этом для продуктов, отличных от автомобильных топлив, и концентраций, выходящих за установленный диапазон, прецизионность в настоящем стандарте не установлена.

По причинам спектрального перекрытия, настоящий стандарт не распространяется на этилированный автомобильный бензин, бензин с заменителем свинца, содержащим 8 мг/кг и к продуктам и исходным сырьевым материалам, содержащим свинец, кремний, фосфор, кальций, калий или галогены в концентрациях более чем 10 мг/кг концентрации измеренной серы.

Примечание 1 – Применение настоящего стандарта может быть связано с использованием вредных для здоровья веществ, опасных операций и оборудования. В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности, связанных с его использованием. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за установление соответствующих правил по технике безопасности и охране здоровья персонала, а так же определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием.

Издание официальное

Примечание 2 – В настоящем стандарте единицы измерения «% масс.» и «% об.» используются для обозначения массовой доли и объемной доли соответственно.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные документы. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного документа:

ISO 3170:2004, Petroleum liquids – Manual sampling (Нефтепродукты жидкие. Ручной отбор проб)

ISO 3171:1986, Petroleum liquids – Automatic pipeline (Нефтепродукты жидкие. Автоматический отбор проб из трубопровода)

3 Сущность метода

Испытуемый образец в кювете с окошком, пропускающим рентгеновские лучи, помещают в пучок излучения рентгеновской трубки. Измеряют интенсивность типичного рентгеновского $K-L_{2,3}$-излучения серы и число объединенных счетов импульсов, затем сравнивают его с данными градуировочной кривой, построенной в соответствии с концентрациями серосодержащих стандартов, охватывающих исследуемый диапазон концентраций серы.

Примечание – Возбуждающее излучение может быть или направленным (непосредственно от источника излучения) или побочным (полученным косвенно от поляризующей или вторичной цели).

4 Реактивы и материалы

4.1 Масло-разбавитель

Эталонное масло-разбавитель – это белое масло (легкое парафиновое масло) высокой степени очистки с содержанием серы не более 0,5 мг/кг. При испытании продуктов с одним типом матрицы (например, автомобильного бензина) точность результатов определения можно повысить, используя разбавитель с подобранной матрицей. Разбавитель должен соответствовать анализируемому продукту по

содержанию ароматических соединений и кислорода и состоять из компонентов высокой степени чистоты с содержанием серы менее 0,5 мг/кг.

Примечание 1 – В качестве компонентов для разбавителя, равноценного матрице образца, можно использовать гептан, 2.2.4-триметилпентан, толуол, ксилолы, этанол, метил-трет-бутиловый эфир (MTBE), этил-трет-бутиловый эфир (ETBE) и трет-амил-метиловый эфир (TAME).

Примечание 2 – Для анализа дизельных топлив, содержащих метиловый эфир жирной кислоты (FAME), точность результатов может быть повышена путем использования разбавителя, равноценного матрице, белого масла в смеси с FAME.

4.2 Сернистые соединения

4.2.1 **Общие положения**

Для приготовления стандартных образцов должны быть использованы соединения с известным содержанием серы. Пригодны соединения, представленные в 4.2.2–4.2.5 с номинальными значениями содержания серы. Если чистота этих соединений менее 99 % масс, тогда концентрация и виды всех примесей должны быть известны или использованы сертифицированные стандартные образцы состава и свойств веществ и материала (CRM):

4.2.2 **Дибензотиофен (DBT)** с номинальным содержанием серы 17,399 % масс., или

4.2.3 **Дибутилсульфид (DBS**) с номинальным содержанием серы 21.915 % масс., или

4.2.4 **Тионафтен (бензотиофен) (TNA)** с номинальным содержанием серы 23,890 % масс., или

4.2.5 **Дибутилдисульфид (DBDS)** с номинальным содержанием серы 35,950 % масс.

4.3 Сертифицированные стандартные образцы состава и свойств веществ и материала (CRM)

В качестве градуировочных стандартов пригодны сертифицированные эталонные материалы, альтернативные соединениям, указанным в 4.2, содержащие серу в том же диапазоне концентраций и доступные у аккредитованных поставщиков.

4.4 Образцы контроля качества

Образцы контроля качества – это стабильные представительные образцы анализируемых продуктов с известным содержанием серы,

определенным настоящим методом за время, превышающее значительный период времени, или товарные образцы с сертифицированными значениями содержания серы. Перед их использованием следует убедиться в том, что продукт не изменил своих свойств.

5 Средства измерений и вспомогательное оборудование

5.1 Энергодисперсионный рентгено-флуоресцентный спектрометр/прибор

5.1.1 **Рабочие параметры**

Для образцов с содержанием серы 10 мг/кг (см. 8.3) прибор должен соответствовать следующим рабочим параметрам:

$$(R_s - R_b)/\sqrt{R_b} \geq 1{,}3 \quad (1)$$

и

$$C_v(R_s) < 5\%, \quad (2)$$

где R_s – общее число счетов (в секунду) для рассматриваемой области стандарта с содержанием серы 10 мг/кг;

R_b – общее число счетов (в секунду) для аналогичной рассматриваемой области холостого образца [масло-разбавитель (4.1)]

C_v – коэффициент отклонения (относительного стандартного отклонения), основанный на 10 индивидуальных измерениях градуировочных стандартов.

Образец с содержанием серы 10 мг/кг должен быть сертифицированным стандартным образцом состава и свойств веществ и материала или должен быть изготовлен из соединений, указанных в 4.2.2–4.2.5, следуя процедурам, описанным в разделе 8.

5.1.2 **Источник возбуждения рентгеновского излучения**, с сильным потоком энергии рентгеновского излучения более 2,5 кэВ.

Для детектора рентгеновского излучения с разрешением более 200 эВ при энергии излучения 2,3 кэВ, все характеристики линий рентгеновских лучей, возникающих в результате воздействия анода рентгеновской трубки, должны обладать энергией более 3,3 кэВ в целях обеспечения минимального фоновой вариации из-за рассеивания линий

анода рентгеновской трубки.

5.1.3 **Съемная кювета** для образца с глубиной заполнения образцом не менее 5 мм, снабженная сменным окошком из пленки, пропускающей рентгеновские лучи.

Примечание – Как правило, используют пленку из полиэфира или поликарбоната толщиной от 2 до 6 мкм. Если образцы содержат большое количество ароматических соединений, которые могут растворять поликарбонатные пленки, предпочтительно использовать полиэфирные пленки. В некоторых типах пленок возможно присутствие следов кремния, кальция и серы, но любое поглощение или усиливающие эффекты будут устранены, если для анализируемых образцов и стандартов используются пленки из одной и той же партии. Во избежание систематической ошибки важно, чтобы при измерении анализируемых образцов, стандартов и образцов для холостых опытов, использовали пленки из одной и той же партии.

5.1.4 **Детектор рентгеновского излучения** с разрешением, не превышающим 800 эВ при энергии излучения 2,3 кэВ.

5.1.5 **Устройства для распознавания характеристического рентгеновского $K-L_{2,3}$-излучения серы и других рентгеновских лучей большей энергии** (если необходимо, например, фильтры).

5.1.6 **Электронные устройства для преобразования сигнала и обработки данных**, включая функции и счета импульсов и диапазона энергии для коэффициента рассеяния как минимум.

5.2 Аналитические весы с погрешностью взвешивания 0,1 мг.

5.3 Перемешивающее устройство – магнитная мешалка с перемешивающими стержнями, покрытыми политетрафторэтиленом (ПТФЭ).

5.4 Колбы из боросиликатного стекла вместимостью 100 мл, узкогорлые, конические.

Примечание – При вводе в эксплуатацию и при эксплуатации средств измерений и вспомогательного оборудования должно подвергаться поверке (калибровке) в соответствии с национальными законодательствами в области обеспечения единства измерений стран, в которых используется оборудование.

6 Отбор и подготовка проб

6.1 Если нет других указаний, пробы отбирают в соответствии с ISO 3170 или ISO 3171.

6.2 Пробы, содержащие легкие фракции (например, пробы автомобильного и прямогонного бензинов), хранят в холодильнике (искробезопасных).

6.3 Перед отбором пробы испытуемых образцов перемешивают вручную легким встряхиванием.

6.4 Перед анализом испытуемые образцы должны иметь температуру окружающей среды.

Примечание – Рекомендации по дополнительной подготовке проб указаны в стандарте IP 558 (ASTM D 7343) [4]

7 Подготовка аппаратуры

7.1 Спектрометр

7.1.1 Настраивают спектрометр (5.1) в соответствии с инструкциями изготовителя. Прибор должен по возможности быть постоянно включен, чтобы поддерживать оптимальную стабильность.

7.1.2 При необходимости для обеспечения стабильности измерений оптическую систему продувают гелием (минимум 99 %-ной чистотой) согласно инструкции изготовителя по времени и скорости продувки.

7.2 Кюветы для образцов

Рекомендуется использовать одноразовые кюветы для образцов. В противном случае кюветы образцов перед применением тщательно очищают подходящим растворителем и сушат.

Одноразовые кюветы не используют повторно.

Для каждого проведения контроля и анализа проб используют одну и ту же партию материала для окошек (см. примечание к 5.1.3).

Количество манипуляций с материалом окошка должно быть минимальным. Следуйте руководству, указанному в приложении А.

Примечание – Расхождение по толщине материала окошек между группами или наличие следов от пальцев могут привести к искажению результатов

8 Градуировка

8.1 Общие положения

В качестве основы для приготовления двух стандартных градуировочных образцов используют сертифицированные стандартные образцы состава и свойств веществ и материала (4.3) или первичные стандарты, приготовленные из соединений, содержащих серу (4.2), растворенных в масле-разбавителе (4.1). Пользователь всегда должен подтверждать градуировку согласно сертифицированным эталонным материалам, матрицы которых совпадают с его/ее образцами.

Примечание – Рекомендации по выбору масла-разбавителя указаны в приложении А. Точность может быть улучшена путем использования рекомендованным производителем процедуры корректировки матрицы на основе применении инструмента (см. приложение А). Для данного метода смотрите рекомендуемые параметры корректировки производителя.

8.2 Приготовление стандартных образцов

8.2.1 Готовят два стандартных образца с содержанием серы приблизительно 500 мг/кг и 1000 мг/кг.

8.2.2 Взвешивают в колбе с точностью 0,1 мг соответствующее количество выбранного соединения, содержащего серу (4.2) или сертифицированного стандартного образца состава и свойств веществ и материала (4.3), (см. таблицу 1) и добавляют к нему соответствующее количество масла-разбавителя (4.1), взвешенного с точностью 0,1 мг.

Содержимое колбы тщательно перемешивают при комнатной температуре, используя мешалку (5.3).

Таблица 1 – Состав первичных образцов, основанный на номинальном содержании серы

Приблизительное содержание серы, мг/кг	Масса белого масла, г	Масса DBT [1] г	Масса DBS [2] г	Масса TNA [3] г
1000	50,0	0,29	0,23	0,21
500	50,0	0,144	0,114	0,105

[1] см. 4.2.2.
[2] см. 4.2.3.
[3] см. 4.2.4.

8.2.3 Рассчитывают содержание серы *S,* мг/кг, с точностью до одного десятичного знака, в каждом случае, исходя из количеств масла-разбавителя и серосодержащего соединения, как указано ниже:

$$S = 10\,000 \cdot \frac{m_s c_s + m_d c_d}{(m_s + m_d)} \quad , \qquad (3)$$

где m_s – масса серосодержащего соединения, г:

c_s – содержание серы в серосодержащем соединении, % масс.;

c_d – содержание серы в масле-разбавителе, % масс.;

m_d – масса масла-разбавителя, г.

8.2.4 Хранят первичные образцы в герметично закрытых стеклянных сосудах в холодном темном месте, предпочтительно в холодильнике. Перед использованием их проверяют на расслоение или обесцвечивание, энергично встряхивают, выдерживают некоторое время, чтобы исчезли все пузырьки воздуха. При обнаружении осадка, разделения фаз или обесцвечивания стандарт бракуют.

8.3 Градуировочные образцы

8.3.1 Готовят градуировочные образцы с номинальными концентрациями как указано в таблице 2 из первичных образцов (8.2) в выбранном масле-разбавителе (4.1) и рассчитывают точное содержание серы градуировочного образца S_x, мг/кг, по формуле

$$S_x = \frac{m_{s_x} c_{s_x} + m_d c_d}{(m_{s_x} + m_d)} \quad , \qquad (4)$$

где m_{s_x} – масса серосодержащего первичного стандарта, г;

c_{s_x} – содержание серы в первичном стандарте, мг/кг;

c_d – содержание серы в масле-разбавителе, мг/кг.;

m_d – масса масла-разбавителя в граммах, г.

Готовят градуировочные образцы с номинальным содержанием серы 5, 10 и 50 мг/кг из первичного образца с содержанием серы 500 мг/кг, а градуировочные образцы с номинальным содержанием серы 30, 70 и 100 мг/кг из первичного образца с содержанием серы 1000 мг/кг.

Используют эталонное масло-разбавитель (4.1) как нулевую точку, в мг/кг для градуировки. Градуировочные образцы с сертифицированным содержанием серы в специальном масле-разбавителе (например, в дизельном масле) пригодны для анализа

подобных материалов.

Стабильность градуировочных образцов должны проверяться на регулярной основе с сопоставлением новых приготовленных образцов для установления максимального срока хранения.

8.3.2 Градуировочные образцы хранят также как первичные стандарты (8.2.4).

Таблица 2 – Градуировочные стандарты с номинальным содержанием

Содержание серы (мг/кг)	Масса масла-растворителя, г	Первичный образец, мг/кг	Масса первичного образцы, г
0	100	-	-
5	99,0	500	1,0
10	98,0	500	2,0
30	97,0	1 000	3,0
50	90,0	500	10,0
70	93,0	1 000	7,0
100	90,0	1 000	10,0

8.4 Проведение градуировки

8.4.1 При выполнении измерений следуйте указаниям, приведенным в приложении В.

8.4.2 Если для матрицы требуются поправки, также следует измерять рассеянное излучение (например, от линии рентгеновской трубки) (см. приложение А). Разность энергии между рассматриваемой областью для рассеянного излучения и $K-L_{2,3}$-излучения серы не должно превышать 10 кэВ.

8.4.3 Закрывают пленкой основание кюветы (5.1.3) и заполняют ее образцом на глубину не менее 50 % вместимости кюветы. При использовании закрытых кювет для предотвращения прогибания пленки во время испытания образцов легкоиспаряющихся нефтепродуктов необходимо обеспечить вентиляционным отверстием в верхней части кюветы. Необходимо убедиться в том, что между окошком и жидкостью отсутствуют пузырьки воздуха, складки пленки или прогибания окошка.

Примечание – В зависимости от глубины заполнения кюветы может изменяться рассеяние от кюветы и самого образца, что может влиять на матричные поправки, если глубина относительно непостоянная.

8.4.4 По каждому градуировочному стандарту получают два показания в любой последовательности, используя для снятия каждого показания свежие аликвоты образца и кювету. Время подсчета импульсов для $K-L_{2,3}$- пика серы, и в случае если они используются, измерение фонового сигнала и рассеянного излучения, устанавливают достаточно продолжительным для получения общей оценки точности на 3 % точнее коэффициента отклонения (относительного стандартного отклонения) при содержании серы 10 мг/кг (то есть при содержании серы 10 мг/кг результаты должны быть в пределах 0,6 мг/кг с 95 %-ной доверительной вероятностью). В качестве холостого опыта проводят измерение масла-разбавителя.

Примечание – При определении уровней малого содержаний серы основной целью является получение идентичных подсчетов импульсов, чтобы соответствовать вышеуказанным требованиям 8.4.4, с точностью измерения, которая улучшается в отношении числа объединенных счетов импульсов. При очень низких уровнях содержания серы это время счета связано со скоростью счета прибора и скоростью счета фонового сигнала (оцененными на образцах с содержанием серы менее 1 мг/кг).

Если в инструкции изготовителя не указано специальное время счета, пользователь должен обратиться к изготовителю прибора за получением корректировочного уравнения, чтобы оценить требуемое время счета импульсов для каждого уровня содержания серы.

8.4.5 По данным, полученным для градуировочных стандартов (см. 8.3.1.), строят градуировочную кривую. Проверяют кривую не менее чем по трем точкам, используя сертифицированные стандартные образцы состава и свойств веществ и материала или лабораторные вторичные рабочие стандарты с соответствующим содержанием серы и типы разбавителя со значением серы, полученным на другом приборе или непосредственно из первичного стандарта. Результаты такой проверки должны находиться внутри контрольных диапазонов, указанных для каждого стандарта. Если результаты выходят за указанные пределы (после повторных испытаний), повторяют процедуру первичной градуировки (см. 8.4.4.).

Контрольные пределы установлены на основе лабораторных статистических контрольных карт, но исходные значения должны быть установлены до проведения эксперимента. Пределы повторяемости настоящего метода, или значения воспроизводимости равными 0,7, являются начальными точками.

8.4.6 По первичному градуировочному графику выделяют контрольные/заданные стандарты и используют их для повторной стандартизации графика, чтобы компенсировать изменения в стабильности работы прибора и его чувствительности. Регулярно

проверяют график по градуировочным стандартам. Каждый раз, когда результаты испытаний градуировочных стандартов по содержанию серы отличаются от их принятых значений более чем на пределы повторяемости настоящего метода, стандартизируют (готовят свежие контрольные стандарты) или повторяют градуировку прибора. Если прибор не соответствует минимальным требованиям попрецизионности, указанным в 8.4.4, или контрольные стандарты не дают приемлемых результатов даже после повторной градуировки, следует проконсультироваться с изготовителем прибора. Если проверка контроля качества остается в установленных пределах, повторная градуировка не требуется. Если она выходит за установленные пределы, то следуйте процедуре градуировки, указанным в 8.4.4.

Примечание 1 – Заданные стандарты могут быть градуировочными стандартами (см. 8.3), но чаще являются вторичными стандартами, такими как масла или поставляемые производителями контрольные образцы.

Примечание 2 – На дрейф прибора может влиять температурный режим.

Примечание 3 – Типичная частота проведения первичных градуировочных проверок – ежедневно или при редком использовании – каждый раз.

9 Проведение испытания

9.1 При выполнении измерений следуют указаниям приложения В.

9.2 Каждый раз, когда установлена более чем одна градуировка прибора для данного метода нужно убедиться, что выбранная градуировка подходит для анализируемого образца (см. приложение А).

9.3 Готовят и заполняют испытуемым образцом кювету, как описано в 8.4.3, соблюдая все предосторожности, касающиеся количества испытуемого образца, вентиляции и однородности толщины пленки.

9.4 Проводят измерения для $K-L_{2,3}$-линии серы (и фона, пика рассеяния, в случае применения), используя то же время счета импульсов, которое использовали при градуировке. Повторяют измерения, используя свежие испытуемые образцы в новых кюветах, и рассчитывают среднеарифметическое значение концентрации серы.

Примечание – Современные приборы могут обеспечивать выполнение такого расчета.

9.5 После каждых пяти или десяти анализов неизвестных образцов, анализируют образец контроля качества (4.4). Каждый день анализируют холостой образец. Если значения для этих образцов контроля качества или холостого образца выходят за контрольные пределы (8.4.5.), следует повторить градуировку прибора, как указано в 8.4.6, затем повторить измерение образца контроля качества и свежие кюветы образцов для холостого опыта. Если повторные измерения остаются за пределами допустимых отклонений, следует повторить градуировку прибора, как указано в 8.4.4.

10 Расчет

Определяют содержание серы в образце по градуировочной кривой, используя среднеарифметическое значение счета импульсов для каждого испытуемого образца или считывая показания с приборов, оборудованных вычислительными средствами.

11 Оформление результатов

Записывают содержание серы с точностью до 0,1 (первого десятичного знака) мг/кг.

12 Прецизионность

12.1. Общие положения

Заданная прецизионность получена путем статистической обработки в соответствии с ISO 4259 [1] результатов межлабораторных испытаний матрицы топлива, включая девять образцов автомобильного бензина и девять образцов дизельного топлива.

12.2. Сходимость, *r*

Расхождение между двумя результатами испытаний, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянных рабочих условиях на идентичном испытуемом материале, в конечном счете, в нормальном и правильном выполнении метода испытания может превысить указанные ниже значения только в одном случае из двадцати:

$$r = 0.005X + 1,07 ,$$

где X – среднее значение сравниваемых двух результатов, мг/кг.

12.3 Воспроизводимость, *R*

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами, полученными двумя разными операторами, работающими в разных лабораториях, на идентичном испытуемом материале, в конечном счете, в нормальном и правильном выполнении метода испытания, может превысить указанные ниже значения только в одном случае из двадцати:

$$R = 0,016X + 3,70 ,$$

где X − среднее значение сравниваемых результатов, мг/кг.

13 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать следующую информацию:

a) ссылку на настоящий стандарт;

b) тип и полную идентификацию испытуемого продукта;

c) результаты испытания (раздел 11);

d) любое отклонение от обязательной процедуры;

e) дату проведения испытания;

f) при необходимости, масло-разбавитель, использованное для приготовления первичных и градуировочных образцов.

Приложение А
(справочное)

Эффекты матрицы

А.1 Общие положения

Изменения концентрации элементов в составе испытуемого образца вызывают эффекты матрицы. Такие изменения прямо влияют на поглощение рентгеновского излучения, и будут изменять, таким образом, измеренную интенсивность $K-L_{2,3}$-излучения серы. Изменения содержания кислорода и/или массового соотношения С:Н нефтепродукта в процессе испытания приведут к значительным изменениям измеренных значений и, следовательно, если не используют согласование матрицы, то важно, чтобы матричные эффекты рассматривались и компенсировались.

А.2 Выбор разбавителя

А.2.1 Эталонный разбавитель (4.1) для приготовления градуировочных растворов из серосодержащих соединений с высоким содержанием парафинового масла, в то время как испытуемые образцы могут содержать различные количества ароматических и ненасыщенных углеводородов и кислородсодержащих соединений. Если эти корректировки не учтены в вариациях, то изменение в массовом соотношении С:Н может привести к ошибочным значениям ниже истинных вплоть до 5 %, а значительные концентрации оксигенатов (более чем 3,7 % масс. кислорода в образце) приведут к ошибкам, выходящим за пределы этого значения.

А.2.2 Матричные эффекты могут быть компенсированы выбором разбавителя для градуировочных растворов, который близок по составу испытуемому образцу. Если доступная информация по составу образца, такая как содержание ароматических соединений в автомобильном бензине, ограничена, тогда может быть использована смесь 2,2,4-триметилпентана, толуола или ксилола, моделирующая то же содержание ароматических соединений. Если известно о присутствии оксигенатов в значительных концентрациях (более чем 3,7 % масс. кислорода в образце), то существенным для получения наиболее точных результатов является соответствие матрицы градуировочных стандартов по приблизительному содержанию оксигенатов.

А.2.3 Если оксигенаты отсутствуют и известно массовое соотношение С:Н или оно может быть рассчитано, то можно использовать следующую теоретическую поправку, основанную на

основных параметрах для получения содержания серы с поправкой на матричный эффект, когда разбавителем для градуировочных стандартов является эталонный разбавитель (4.1) [C:H массовое соотношение – 5,698].

$$S_c = \frac{S_u}{1{,}076 - 0{,}013\,9C} \quad , \qquad \text{(A.1)}$$

где S_c – корректированное содержание серы;

S_u – содержание серы, определенное по градуировочной кривой:

C – массовое соотношение C:H образца

Если число C масла-разбавителя не соответствует числу, заданному по умолчанию (т.е. 5,698), результаты уравнения А.1 могут быть не точными, следовательно нужно будет сделать новое уравнение.

А.2.4 Когда образцы неизвестного состава испытывают в разных лабораториях, важно использовать один и тот же или подобный разбавитель для построения градуировочных кривых, чтобы точнее сравнить результаты. Если соглашение не было достигнуто, разбавитель должен быть указан в отчете по испытанию. Базовым разбавителем является эталонное масло-разбавитель (4.1).

А.3 Корректировка матрицы на основе использования прибора

А.3.1 Многие современные приборы способны корректировать матричные эффекты. Некоторые модели корректировок, которые могут быть использованы для данного метода, приведены ниже.

А.3.2 Регулирование интенсивности измеренной серы с некоторым количеством рассеянного образце рентгеновского излучения (например, характерные линии трубок Комптона или тормозное излучение) является одной моделью. Это может быть эффективным для коррекции матричных различий между испытуемым образцом и градуировочным стандартом, но если при этом не рассчитаны значения времени счета импульсов соответствующим образом, это может привести к некоторому ухудшению точности измерений (см. 5.1). Использование диапазонов энергий, которые не обеспечивают бесконечную мощность по отношению к положению энергии, требует, чтобы применялась постоянная масса.

А.3.3 Использование теоретически рассчитанных основных параметров альфа является другой моделью. Этот метод использует комбинацию измерений для установления органической независимой от

анализа концентрации матрицы образца и основные параметры модели для корректировки концентрации серы на наличие элементов, таких как кислород. Использование данной модели позволяет проведение одной градуировки, которая будет использоваться для широкого спектра типов матрицы. Для дополнительных измерений массы, как правило, требуется получение наиболее точных данных путем использования данной модели.

Примечание – Для данного метода смотрите рекомендуемые корректировочные параметры изготовителя. Предполагается, что пользователь всегда будет проверять данные своей градуировки с сертифицированными стандартными образцами состава и свойств образца и материала, матрицы которых соответствуют образцам пользователя.

Приложение В
(справочное)

Рекомендации по измерению с низким содержанием серы

В.1 Приготовление образцов

В.1.1 Готовят образцы и кюветы в чистом и свободном от пыли месте, вдали от прибора и любых образцов или стандартов, содержащих высокие концентрации серы. Когда новые кюветы и пленки не используют, их хранят в чистом и свободном от пыли месте (например, в закрытом или запечатанном пластиковом пакете).

В.1.2 Одноразовые кюветы никогда не используются повторно.

В.1.3 При сборке кювет следует избегать прикосновения пальцев к той части пленки, где находится окошко кюветы. Когда кюветы собраны, необходимо убедиться в том, что на пленке отсутствуют складки, и она не контактировала с другой поверхностью перед проведением измерения (следует использовать подходящую подставку для кювет).

В.1.4 Если прибор содержит вторичное окошко, его заменяют после каждого образца (принимая те же меры предосторожности, которые приведены в В.1.3.).

В.1.5 Используют одноразовую пипетку для переноса образца в кювету (это помогает избежать проливания образца и возможного загрязнения внешних частей кюветы).

В.2 Измерение

В.2.1 Образец переносят в кювету непосредственно перед измерением (для того, чтобы свести к минимуму возможность утечки, провисания пленки окошка или испарения образца).

В.2.2 Для быстроиспаряющихся образцов (например, для автомобильного бензина) используют вентилируемую крышку над ячейкой, чтобы свести к минимуму испарение образца во время измерения.

В.2.3 Проверяют отсутствие утечек из микроотверстий или складок на окошке кюветы непосредственно перед помещением кюветы с образцом в прибор и сразу же после измерения. При каких-либо отклонениях любое измерение следует забраковать и подготовить новую кювету перед выполнением (или повторением) измерения. Также немедленно после измерения проверяют вторичное окошко и бракуют любые результаты, если на нем присутствует жидкость (повторяют измерение, используя свежую кювету и новое вторичное окошко).

В.3 Проверка градуировки

В.3.1 В дополнение к испытанию контрольного стандарта с содержанием серы близким к испытуемым образцам настоятельно рекомендуется ежедневно проводить холостой опыт (например, испытывать белое масло). Содержание серы в холостом опыте должно быть не более (0 ± 1) мг/кг.

В.3.2 Если измеренное содержание серы в холостом опыте более значения, указанного в В.3.1, то повторно стандартизируют прибор, проводя испытания контрольных образцов (см. 8.4.6), и повторяют холостой опыт (используя свежий образец и кювету). Если результат все еще выходит за установленные пределы, выполняют полную градуировку, как указано в 8.4 настоящего стандарта.

В.3.3 Для того, чтобы получить результат градуировки при малых концентрациях возможно потребуется изменить весовой коэффициент в регрессии, следуя рекомендациям производителя.

Библиография

[1] ISO 4259:2006 Lubricants, industrial oils and related products (class L) – Classification – Part 15: Family E (Internal combustion engine oils (Материалы смазочные, индустриальные масла и родственные продукты (класс L). Классификация. Часть 15: Группа E (Масла для двигателей внутреннего сгорания))

[2] ISO 20847:2004 Petroleum products-Determination of sulfur content of automotive fuels – Energy-dispersive X-ray fluorescence methods (Нефтепродукты. Определение содержания серы в топливе для двигателей внутреннего сгорания. Рентгеновская флуоресцентная спектрометрия на основе энергетической дисперсии)

[3] IP PM DU Determination of sulfur content in low sulfur automotive fuels – Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry method (Определение содержания серы в автомобильном топливе с низкой концентрации серы. Спектрометрический рентгеновский флуоресцентный энергорассеивающий метод)

[4] IP 558 (ASTM D 7343) Code of practice for optimization, sample handing, calibration, and validation of X-ray fluorescence spectrometry methods for elemental analysis of petroleum products and lubricants (Стандартная методика для оптимизации, обработки образцов, калибровки и валидации рентгенофлуоресцентной спектрометрии для элементного анализа нефтепродуктов и смазочных веществ)

Приложение Д.А
(справочное)

Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным международным стандартам

Таблица Д.А.1 – Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным международным стандартам

Обозначение и наименование международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование межгосударственного стандарта
ISO 3170:2004, Petroleum liquids – Manual sampling (Нефтепродукты жидкие. Ручной отбор проб)	NEQ	ГОСТ 31873–2012 Методы по ручному отбору проб нефти и нефтепродуктов
ISO 3171:1986, Petroleum liquids – Automatic pipeline (Нефтепродукты жидкие. Автоматический отбор проб из трубопровода)	MOD	ГОСТ 2517–85 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб.

УДК 621.89.09 МКС 75.100 IDT

Ключевые слова: сера, метод энергодисперсионной рентгеновской флуоресцентной спектрометрии, автомобильные топлива

gost.e-ecolog.ru