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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ ISO 8754— 2013

НЕФТЕПРОДУКТЫ

Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии

(ISO 8754:2003, Petroleum products — Determination of sulfur content — Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry, IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2018

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены в ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН научно-производственным республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС) на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии международного стандарта, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Государственным комитетом по стандартизации Республики Беларусь

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 5 ноября 2013 г. № 61-П)

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
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 31 октября 2018 г. № 895-ст межгосударственный стандарт ГОСТ ISO 8754—2013 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2019 г.

5 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 8754:2003 «Нефтепродукты. Определение содержания серы. Энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектрометрия» («Petroleum products — Determination of sulfur content — Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry», IDT).

Международный стандарт разработан Техническим комитетом по стандартизации ISO/TC 28 «Нефтепродукты и смазочные материалы» Международной организации по стандартизации (ISO).

Наименование настоящего стандарта изменено по отношению к наименованию указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ 1.5 (подраздел 3.6).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© ISO, 2003 — Все права сохраняются
© Стандартинформ, оформление, 2018

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Сущность метода 2
4 Реактивы и материалы 2
5 Аппаратура 2
6 Пробы и отбор проб 3
7 Подготовка аппаратуры 3
7.1 Анализатор 3
7.2 Кюветы для пробы 3
8 Калибровка 3
8.1 Общие положения 3
8.2 Приготовление первичных стандартных растворов 3
8.3 Калибровочные растворы 4
8.4 Хранение стандартных образцов и растворов 4
8.5 Процедура калибровки 5
8.6 Проверка 5
9 Проведение испытаний 5
10 Обработка результатов 5
11 Представление результатов 6
12 Прецизионность 6
12.1 Общие положения 6
12.2 Повторяемость 6
12.3 Воспроизводимость 6
13 Протокол испытания 6
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам 7

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

НЕФТЕПРОДУКТЫ

Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии

Petroleum products. Determination of sulfur content by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Дата введения — 2019 — 01 — 01

Предупреждение — При применении настоящего стандарта могут использоваться опасные вещества, операции и оборудование. Настоящий стандарт не предусматривает рассмотрения всех проблем безопасности, связанных с его применением. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за соблюдение техники безопасности, охрану здоровья и установление ограничений по применению стандарта до начала его применения.

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания серы в нефтепродуктах, таких как керосин, неэтилированный автомобильный бензин, средние дистилляты, топочный мазут, смазочные базовые масла и их компоненты. Настоящий метод применим для продуктов с содержанием серы в диапазоне от 0,03 до 5,00 % (m/m).

Примечание — В настоящем стандарте единицу измерения % (m/m) применяют для обозначения массовой доли.

Соединения тяжелых металлов (алкилсвинец и др.), содержащиеся в присадках, могут мешать определению при применении настоящего метода. Такие элементы, как кремний, фосфор, кальций, кислород, калий, цинк, молибден, барий и их галоидные соединения, мешают определению, если их концентрация больше, чем несколько сотен миллиграмм на килограмм. Некоторые современные устройства позволяют химику-аналитику компенсировать матричные и спектральные влияния путем использования спектральной деконволюции и межэлементной поправки путем применения множественной регрессии.

При испытании проб, различающихся составом ароматических и парафиновых углеводородов, отношение массы атомов углерода к массе углеводорода пробы (отношение C/H) также может оказывать влияние на определение серы в том случае, если это отношение для продукта пробы отличается более чем на единицу от аналогичного отношения для стандартных образцов, с использованием которых была проведена калибровка.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные стандарты. Для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного стандарта (включая все к нему изменения).

ISO 3170:—[1)], Petroleum liquids — Manual sampling (Нефтепродукты жидкие. Ручной отбор проб)

ISO 3171:1988, Petroleum liquids — Automatic Pipeline sampling (Нефтепродукты жидкие. Автоматический отбор проб из трубопроводов)

[1)] Действует ISO 3170:2004.

Издание официальное

3 Сущность метода

Испытуемую порцию пробы помещают в пучок лучей, испускаемых источником рентгеновского излучения. Возбуждающая энергия может быть получена из радиоактивного источника, например, ^{55}Fe, или из рентгеновской трубки. Измеряют полученное в результате возбуждения характеристическое рентгеновское излучение и сравнивают число накопленных импульсов (отсчетов) с графиком зависимости отсчетов от содержания серы в процентах [% (m/m)], построенным с использованием серии калибровочных растворов, охватывающих исследуемый диапазон значений содержания серы.

4 Реактивы и материалы

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

При определении малых количеств серы [менее 0,1 % (m/m)] влияние матрицы сводится к минимуму, если для приготовления калибровочных растворов, приведенных в разделе 8, используется разбавитель, тип которого аналогичен типу анализируемого продукта. Рекомендуется, чтобы содержание серы в таком разбавителе было очень низким, желательно ниже 2 мг/кг.

4.2 **Соединения серы с известным содержанием серы**, используемые для приготовления первичных стандартных растворов.

Примечание — Подходят соединения серы, приведенные в 4.2.1—4.2.3, для которых указано номинальное содержание серы. Если чистота этих соединений менее 99 %, то в таком случае либо требуется применение стандартных образцов, либо должны быть известны концентрация и характер всех примесей.

4.2.1 **Дибензотиофен (DBT)** с номинальным содержанием серы 17,399 % (m/m).

4.2.2 **Дибутилсульфид (DBS)** с номинальным содержанием серы 21,915 % (m/m).

4.2.3 **Тионафтен (бензотиофен) (TNA)** с номинальным содержанием серы 23,89 % (m/m).

4.3 **Стандартные образцы:** используют материалы национальных органов по стандартизации или аккредитованного поставщика с аттестованным содержанием серы для построения калибровочных кривых, применяемых в установленном порядке для анализа. При испытании более тяжелых продуктов возбуждение оказывает незначительное влияние на фоновую матрицу. В спорных ситуациях стороны должны определить общий перечень сертифицированных стандартных образцов или должны приготовить стандартные растворы из продуктов, указанных в 4.1—4.2.

5 Аппаратура

5.1 **Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализатор:** используют любую подходящую модель при условии, что она имеет характеристики, установленные в 5.1.1—5.1.6. Анализатор следует настраивать в соответствии с инструкциями изготовителя.

5.1.1 **Источник рентгеновского возбуждения** со значительным рентгеновским потоком при энергии более 2,5 кэВ.

5.1.2 **Съемная кювета для пробы**, обеспечивающая помещение пробы высотой не менее 3 мм и оснащенная сменной пленкой, прозрачной для рентгеновских лучей.

Примечание — Материалом для окошка обычно является полиэфирная, полипропиленовая или поликарбонатная пленка толщиной 6 мкм. Промышленная полиэфирная пленка может содержать малое, но изменяющееся количество кальция, что может внести погрешность в измерения. Пробы с очень высоким содержанием ароматических соединений могут разлагать поликарбонатную пленку.

5.1.3 **Рентгеновский детектор** с высокой чувствительностью при 2,3 кэВ.

5.1.4 **Фильтры или другие средства отделения Kα-излучения серы** от других рентгеновских лучей.

5.1.5 **Электронная аппаратура для преобразования сигнала**, которая имеет функции счета импульсов и анализа амплитуды импульса.

5.1.6 **Дисплей или принтер**, на которые осуществляется вывод данных о содержании серы в виде импульсов или в процентах по массе [% (m/m)], либо то и другое.

Предупреждение — Если анализатор имеет радиоактивный источник, то оборудование и способ его применения должны соответствовать правилам, регулирующим применение ионизирующего излучения, и/или рекомендациям Международной комиссии по радиологической защите. Источник излучения должен проверяться на утечку радиации через интервалы времени, установленные инструкциями. Техническое обслуживание источника должен выполнять только подготовленный и компетентный персонал, используя соответствующие средства защиты.

5.2 **Аналитические весы**, обеспечивающие взвешивание с точностью отсчета до 0,1 мг.

5.3 **Смеситель неаэрирующий высокоскоростной срезного типа**.

5.4 **Сосуды:** колбы с узким горлышком, конической формы вместимостью 100 мл, изготовленные из боросиликатного стекла, которые могут иметь пробки, применяемые при испытании летучих проб, или бутылки такой же вместимости, имеющие полиэтиленовое или политетрафторэтиленовое уплотнение на пробках.

6 Пробы и отбор проб

6.1 Если не установлено иное, отбор проб производят в соответствии с процедурами, установленными в ISO 3170 или ISO 3171.

6.2 Испытуемые порции из проб должны отбираться после тщательного их перемешивания и разделения. Вязкие пробы нагревают до температуры, при которой пробы становятся жидкими, и гомогенизируют при помощи смесителя (5.3).

7 Подготовка аппаратуры

7.1 Анализатор

Там, где допускается инструкцией, аппарат (5.1) должен быть постоянно включен для сохранения оптимальной стабильности.

7.2 Кюветы для пробы

Кюветы для пробы перед использованием тщательно очищают и сушат. Кюветы одноразового использования повторно не используют. Сводят к минимуму контакт с материалом окошка.

8 Калибровка

8.1 Общие положения

В качестве основы для приготовления соответствующего диапазона калибровочных растворов используют либо сертифицированные стандартные образцы (4.3), либо первичные стандартные растворы, приготовленные растворением соединений серы (4.2) в белом масле (4.1).

8.2 Приготовление первичных стандартных растворов

8.2.1 Готовят не менее трех первичных стандартных растворов. Калибровочные растворы приготавливают разбавлением первичных стандартных растворов белым маслом (4.1) или приготавливают полный диапазон калибровочных растворов, следуя процедуре, указанной в 8.2.2.

8.2.2 Взвешивают в сосуде (5.4) с точностью до 0,1 мг соответствующее количество белого масла (таблица 1) и добавляют соответствующее количество выбранного соединения серы (4.2), взвешенного с точностью до 0,1 мг. Тщательно перемешивают содержимое сосуда при комнатной температуре.

Рекомендуется для перемешивания содержимого сосуда использовать инерционную магнитную мешалку или смесительный аппарат. При испытании летучих жидкостей сосуд следует укупоривать, смесь аккуратно встряхивать или взбалтывать.

Точное содержание серы w_S, выраженное в процентах по массе [% (m/m)], для каждого случая рассчитывают, используя количества белого масла и соединения серы, с точностью до трех значимых цифр, следующим образом:

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

где m_1 — масса соединения серы, г;
$w_{S,c}$ — содержание серы в соединении, % (m/m);
m_2 — масса белого масла, г.

Таблица 1 — Состав первичных стандартных растворов в зависимости от номинального содержания серы

Приблизительное содержание серы, % (m/m)	Белое масло, г	DBT (4.2.1), г	DBS (4.2.2), г	TNA (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

8.3 Калибровочные растворы

Для анализаторов, не оснащенных устройством для построения калибровочной кривой, используют калибровочные растворы в четырех диапазонах (таблица 2). Для анализаторов, оснащенных устройством для построения калибровочной кривой, или для анализаторов, которые требуют ручного построения кривой, сочетают два смежных диапазона, используя все калибровочные растворы в данных диапазонах.

Таблица 2 — Диапазоны калибровочных растворов

Диапазон	Содержание серы в пробе, % (m/m)	Содержание серы в калибровочном растворе, % (m/m)				
1	От 0,03 до 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 стандартных образцов и растворов

Сертифицированные стандартные образцы хранят в соответствии с инструкциями сертифицирующей организации, и используют в пределах установленного периода времени.

Первичные стандартные и калибровочные растворы, приготовленные с использованием белого масла и соединений серы, хранят в бутылках из темного стекла с притертыми пробками в холодном темном месте.

Примечание — Было установлено, что при хранении в условиях, указанных выше, калибровочные растворы сохраняют стабильность в течение трех месяцев.

8.5 Процедура калибровки

Готовят кювету для пробы (5.1.2) в соответствии с инструкциями изготовителя. Окошко в основании кюветы накрывают пленкой, исключая ее контакт с кожей рук, после чего заполняют кювету калибровочным раствором до уровня 3—20 мм. Принимают меры по обеспечению того, чтобы пленка окошка была гладкой и хорошо натянутой, а также чтобы между окошком и жидкостью не было пузырьков воздуха.

Снимают показания для каждого калибровочного раствора, используя рекомендуемое время счета для аппарата.

Обычно является достаточным снять по одному показанию для каждого калибровочного раствора. Тем не менее рекомендуется сразу же повторить процедуру измерения до четырех раз, если есть признаки непостоянных или недостоверных результатов, используя при этом вновь подготовленные кюветы и свежие порции калибровочного раствора.

Не рекомендуется снимать несколько отдельных показаний, используя одну и ту же кювету и порцию калибровочного раствора. Кюветы и пленки изменяют свою форму как при проведении измерений, так и при подготовке к измерению. Кроме того, пробы могут быть летучими и со временем изменять свой состав.

В случае необходимости из полученных данных вычисляют среднее значение содержания серы для каждого калибровочного раствора. На основании совокупности полученных данных строят калибровочную кривую путем линейной регрессии, делая это либо вручную, либо при помощи компьютера, используя содержание серы в качестве независимой переменной и снятые показания в качестве зависимых переменных.

8.6 Проверка

8.6.1 Текущая проверка

При регулярном использовании аппарата проверяют не менее двух точек на каждой калибровочной кривой не реже одного раза в неделю. Процедуру выполняют, используя калибровочные растворы, которые были определены и выбраны для контроля калибровочной кривой. Если результаты проверки отличаются от данных кривой на величину, превышающую значение повторяемости, то процедуру калибровки повторяют.

8.6.2 Периодическая проверка

Проводят более тщательные проверки не реже, чем через каждые три месяца, в соответствии с процедурой, установленной в 8.5.

9 Проведение испытаний

Готовят и заполняют кювету для пробы испытуемой порцией в соответствии с процедурой, приведенной в 8.5, и получают два значения, используя рекомендуемое изготовителем время счета для аппарата.

При использовании летучих проб следует принять необходимые меры для предупреждения прогибания (коробления) пленки окошка, если кювета для пробы накрывается сверху. Может понадобиться вентиляция, которая позволит предупредить чрезмерное повышение давления, но если во время измерения отмечены потери, вызванные испарением, для получения второго значения следует использовать свежую порцию пробы в новой кювете, время счета следует сократить даже в ущерб точности счета.

Вычисляют среднее значение счета для пробы.

Примечание — Современные приборы могут производить эти расчеты автоматически.

10 Обработка результатов

Определяют концентрацию серы в пробе по калибровочной кривой, используя среднее значение для каждой испытанной порции, или применяют прямое считывание с анализаторов, оснащенных вычислительным оборудованием.

11 Представление результатов

В протокол заносят результат испытания с точностью до 0,01 % (m/m) при содержании серы от 0,10 % (m/m) до 5,00 % (m/m) или с точностью до 0,001 % (m/m) при содержании серы от 0,030 % (m/m) до 0,099 % (m/m).

12 Прецизионность

12.1 Общие положения

Прецизионность была определена статистической обработкой результатов межлабораторных сличений проб, включающих бензин, керосин, газойль и топочный мазут с содержанием серы 0,10 — 5,0 % (m/m) в соответствии с ISO 4259:1992 «Petroleum products — Determination and application of precision data in relation to methods of test» (Нефтепродукты. Определение и применение показателей прецизионности методов испытаний).

Примечание — Прецизионность, указанная в 12.2 и 12.3, была установлена при помощи анализа комбинированных результатов испытаний, полученных при выполнении трех больших программ по оценке прецизионности метода испытаний. Одна из этих программ проводилась Американским обществом по испытаниям и материалам (ASTM) в США в 1995—1996 гг., а другая — Институтом нефти (IP) в Европе в 1997 г. При выполнении этих программ испытывалось топливо, относящееся ко всей области применения метода испытаний. Третья программа была осуществлена Французской ассоциацией по стандартизации (AFNOR) во Франции, в данном случае испытывался исключительно автомобильный бензин и дизельное топливо с низким содержанием серы. Оба типа аппаратов были включены во все три программы.

12.2 Повторяемость

Расхождение между двумя последовательными результатами определения, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянных условиях испытания на идентичном испытуемом продукте в течение продолжительного периода времени, при правильном выполнении метода только в одном случае из 20 может превышать следующие значения:

- $r = 0{,}045\ 4\ (X + 0{,}05)$, для значений ≥0,03 % (m/m) и ≤0,05 % (m/m);
- $r = 0{,}021\ 5\ (X + 0{,}15)$, для значений >0,05 % (m/m) и ≤5,00 % (m/m),

где X — среднее значение сравниваемых результатов, выраженное в процентах (m/m).

12.3 Воспроизводимость

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами определения, полученными различными операторами в различных лабораториях на идентичном испытуемом продукте в течение продолжительного периода времени, при правильном выполнении метода только в одном случае из 20 может превышать следующие значения:

- $R = 0{,}178\ 1\ (X + 0{,}05)$, для значений ≥0,03 % (m/m) и ≤0,05 % (m/m);
- $R = 0{,}081\ 2\ (X + 0{,}15)$, для значений >0,05 % (m/m) и ≤5,00 % (m/m),

где X — среднее значение сравниваемых результатов, выраженное в процентах (m/m).

13 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать следующую информацию:

a) ссылку на настоящий стандарт;
b) тип и полную идентификацию испытуемого продукта;
c) результат испытания (раздел 11);
d) любое отклонение, по согласованию сторон или другое, от установленной процедуры;
e) дату испытания.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта
ISO 3170:2004	NEQ	ГОСТ 31873—2012 «Нефть и нефтепродукты. Методы ручного отбора проб»
ISO 3171:1988	NEQ	ГОСТ 2517—2012 «Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб»
Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов: - NEQ — неэквивалентные стандарты.		

УДК 665.7.033.52:543.427.4(083.74)(476) МКС 75.080 IDT

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

БЗ 12—2018/24

Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *Р.А. Ментова*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 02.11.2018. Подписано в печать 19.11.2018. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,26.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

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

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

gost.e-ecolog.ru