ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МЕМЛЕКЕТТІК СТАНДАРТЫ

МҰНАЙ ӨНІМДЕРІ КҮКІРТТІҢ БОЛУЫН АНЫҚТАУ ЭНЕРГИЯ ДИСПЕРСИЯЛЫҚ РЕНТГЕН ФЛУОРЕСЦЕНСИЯСЫ ӘДІСІ

НЕФТЕПРОДУКТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ МЕТОД ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

ҚР СТ ИСО 8754 - 2004
(ISO 8754:2003)

Ресми басылым

Қазақстан Республикасы Индустрия және сауда министрлігінің Техникалық реттеу және метрология жөніндегі комитеті (Мемстандарт)

Астана

gost.e-ecolog.ru

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МЕМЛЕКЕТТІК СТАНДАРТЫ

МҰНАЙ ӨНІМДЕРІ КҮКІРТТІҢ БОЛУЫН АНЫҚТАУ ЭНЕРГИЯ ДИСПЕРСИЯЛЫҚ РЕНТГЕН ФЛУОРЕСЦЕНСИЯСЫ ӘДІСІ

ҚР СТ ИСО 8754 - 2004
(ISO 8754:2003)

Ресми басылым

Қазақстан Республикасы Индустрия және сауда министрлігінің Техникалық реттеу және метрология жөніндегі комитеті (Мемстандарт)

Астана

Алғысөз

1 ТК 49 Мұнай және газ саласындағы стандарттау жөніндегі техникалық комитеті **ӘЗІРЛЕП ЕНГІЗДІ**

2 Қазақстан Республикасы Индустрия және сауда министрлігінің Стандарттау, метрология және сертификаттау жөніндегі комитетінің 2004 жылғы 24 қарашадағы № 391 бұйрығымен **БЕКІТІЛІП ІСКЕ ҚОСЫЛДЫ**

3 Осы стандарт ISO 8754:2003 «Мұнай өнімдері. Күкірт құрамын анықтау. Энергия дисперсиясы әдісі негізіндегі рентгендік флуоресцентті спектроскопия» халықаралық стандартына балама.

4 **БІРІНШІ ТЕКСЕРУДІҢ МЕРЗІМІ** 2010 жыл
ТЕКСЕРУДІҢ КЕЗЕҢДІЛІГІ 5 жыл

5 **АЛҒАШ РЕТ ЕНГІЗІЛДІ**

Осы стандартты Қазақстан Республикасы Индустрия және сауда министрлігінің Техникалық реттеу және метрология жөніндегі комитетінің рұқсатынсыз ресми басылым ретінде толық немесе ішінара көшіріп басуға, көбейтуге және таратуға болмайды

Мазмұны

1 Қолданылу саласы	1
2 Нормативтік сілтемелер	2
3 Күкірт құрамын анықтау қағидаты	2
4 Реактивтер мен материалдар	2
5 Аппаратура	3
6 Үлгілер және үлгілерді іріктеу	4
7 Аппаратураны дайындау	5
8 Мөлшерлеу	5
9 Өлшеулерді жүргізу тәртібі	8
10 Есептер	9
11 Нәтижелердің көрсетілуі	9
12 Ұқсастық	9
13 Сынақтар хаттамасы	10

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МЕМЛЕКЕТТІК СТАНДАРТЫ

МҰНАЙ ӨНІМДЕРІ КҮКІРТ ҚҰРАМЫН АНЫҚТАУ ЭНЕРГИЯ ДИСПЕРСИЯЛЫҚ РЕНТГЕН ФЛУОРЕСЦЕНСИЯСЫ ӘДІСІ

Енгізілген күні 2006-01-01

Осы стандарттың қолданылуы қауіпті материалдардың, процесстердің және жабдықтың пайдалануын жорамалдайды. Стандартта оны қолданумен байланысты проблемалардың барлығын шешу мақсат етіп қойылмаған. Осы стандарттың пайдаланушысы өзі қауіпсіздікті қамтамасыз ету және денсаулықты қорғау жөніндегі тиісті шараларды қолданып, стандарт пайдаланылғанға дейін міндетті шектеулердің қолданылу мүмкіндігін анықтауы тиіс.

1 Қолданылу саласы

Осы стандартта нафта, қорғасынсыз автомобиль бензині, орташа мұнай дистилляттары, отындық мазут, базалық (негізгі) жағармайлар және мұнай құрам бөліктері сияқты мұнай өнімдеріндегі күкірт құрамын энергия дисперсиялық рентген флуоресценциясы әдісімен анықтау тәртібін белгілейді. Әдіс күкірт құрамы 0,03 % (салмақ бойынша) бен 5,00 % арасындағы ауқымдағы өнімдерге қолданылады.

Ескерту – Осы стандартқа сәйкес «пайыз (салмақ бойынша)» термині құрамбөліктің (заттың) салмақтық үлесін білдіреді.

Күкірт құрамын анықтауды жүргізуге ауыр металдардың, мысалы алкил қорғасынның қоспалары кедергі келтіруі мүмкін. Концентрацияларда бірнеше жүздеген мг/кг астам болған жағдайда, кремний, фосфор, кальций, оттегі, калий, мырыш, молибден, барий және галогенден сияқты элементтер де күркіт құрамын анықтауға кедергі келтіреді. Кейбір қазіргі заманғы құралдар маманның матрицалық және спектрлік кедергілердің орнын спектрлік деконволюциямен, ал элементаралық түзетудің орнын көптік регрессиямен толтыруға мүмкіндік береді.

Ресми басылым

Құрамы бойынша хош иістік және шектік көмірсутектерден айырмашылығы бар үлгілер үшін үлгідегі көміртегінің көмірсутекке арақатынасы (С/Н қатынасы) да, егер қатынас мөлшерлеу жүргізілген кезде негізге алынған эталондық материалдардағы көміртегінің көрісутекке арақатынасынан айырмашылығы бір немесе бірнеше есе болса, күкірт құрамын анықтауды жүргізуге ықпал етеді.

2 Нормативтік сілтемелер

Осы стандартта келесі нормативтік құжаттарға сілтемелер пайдаланылды:

ISO 3170:-[1)] Мұнай сұйықтықтары. Сынамаларды қолмен іріктеу

ISO 3171-1988 Мұнай сұйықтықтары. Сынамаларды құбыр жолынан автоматты жолмен іріктеу

ISO 4259:1992 Мұнай өнімдері. Сынау әдістерінің ұқсастығы туралы деректерді анықтау және қолдану.

3 Күкірт құрамын анықтау қағидаты

Талданатын үлгі рентген сәулесін шығару көзінен шығатын сәулелер ағынының жолдарына орнатылады. Қоздыру энергиясын ^{55}Fe сияқты радиоактивті көзден немесе рентген түтікшесінен алуға болады. Күкірт құрамын салмақ бойынша пайызбен [% (салмақ бойынша)] анықтау үшін қоздырылатын сипаттамалық рентген сәулесі – импульстар саны өлшеніп, соның негізінде мөлшерлеу қисық сызығының (импульстар санының үлгідегі күкірт құрамына тәуелділігінің кестесінің) көмегімен талданатын үлгідегі күкірт құрамы анықталады. Мөлшерлеу қисық сызығы күкірттің дәлдігі жеткілікті белгілі құрамы бар бірқатар үлгілердің (мөлшерлеу эталондары) қоздырылатын сипаттамалық рентген сәулесін өлшеу нәтижелері бойынша құрылады.

4 Реактивтер мен материалдар

4.1 Күкірт құрамы 20 мг/кг тазалығы жоғары дәрежедегі ақ май (жеңіл парафин майы).

[1)] Жарияланады (ISO 3170:1988 қайта қаралуда)

Егер 8 бөлімде сипатталған мөлшерлеу эталондарын дайындау үшін талданатын өніммен бірдей түрдегі сұйылтқыш қолданылатын болса, күкірт құрамының өте төмен деңгейлерінде [~0,1% төмен (салмақ бойынша)] өлшеу кезінде матрицалық әсер барынша азаяды. Мұндай сұйылтқышта күкірттің құрамы өте төмен, абзалы 2 мг/кг төмен болуы тиіс.

4.2 Күкірт құрамы белгілі күкірт қосылыстары мөлшерлеу эталондарын дайындау үшін пайдаланылады.

Ескерту – Атаулы күкірт құрамы 4.2.1 – 4.2.3 тармақтарда белгіленген осы тармақтарда көрсетілген қоспалар жарайды. Бұл қосылыстардың тазалығы 99 % төмен немесе концентрациялар мен қоспалар белгілі болған жерлерде сертификатталған материалдар қажет етіледі.

4.2.1 Дибензотиофен (DBT), күкірттің атаулы құрамы 17,399 % (салмақ бойынша).

4.2.2 Дибутилсульфид (DBS), күкірттің атаулы құрамы 21,915 % (салмағы бойынша).

4.2.3 Тионафтен (бензотиофен) (TNA), күкірттің атаулы құрамы 23,89 % (салмақ бойынша).

4.3 Сертификатталған эталондық материалдар: типтік талдау кезінде сөлшерлеу қисық сызығын құруға қажетті белгіленген күкірт құрамының ауқымында стандарттау жөніндегі ұлттық органдардың немесе аккредитацияланған жеткізушінің материалдары пайдаланылады. Алайда, әсіресе кейбір ауырырақ материалдар үшін қоздыруға фондық матрица әлсіз әсер етеді. Сондықтан, келіспеушіліктер болған жағдайда, тараптар сертификатталған эталондардың ортақ эталонына келісуі немесе екі тарап та 4.1 және 4.2 тармақтарда сипатталған материалдардан эталондар дайындауы тиіс.

5 Аппаратура

5.1 Энергетикалық дисперсия әдісі негізіндегі рентген-спектрлік флуоресцентті талдауыш: құрылымына 5.1.1. – 5.1.6. тармақтарда көрсетілген функциялардың барлығы кіруі шартымен кез келген жарамды модельді қолдануға болады. Талдауыш оның әзірлеушісінің нұсқауларына сәйкес орнатылуы тиіс.

5.1.1 Рентген сәулесінің 2,5 кэВ (килоэлектронвольт) жоғары энергиядағы айтарлықтай ағыны бар рентгендік қоздыру көзі.

5.1.2 Үлгінің кем дегенде 3 мм бату тереңдігін қамтамасыз ететін және ауыстырылмалы мөлдір рентген үлдірімен жабдықталған үлгіге арналған алынып-салынбалы кювета.

Ескерту - Әдетте терезеге арналған материал ретінде қалыңдығы 6 мкм болатын полиэфир, полипропилен немесе поликарбонат үлдір пайдаланылады. Өнеркәсіптен шығарылатын полиэфир үлдірде құрамында кальцийдің мөлшері әр түрлі болуы мүмкін болғандықтан, қате нәтижелерге әкелуі мүмкін. Хош иістік көмірсутектердің құрамы өте жоғары үлгілер поликарбонат үлдірді ерітіп жіберуі мүмкін.

5.1.3 Сезімталдығы жоғары рентген детекторы - 2,3 кэВ (килоэлектронвольт).

5.1.4 Сүзгілер мен күкірт K_α сәулелерін және басқа да рентген сәулелерін бөлуге арналған басқа да құралдар.

5.1.5 Ішіне импульстарды санау және амплитуда импульстарын талдау функциялары кіретін электронды сигнал қалыптастыру құралдары.

5.1.6 Не санақтың саналуын, не салмақ бойынша пайызбен көрсетілетін [% (салмақ бойынша)] күкірт құрамын немесе екеуін де қамтамасыз ететін дисплей немесе принтер.

Ескерту - Егер талдауышта радиоактивті көз болса, онда жабдық пен оны пайдалану жолы иондаушы сәуле шығару көзін қолдануды реттейтін ережелерге және/немесе Радиологиялық қорғау жөніндегі халықаралық комиссияның ұсыныстарына сәйкес келуі тиіс. Радиоактивтілік көзінің осындай ережелерде анықталған уақыт аралықтарында радиацияның ағып шығуы тексерілуі тиіс. Бұл көзбен істелетін барлық жұмыстарды жұмысқа жарамды қалқалаушы жабдық пайдаланатын оқытылған және құзырлы қызметкерлер жүргізуі тиіс.

5.2 Ауытқушылығы 0,1 мг талдау таразысы.

5.3 Жылжу жылдамдығы жоғары желденбейтін араластырғыш.

5.4 Ыдыстар: ұшпа заттарға арналған қосымша тығындары бар, сыйымдылығы 100 мл болатын, бор-силикат шыныдан жасалған тар мойынды, конустық колбалар немесе сыйымдылығы ұқсас, тығындарында полиэтилен немесе политетрафторэтилен тығыздағыш төсемдері бар құтылар.

6 Үлгілер және үлгілерді іріктеу

6.1 Егер басқа әдістер көрсетілмеген болса, үлгілер ISO 3170 немесе ISO 3171 сипатталған әдістерге сәйкес іріктелуі тиіс.

6.2 Сынақ үлгілері мұқият араластырып, бөлгеннен кейін мұнай өнімдерінің үлгілерінен іріктеп алынуы тиіс. Тұтқыр үлгілер сұйық қалыпқа өтетін температураға дейін қыздырылып, қажет болса, араластырғыш (5.3) пайдаланып біртектендіріледі.

7 Аппаратураны дайындау

7.1 Талдауыш

Мүмкіндігінше, оңтайлы қабілетін сақтау үшін аспап әрдайым қосылып тұруы тиіс.

7.2 Үлгілерге арналған кюветтер

Қолданар алдында кюветтерді мұқият жуып, құрғатып алған жөн. Бір реттік кюветтерді қайтадан пайдалануға болмайды. Үлдірмен манипуляция жасауды барынша азайтқан жөн.

8 Мөлшерлеу

8.1 Жалпы талаптар

Тиісті ауқымдағы мөлшерлеу эталондарын дайындау үшін негіз ретінде не сертификатталған эталондық материалдар (4.3 тармақты қараңыз), не ақ майда (4.1 тармақ) еритін күкіртті қосылыстардан (4.2 тармақ) дайындалған бастапқы эталондар қолданылады.

8.2 Бастапқы эталондарды дайындау

8.2.1 Кем дегенде үш бастапқы эталоннан тұратын қатар дайындалады. Мөлшерлеу эатлондарын дайындау үшін не ақ маймен араластыру жолымен бастапқы талондар (4.1 тармақ) пайдаланылады, не болмаса 8.2.2 тармақшада сипатталған процедура бойынша мөлшерлеу эталондарының толық ауқымы тікелей дайындалады.

8.2.2 Тиісті ыдысқа (5.4 тармақ) салынған ақ майдың белгілі бір мөлшері 0,1 мг дейінгі дәлдікпен өлшенеді (1 кестені қараңыз) де, сосын оған таңдап алынған күкіртті қосылыстың (4.2 тармақ) белгілі бір мөлшері қосылып, 0,1 мг дәлдікпен қайта өлшенеді. Қоспа бөлме температурасында мұқият араластырылады.

Инертті магнитті бұлғауыш және араластырғыш құрылғы пайдалану ұсынылады. Ұшпа сұйықтықтар болған жағдайда ыдысты тығындап қойған жөн, ал қоспа абайлап шайқайды немесе сілкиді.

Үш ондық белгіге дейінгі күкірттің дәл құрамы, w_S, есептеліп, әрбір жағдайда ақ май мен күкіртті қосылыстың қосындысына сүйене

отырып, ол салмақ бойынша пайызбен [% (салмақ бойынша)] көрсетіледі:

$$w_S = \frac{m_1 \times w_{S,c}}{m_1 + m_2} \quad (1)$$

мұнда:

m_1 -күкіртті қосылыстың салмағы, г;

$w_{S,c}$ -күкіртті қосылыстағы салмақ бойынша пайызбен көрсетілетін күкірт құрамы;

m_2 -ақ майдың салмағы, г.

8.3 Мөлшерлеу эталондары

Күкірт құрамының талдауыш көрсеткішіне тәуелділігінің қисық сызығын құруды қажет етпейтін талдауыштар үшін төрт ауқымдағы мөлшерлеу эталондары пайдаланылады (2 кестені қараңыз). Күкірт құрамының талдауыш көрсеткішіне тәуелділігінің қисық сызығын құруды қажет ететін немесе графиктің қолмен құрылуын қажет ететін талдауыштар үшін екі сабақтас ауқымдар шамасындағы барлық эталондар пайдаланыла отырып осы ауқымдар біріктіріледі.

1 кесте. Күкірттің атаулы құрамы негізіндегі бірінші стандарттар құрамы

Күкірт құрамы % (салмақ бойынша)	Ақ май г	DBT (4.2.1 тармақ) г	DBS (4.2.2 тармақ) г	TNA (4.2.3 тармақ) г
5	40,0	16,1	11,8	10,6
4	40,0	11,95	8,95	8,05
3	40,0	8,3	6,3	5,75
2	45,0	5,85	4,5	4,1
1,5	45,0	4,25	3,3	3,0
1	45,0	2,75	2,15	1,95
0,5	50,0	1,5	1,15	1,05
0,3	50,0	0,9	0,7	0,65
0,1	50,0	0,3	0,25	0,2
0,07	50,0	0,21	0,18	0,14
0,05	50,0	0,14	0,11	0,1
0,03	50,0	0,09	0,07	0,07

2 кесте. Мөлшерлеу эталондарының ауқымы

Ауқым	Үлгідегі күкірт құрамы % (салмақ бойынша)	Эталондағы күкірт құрамы % (салмақ бойынша)				
1	0,03 – 0,10	0,00	0,03	0,05	0,07	0,10
2	> 0,10 және ≤ 0,5	0,00	0,1	0,3	0,5	
3	> 0,5 және ≤ 2,0	0,5	1,0	1,5	2,0	
4	> 2,0 және ≤ 5,0	2,0	3,0	4,0	5,0	

8.4 Эталондарды сақтау

Сертификатталған үлгілік эталондар сертификаттау жөніндегі ұйымның нұсқауларына сәйкес сақталып, белгіленген сақтау мерзімі ішінде пайдаланылады.

Ақ майдан және күкіртті қосылыстардан дайындалған бастапқы және мөлшерлеу эталондары қақпағы тығыз жабылатын күңгірт шыны ыдыстың ішінде салқын жерде сақталады.

Ескерту - Эталондардың жоғарыда көрсетілген шарттарға сәйкес сақтау мерзімі үш айдан аспауға тиіс.

8.5 Мөлшерлеу тәртібі

Әзірлеушінің нұсқауларына сәйкес үлгіге арналған кювета (5.1.2 тармақ) дайындалады. Кюветаның түбін теріге тигізіп алудан сақтана отырып терезеге арналған үлдірмен жауып, мөлшерлеу эталонымен 3 пен 20 мм аралығындағы тереңдікке толтырылады. Терезе тегіс және тығыз тартылғанына, және терезе мен сұйықтықтың арасында көбіктер жоқ екеніне көз жеткізіп алу қажет.

Әрбір эталон үшін аспапқа ұсынылатын санау уақыты пайдаланыла отырып көрсеткіштер алынады.

Әдетте, әрбір эталон үшін бір көрсеткішті түсіріп алу жеткілікті. Алайда, егер тұрақсыз немесе қате нәтижелер көрсетілсе, өлшеу процедурасын жаңа дайындалған кюветалар және эталонның жаңа мөлшерлерін пайдалана отырып 4 мәртеге дейін қайталап жүргізу ұсынылады.

Бір кювета мен эталонның бір сынамасын пайдаланып бір ізбен бірлік санақтарды алуға кеңес берілмейді. Өлшеу барысында немесе өлшеуді күткен кезде кюветалар мен үлдірлер қалпын өзгертеді. Одан басқа, уақыт өте келе үлгілер тез буланып, өз құрамын өзгертуі мүмкін.

Алынған деректердің негізінде, қажет болса, күкірт құрамының әрбір концентрациясы үшін орташа көрсету есептеледі. Алынған

деректерден күкірт құрамының шамасын сызықтық регрессия бойынша тәуелсіз айнымалы, ал көрсетулерді тәуелді айнымалылар ретінде пайдаланып қолмен, не болмаса компьютердің көмегімен мөлшерлеу қисық сызығын құрады.

8.6 Тексеру

8.6.1 Қысқа мерзімді тексеру

Тұрақты пайдаланған кезде ең сирек дегенде аптасына екі рет әрбір мөлшерлеу қисық сызығындағы кем дегенде екі нүкте тексеріліп отырады. Бұл тексеру мөлшерлеу қисық сызығын бақылау негізінде анықталып, таңдап алынған белгілеу эталондарының көмегімен жүргізіледі. Егер тексеру нәтижелері қисықтың сызықтан айырмашылығы рауалы қайталанғыштық мәнінен асатын шамада болса, мөлшерлеу процедурасы қайталанады.

8.6.2 Ұзақ мерзімді тексеру

8.5 тармақта сипатталған процедураны орындала отырып, үш айдан аспайтын уақыт аралығында күрделірек тексерулер жүргізіліп отырады.

9 Өлшеулерді жүргізу тәртібі

Үлгіге арналған кювета 8.5 тармақта сипатталғандай дайындалып, сынақ үшін іріктеп алынған сынамамен толтырылады да, осы аспап үшін әзірлеуші ұсынатын санау уақыты пайдаланыла отырып екі көрсету алынады.

Егер кювета жабық болса, ұшпа үлгілер үшін терезенің майысуының алдын алған жөн. Басы артық қысымның жоғарылуынан аман болу үшін желдету қажет болуы мүмкін, бірақ шығындар булануға байланысты өлшеу кезінде орын алса, онда екінші санақ үшін жаңа кюветедағы жаңа сынаманы пайдаланған жөн, санау дәлдігі төмендегеннің өзінде санау уақыты қысқарады.

Алынған екі көрсетудің орташа мәні есептеледі.

Ескерту - Қазіргі заманғы аспаптар орташа мәнді есептеуді орындай алады.

10 Есептер

Үлгідегі күкірт концентрациясы әрбір сыналатын сынама үшін орташа мәнді пайдалана отырып мөлшерлеу қисық сызығы бойынша

немесе компьютер құрылғысымен жабдықталған талдауыштардан тікелей санау арқылы анықталады.

11 Нәтижелердің көрсетілуі

Күкіртінің құрамы 0,10% (салмақ бойынша) бен 5,00% (салмақ бойынша) аралығындағы үлгілер үшін күкірт құрамының дәлдігі 0,01 %, және күкіртінің құрамы 0,030% (салмақ бойынша) бен 0,099% (салмақ бойынша) аралығындағы үлгілер үшін дәлдігі 0,001% нәтижелер тіркеледі.

12 Ұқсастық

12.1 Жалпы талап

Әдістің ұқсастығы ISO 4259:1992 сәйкес ішіне күкіртінің құрамы 0,10% аспайтын (салмақ бойынша) және 5,0% асатын ауқымдағы бензин, газойль және отындық мазуттар кіретін үлгілер матрицасындағы сынақтар зертханааралық нәтижелерін статистикалық зерттеу арқылы анықталған.

Ескерту - 12.2 және 12.3 тармақтарда көрсетілген ұқсастық Үш үлкен ұқсастықты бағалау бағдарламасы негізіндегі сынақтардың бірлескен нәтижелерін талдау нәтижесінде алынды. Бұл бағдарламалардың біреуін ASTM (АҚШ) 1995/1996 ж. орындаған, екіншісі – IP (Еуропа) 1997 ж. осы өлшеу әдісінің барлық қолданылу саласын қамтитын отындар ауқымында орындалды және үшіншісі – AFNOR (Франция) тек күкірт құрамы төмен автомобиль бензині мен дизельді отындарды қамтыды. Аспаптық түрдің екеуі де үш бағдарламаның барлығына қосылды.

12.2 Қайталанғыштық

Бір оператор тұрақты сыртқы жағдайларда бір аппаратурада бірдей зерттелетін материалдан өлшеу әдісін қалыпты әрі дұрыс орындай отырып алған екі өлшеу нәтижесінің арасындағы алшақтық тек жиырма жағдайдың бірінде келесі мәндерден асуы мүмкін:

≥ 0,03% (салмақ бойынша) және ≤ 0,05% (салмақ бойынша) мәндер үшін $r = 0{,}0454 (X+0{,}05)$;

> 0,05% (салмақ бойынша) және ≤ 5,00% (салмақ бойынша) мәндер үшін $r = 0{,}0215 (X+0{,}15)$;

мұнда X – орташаланған салыстырылатын нәтижелер, % (салмақ бойынша).

12.3 Қайталанбалылық

Әр түрлі операторлар әр түрлі зертханаларда бірдей зерттелетін материалдан өлшеу әдісін қалыпты әрі дұрыс орындай отырып алған екі жеке және тәуелсіз сынақ нәтижелерінің арасындағы алшақтық тек жиырма жағдайдың біреуінде келесі мәндерден асады:

≥ 0,03% (салмақ бойынша) және ≤ 0,05% (салмақ бойынша) мәндер үшін $R = 0,1781(X+0,05)$;

> 0,05% (салмақ бойынша) және ≤ 5,00% (салмақ бойынша) мәндер үшін $R = 0,0812(X+0,15)$;

мұнда :

X – орташаланған салыстырылатын нәтижелер, % (салмақ бойынша).

13 Сынақтар хаттамасы

Сынақтар хаттамасында кем дегенде келесі ақпарат қамтылуы тиіс :

- осы стандартқа сілтеме;
- зерттелетін өнімнің түрі мен толық ұқсастырылуы;
- өлшеу нәтижесі (11 бөлімді қараңыз);
- келісім немесе басқа бір себеп бойынша көрсетілген тәртіптен кез келген ауытқу;
- сынақ жүргізілген күн.

ӘОС **МСЖ**

Түйінді сөздер: мұнай өнімдері, күкірт құрамын анықтау, рентгендік флуоресцентті спектроскопия, энергетикалық дисперсия әдісі.

Ескертулер үшін

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

НЕФТЕПРОДУКТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ МЕТОД ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

СТ РК ИСО 8754 - 2004
(ИСО 8754: 2003)

Издание официальное

Комитет по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан (Госстандарт)

Астана

Предисловие

1 **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН** Техническим комитетом по стандартизации в нефтегазовой отрасли ТК 49

2 **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Приказом Комитета по стандартизации, метрологии и сертификации Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан от 24 ноября 2004 г. № 391

3 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 8754:2003 «Нефтепродукты. Определение содержания серы. Рентгеновская флуоресцентная спектроскопия на основе метода энергетической дисперсии»

4 **СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ** 2010 год
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 5 лет

5 **ВВЕДЁН ВПЕРВЫЕ**

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространён в качестве официального издания без разрешения Комитета по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	2
3 Принцип определения содержания серы	2
4 Реактивы и материалы	3
5 Аппаратура	3
6 Образцы и отбор образцов	5
7 Подготовка аппаратуры	5
8 Калибровка	5
9 Процедура проведения измерений	8
10 Расчеты	9
11 Выражение результатов	9
12 Сходимость	9
13 Протокол испытаний	10

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

НЕФТЕПРОДУКТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ МЕТОД ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Дата введения 2006-01-01

Применение настоящего стандарта может предполагать использование опасных материалов, процессов и оборудования. В стандарте не ставится цель решить все проблемы безопасности, связанные с его применением. Пользователь настоящего стандарта должен сам принять соответствующие меры по обеспечению безопасности и охране здоровья и определить применимость обязательных ограничений до использования стандарта.

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает порядок определения содержания серы в таких нефтепродуктах, как нафта, неэтилированный автомобильный бензин, средние нефтяные дистилляты, топочный мазут, базовые смазочные масла и компоненты нефти, методом энергодисперсионной рентгеновской флуоресценции. Метод применим к продуктам с содержанием серы в диапазоне от 0,03 % (по массе) до 5,00 % (по массе).

Примечание - Применительно к настоящему стандарту термин «процент (по массе)» обозначает массовую долю компонента (вещества).

Проведению определения содержания серы могут препятствовать примеси тяжелых металлов, например такого, как алкилсвинец. Такие элементы, как кремний, фосфор, кальций, кислород, калий, цинк, молибден, барий и галогены также мешают определению содержания серы, если присутствует в концентрациях более чем несколько сотен мг/кг. Некоторые современные средства позволяют специалисту компенсировать матричные и спектральные помехи спектральной деконволюцией, а межэлементную коррекцию множественной регрессией.

Издание официальное

Для образцов, отличающихся по составу ароматических и предельных углеводородов, соотношение углерода к углеводороду в образце (отношение С/Н) также может влиять на проведение определения содержания серы, если это отношение отличается в один или более раз от соотношения углерода к углеводороду в эталонных материалах, на основе которых проведена калибровка.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ИСО 3170:-[1)] Нефтяные жидкости. Ручной отбор проб

ИСО 3171-1988 Нефтяные жидкости. Автоматический отбор проб из трубопровода

ИСО 4259:1992 Нефтепродукты. Определение и применение данных о сходимости методов испытаний.

3 Принцип определения содержания серы

Анализируемый образец устанавливают на пути потока лучей, испускаемых источником рентгеновского излучения. Энергия возбуждения может быть получена из радиоактивного источника, такого как ^{55}Fe, или из рентгеновской трубки. Для определения содержания серы в процентах по массе [% (по массе)] измеряется возбуждаемое характеристическое рентгеновское излучение - количество импульсов, на основании которого, с помощью калибровочной кривой (графика зависимости числа импульсов от содержания серы в образце) определяется содержание серы в анализируемом образце. Калибровочная кривая строится по результатам измерения возбуждаемого характеристического рентгеновского излучения ряда образцов с известным с достаточной точностью содержанием серы (калибровочных эталонов).

[1)] Будет опубликован (Пересмотр ИСО 3170:1988)

4 Реактивы и материалы

4.1 Белое масло (легкое парафиновое масло) высокой степени чистоты с содержанием серы 20 мг/кг.

При измерениях на очень низких уровнях содержания серы [ниже ~0,1% (по массе)] матричный эффект сводится к минимуму, если для приготовления калибровочных эталонов, описанных в разделе 8, применяется разбавитель того же типа, что и анализируемый продукт. Такой разбавитель должен иметь очень низкое содержание серы, предпочтительно ниже 2 мг/кг.

4.2 Сернистые соединения с известным содержанием серы, используются для приготовления калибровочных эталонов.

Примечание - Подходят соединения, указанные в пп.4.2.1 – 4.2.3, с номинальным содержанием серы установленным в этих пунктах. Там, где чистота этих соединений меньше 99 %, или концентрации и происхождение всех примесей известны, требуются сертифицированные материалы.

4.2.1 Дибензотиофен (DBT), номинальное содержание серы 17,399 % (по массе).

4.2.2 Дибутилсульфид (DBS), номинальное содержание серы 21,915 % (по массе).

4.2.3 Тионафтен (бензотиофен) (TNA), номинальное содержание серы 23,89 % (по массе).

4.3 Сертифицированные эталонные материалы: используют материалы национальных органов по стандартизации или аккредитованного поставщика, в диапазоне установленного содержания серы, необходимого для построения калибровочной кривой при типовом анализе. Однако, особенно для некоторых более тяжелых материалов, на возбуждение слабо влияет фоновая матрица. Поэтому, в случае разногласий, стороны должны согласиться на общий диапазон сертифицированных эталонов, или обе стороны должны приготовить эталоны из материалов, описанных в п.4.1 и п.4.2.

5 Аппаратура

5.1 Рентгеноспектральный флуоресцентный анализатор на основе метода энергетической дисперсии: можно применять любую пригодную модель при условии, что ее конструкция включает все функции, указанные в пп. 5.1.1. – 5.1.6. Анализатор должен быть установлен в соответствии с инструкциями его изготовителя.

5.1.1 Источник рентгеновского возбуждения, со значительным потоком рентгеновского излучения при энергиях выше 2,5 кэВ (килоэлектронвольт).

5.1.2 Съемная кювета для образца, обеспечивающая глубину погружения образца, по меньшей мере, 3 мм, и снабженная заменяемой прозрачной рентгеновской пленкой.

Примечание - Обычно в качестве материала для окна используют полиэфирную, полипропиленовую или поликарбонатную пленку толщиной 6 мкм. Производимая промышленнностью полиэфирная пленка может содержать различные количества кальция, что может привести к ошибочным результатам. Образцы с очень высоким содержанием ароматических углеводородов могут растворять поликарбонатную пленку.

5.1.3 Рентгеновский детектор с высокой чувствительностью - 2,3 кэВ (килоэлектронвольт).

5.1.4 Фильтры или другие средства разделения излучения K_{α} серы и других рентгеновских излучений.

5.1.5 Электронные средства формирования сигнала, которые включают функции подсчета импульсов и анализа амплитудных импульсов.

5.1.6 Дисплей или принтер, которые обеспечивают или считывание отсчета, или содержания серы в процентах по массе [% (по массе)] или то и другое.

Примечание - Если анализатор содержит радиоактивный источник, то оборудование и способ его использования должны соответствовать правилам, регулирующим применение источника ионизирующего излучения и/или рекомендациям Международной комиссии по радиологической защите. Радиоактивный источник должен проверяться на радиационную утечку через интервалы времени, определенные такими правилами. Все работы с источником должны проводиться обученным и компетентным персоналом, пользующимся исправным экранирующим оборудованием.

5.2 Аналитические весы, с погрешностью 0,1 мг.

5.3 Смеситель невентилируемый, с высокой скоростью сдвига.

5.4 Емкости: колбы, вместимостью 100 мл, с узким горлом, конические, из боросиликатного стекла, с дополнительными пробками для летучих образцов, или флаконы аналогичной вместимости с полиэтиленовыми или политетрафторэтиленовыми уплотнительными прокладками в пробке.

6 Образцы и отбор образцов

6.1 Если не указаны другие методы, образцы должны отбираться согласно методам, описанным в ИСО 3170 или ИСО 3171.

6.2 Пробы для испытания должны быть отобраны от образцов нефтепродуктов после тщательного перемешивания и разделения. Вязкие образцы нагревают до температуры, при которой образец переходит в жидкую форму, и гомогенизируют их, используя смеситель (п.5.3), если это необходимо.

7 Подготовка аппаратуры

7.1 Анализатор

По возможности, прибор должен быть постоянно включенным, чтобы сохранить оптимальную стабильность.

7.2 Кюветы для образца

Перед применением кюветы следует тщательно вымыть и высушить. Не использовать повторно одноразовые кюветы. Следует свести к минимуму манипулирование с пленкой.

8 Калибровка

8.1 Общие требования

В качестве основы для приготовления калибровочных эталонов соответствующего диапазона применяют либо сертифицированные эталонные материалы (см. п.4.3), либо первичные эталоны, приготовленные из сернистых соединений (п.4.2), растворяемых в белом масле (п. 4.1).

8.2 Приготовление первичных эталонов

8.2.1 Готовят ряд из, по меньшей мере, трех первичных эталонов. Для приготовления калибровочных эталонов используют либо первичные эталоны путем разбавления их белым маслом (п.4.1), либо готовят полный диапазон калибровочных эталонов непосредственно по процедуре, описанной в п.8.2.2.

8.2.2 Взвешивают с точностью до 0,1 мг определенное количество белого масла (см. табл. 1), помещенного в соответствующую емкость (п. 5.4), и затем добавляют в нее определенное количество выбранного

сернистого соединения (п. 4.2) и повторно взвешивают с точностью 0,1 мг. Тщательно перемешивают содержимое при комнатной температуре.

Рекомендуется использовать инертную магнитную мешалку и смешивающее устройство. В случае летучих жидкостей емкость следует закупорить, а смесь осторожно взбалтывают или встряхивают.

Рассчитывают точное содержание серы, w_S, до трех десятичных знаков в каждом случае, исходя из суммы белого масла и сернистого соединения, и выражают его в процентах по массе [% (по массе)]:

$$w_S = \frac{m_1 \times w_{S,c}}{m_1 + m_2} \qquad (1)$$

где:

m_1 - масса сернистого соединения, г;

$w_{S,c}$ - содержание серы в сернистом соединении, выражаемое в процентах по массе;

m_2 - масса белого масла, г.

8.3 Калибровочные эталоны

Для анализаторов, не требующих построения кривой зависимости содержания серы от показания анализатора, используют калибровочные эталоны четырех диапазонов (см. табл. 2). Для анализаторов требующих построения кривой зависимости содержания серы от показания анализатора, или таких, для которых требуется ручное построение графика, соединяют два смежных диапазона, используя все эталоны в пределах этих диапазонов.

Таблица 1. Состав первичных стандартов на основе номинального содержания серы

Содержание серы % (по массе)	Белое масло г	DBT (п.4.2.1) г	DBS (п.4.2.2) г	TNA (п.4.2.3) г
5	40,0	16,1	11,8	10,6
4	40,0	11,95	8,95	8,05
3	40,0	8,3	6,3	5,75
2	45,0	5,85	4,5	4,1
1,5	45,0	4,25	3,3	3,0
1	45,0	2,75	2,15	1,95

0,5	50,0	1,5	1,15	1,05
0,3	50,0	0,9	0,7	0,65
0,1	50,0	0,3	0,25	0,2
0,07	50,0	0,21	0,18	0,14
0,05	50,0	0,14	0,11	0,1
0,03	50,0	0,09	0,07	0,07

Таблица 2. Диапазон калибровочных эталонов

Диапазон	Содержание серы в образце % (по массе)	Содержание серы в эталоне % (по массе)				
1	0,03 – 0,10	0,00	0,03	0,05	0,07	0,10
2	> 0,10 и ≤ 0,5	0,00	0,1	0,3	0,5	
3	> 0,5 и ≤ 2,0	0,5	1,0	1,5	2,0	
4	> 2,0 и ≤ 5,0	2,0	3,0	4,0	5,0	

8.4 Хранение эталонов

Сертифицированные образцовые эталоны хранят в соответствии с инструкциями организации по сертификации, и используют их в течение установленного срока хранения.

Первичные и калибровочные эталоны, приготовленные из белого масла и сернистых соединений, хранят в темной стеклянной посуде с притертой пробкой в прохладном месте.

Примечание - Срок хранения эталонов в соответствии с вышеуказанными условиями, не должен превышать трех месяцев.

8.5 Процедура калибровки

Готовят кювету для образца (п.5.1.2) в соответствии с инструкциями изготовителя. Закрывают дно кюветы пленкой для окон, избегая контакта с кожей, и наполняют калибровочным эталоном на глубину от 3 до 20 мм. Необходимо убедится, что окно гладкое и туго натянуто, и что между окном и жидкостью нет воздушных пузырьков.

Снимают показание для каждого эталона, используя рекомендуемое для прибора время счета.

Обычно, достаточно снять одно показание для каждого эталона. Однако рекомендуется немедленно повторить процедуру измерения до 4-х раз, используя свежеприготовленные кюветы и свежие порции эталона, если есть указание на неустойчивый или ошибочный результат.

Не рекомендуется брать последовательные единичные отсчеты, используя одну и ту же кювету и одну и ту же пробу эталона. Кюветы и пленки меняют форму в процессе измерения или в ожидании измерения. Кроме того, со временем образцы могут быстро испаряться и менять состав.

На основе полученных данных рассчитывают среднее показание, если необходимо, для каждой концентрации содержания серы. Из полученных данных вручную либо с помощью компьютера строят калибровочную кривую, используя величину содержания серы в качестве независимой переменной по линейной регрессии, а показания – как зависимые переменные.

8.6 Проверка

8.6.1 Краткосрочная проверка

При регулярном использовании проверяют, по меньшей мере, две точки на каждой калибровочной кривой не реже чем раз в неделю. Эта проверка проводится с помощью установочных эталонов, которые были определены и выбраны на основе контроля калибровочной кривой. Если результаты проверки отличаются от кривой на величину превышающую значение допустимой повторяемости, процедуру калибровки повторяют.

8.6.2 Долгосрочная проверка

Проводят более сложные проверки с интервалом не более трех месяцев, выполняя процедуру, описанную в п.8.5.

9 Процедура проведения измерений

Подготавливают и заполняют кювету для образца пробой отобранной для испытания, как описано в п.8.5, и получают два показания, используя рекомендуемое изготовителем для данного прибора время счета.

Для летучих образцов следует предотвратить прогиб окна, если кювета для образца закрыта. Чтобы избежать повышения избыточного давления, может потребоваться вентиляция, но если потери из-за испарения происходят во время измерения, то для второго счета следует использовать свежую пробу образца в новой кювете, время счета сокращается, даже если при этом может снизиться точность счета.

Рассчитывают среднее значение из двух полученных показаний.

Примечание - Современные приборы могут выполнять расчет среднего значения.

10 Расчеты

Концентрацию серы в образце определяют по калибровочной кривой, используя среднее значение из двух показаний для каждой испытуемой пробы, или прямым считыванием с тех анализаторов, которые снабжены компьютерным устройством.

11 Выражение результатов

Регистрируют результаты с точностью 0,01 % (по массе) содержания серы для образцов с содержанием серы между 0,10% (по массе) и 5,00% (по массе), и с точностью 0,001 % (по массе) для образцов с содержанием серы между 0,030% (по массе) и 0,099% (по массе).

12 Сходимость

12.1 Общее требование

Сходимость метода определена статистическим исследованием межлабораторных результатов испытаний на матрице образцов, включающих бензин, керосин, газойль и топочные мазуты с содержанием серы в диапазоне от менее 0,10% (по массе) до более 5,0% (по массе) в соответствии с ИСО 4259:1992.

Примечание - Сходимость, указанная в п.12.2 и п.12.3, была получена в результате анализа объединенных результатов испытаний на основе трех больших программ оценки сходимости. Одна из этих программ была выполнена ASTM (США) в 1995/1996 г., вторая – IP (Европа) в 1997 г. в диапазоне топлив, включающих всю область применения данного метода измерений, и третья – AFNOR (Франция), включала только автомобильный бензин и дизельные топлива с низким содержанием серы. Оба инструментальных вида были включены во все три программы.

12.2 Повторяемость

Расхождение между двумя результатами измерения, полученными одним и тем же оператором, на одной и той же аппаратуре, при постоянных внешних условиях, на идентичном исследуемом материале, при нормальном и правильном выполнении метода измерения, может превышает следующие значения только в одном случае из двадцати:

r = 0,0454 (X+0,05) для значений ≥ 0,03% (по массе) и ≤ 0,05% (по массе);

r = 0,0215 (X+0,15) для значений > 0,05% (по массе) и ≤ 5,00% (по массе);

где X – усредненные сравниваемые результаты, в % (по массе).

12.3 Воспроизводимость

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами испытаний, полученными различными операторами, в разных лабораториях, на идентичном исследуемом материале, при нормальном и правильном выполнении метода измерения превышает следующие значения только в одном случае из двадцати:

R = 0,1781(X+0,05) для значений ≥ 0,03% (по массе) и ≤ 0,05% (по массе);

R = 0,0812(X+0,15) для значений > 0,05% (по массе) и ≤ 5,00% (по массе);

где :

X – усредненные сравниваемые результаты, в % (по массе).

13 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать, по крайней мере, следующую информацию :

- ссылку на данный стандарт;
- тип и полную идентификацию исследуемого продукта;
- результат измерения (см. раздел 11);
- любое отклонение, по соглашению или другой причине, от указанной процедуры;
- дату проведения испытания.

УДК **МКС**

Ключевые слова: нефтепродукты, определение содержания серы, рентгеновская флуоресцентная спектроскопия, метод энергетической дисперсии.

Для заметок

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) 240074

gost.e-ecolog.ru