ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

СТБ 1469-2004

Нефть и нефтепродукты

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ МЕТОДОМ ВОЛНОВОЙ ДИСПЕРСИОННОЙ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Нафта і нафтапрадукты

ВЫЗНАЧЭННЕ ЗМЯШЧЭННЯ СЕРЫ МЕТАДАМ ХВАЛЕВАЙ ДЫСПЕРСІЙНАЙ РЭНТГЕНАФЛУАРЭСЦЭНТНАЙ СПЕКТРАМЕТРЫІ

(ASTM D 2622-2003, IDT)

Издание официальное

БЗ 4-2004

Госстандарт
Минск

gost.e-ecolog.ru

УДК 665.7.033.52:543.427.4(083.74) МКС 75.080 (КГС Б09) IDT

Ключевые слова: нефть, нефтепродукты, спектрометрия дисперсионная рентгеновская флуоресцентная, метод определения, растворы калибровочные, массовая доля серы

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН научно-производственным республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации (БелГИСС)»

ВНЕСЕН Отделом стандартизации Госстандарта Республики Беларусь

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 30 апреля 2004 г. № 20

3 Настоящий стандарт идентичен стандарту Американского общества по испытаниям и материалам ASTM D 2622-2003 «Standard Test Method for Sulfur in Petroleum products by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry» (АСТМ Д 2622-2003 «Стандартный метод определения содержания серы в нефти и нефтепродуктах с помощью волновой дисперсионной рентгеновской флуоресцентной спектрометрии»), который относится к области полномочий Комитета ASTM D02 по нефтепродуктам и смазочным материалам, прямую ответственность за него несет подкомитет D02.03.

В стандарт внесено следующее редакционное изменение: наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования стандарта АСТМ Д 2622-2003 в целях увязки с существующими группами государственных стандартов.

Перевод с английского языка (en).

Официальный экземпляр стандарта, на основе которого подготовлен настоящий государственный стандарт, имеется в БелГИСС.

Сведения о соответствии ASTM D, на который дана ссылка, государственному стандарту, принятому в качестве идентичного государственного стандарта, приведены в дополнительном приложении А.

Степень соответствия – идентичная (IDT)

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Настоящий стандарт не может быть тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта Республики Беларусь

Издан на русском языке

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 2
3 Сущность метода 2
4 Назначение и использование 2
5 Помехи 4
6 Аппаратура 4
7 Реактивы 4
8 Отбор и подготовка проб 5
9 Калибровка 6
10 Проведение испытания 7
11 Расчеты 8
12 Выражение результатов 9
13 Контроль качества 10
14 Точность и отклонение метода 10
Приложение А Сведения о соответствии ASTM D, на который дана ссылка, государственному стандарту, принятому в качестве идентичного государственного стандарта 12

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Нефть и нефтепродукты
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ МЕТОДОМ ВОЛНОВОЙ ДИСПЕРСИОННОЙ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Нафта і нафтапрадукты
ВЫЗНАЧЭННЕ ЗМЯШЧЭННЯ СЕРЫ МЕТАДАМ ХВАЛЕВАЙ ДЫСПЕРСІЙНАЙ РЭНТГЕНАФЛУАРЭСЦЭНТНАЙ СПЕКТРАМЕТРЫІ

Oil and oil products
DETERMINATION OF SULFUR CONTENT BY WAVELENGTH DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY METHOD

Дата введения 2004-11-01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод определения общего содержания серы в нефти и нефтепродуктах, которые являются однофазными и жидкими при стандартных условиях окружающей среды, или разжижаются при умеренном нагревании, или растворяются в углеводородных растворителях. К указанным продуктам относятся дизельное топливо, реактивное топливо, керосин, другие дистиллятные топлива, нафта, остаточное топливо, смазочные базовые масла, гидравлические масла, сырая нефть, неэтилированный бензин, топлива М-85 и М-100.

1.2 Межлабораторные исследования точности метода проводились для различных продуктов с содержанием серы в диапазоне от 3 мг/кг до 5,3 % по массе. Для проб продуктов с содержанием серы менее 60 мг/кг среднеквадратическое отклонение повторяемости (S_r) составило 1,5 мг/кг. Приблизительный предел обнаружения метода – 3 × S_r, а приблизительный предел количественного определения[1] – 10 × S_r. Однако из-за различной чувствительности измерительной аппаратуры, используемой для испытаний, возможность применения данного метода при содержании серы менее 20 мг/кг должно определяться в индивидуальном порядке.

1.3 Пробы с массовой долей серы более 5,0 % могут быть разбавлены для того, чтобы довести содержание серы в разбавленном продукте до пределов области применения настоящего метода испытаний.

1.4 Для летучих продуктов, таких как крекинг-бензины с высоким давлением насыщенных паров или легкие углеводороды, метод не может обеспечить требуемую точность результатов определения из-за частичной потери некоторых легких углеводородов при испытании.

1.5 Основным условием метода настоящего стандарта является соответствие состава калибровочного раствора и испытуемой пробы. Несоответствие состава калибровочного раствора и испытуемой пробы может быть вызвано различиями в соотношении масс атомов С/Н (таблицы 1 и 2) или присутствием атомов других элементов (таблица 3).

1.6 Значения, выраженные в единицах СИ или ангстремах, следует считать стандартными.

1.7 Настоящий стандарт не рассматривает всех проблем безопасности, связанных с его применением, если они существуют. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за обеспечение техники безопасности, охрану здоровья человека и определение границ применимости стандарта до начала его применения.

[1] Аналитическая химия, том 55, 1983, с. 2210 – 2218.

Издание официальное

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

АСТМ Д 4057[1] Установившаяся практика ручного отбора проб нефти и нефтепродуктов

АСТМ Д 4177[1] Установившаяся практика автоматического отбора проб нефти и нефтепродуктов

АСТМ Д 4294[1] Стандартный метод определения содержания серы в нефтепродуктах энергодисперсионным рентгеноспектральным флуоресцентным методом

АСТМ Д 4927[1] Методы испытаний для элементного определения компонентов смазочных материалов и присадок – бария, кальция, фосфора, серы и цинка – волновой дисперсионной рентгеновской флуоресцентной спектрометрией

АСТМ Е 29[2] Стандартная методика использования значащих цифр для экспериментальных данных при определении соответствия требованиям технических условий

3 Сущность метода

3.1 Пробу продукта подвергают воздействию рентгеновского луча и измеряют пиковую интенсивность линии серы Kα при 5,373 Å. Значение фоновой интенсивности, измеренной при рекомендуемой длине волны, равной 5,190 Å (5,437 Å для лучевой трубки с анодом из родия), вычитается из значения пиковой интенсивности. Массовую долю серы в процентах определяют по результирующей интенсивности излучения, используя предварительно построенную калибровочную кривую или уравнение.

Предупреждение: Облучение избыточным количеством рентгеновских лучей является опасным для здоровья. Оператор должен предпринять соответствующие меры, чтобы избежать облучения не только от прямых рентгеновских лучей, но также и от возможного вторичного или рассеянного излучения. Рентгеновский спектрометр должен использоваться в соответствии с инструкциями, регулирующими использование ионизирующего излучения.

4 Назначение и использование

4.1 Настоящий метод испытаний обеспечивает быстрое и точное измерение общего содержания серы в нефти и нефтепродуктах с минимальными усилиями на подготовку проб. Продолжительность анализа пробы составляет от 1 до 2 мин.

4.2 Качество многих нефтепродуктов связано с количеством присутствующей в них серы. Сведения о концентрации серы необходимы для организации процессов переработки. Для ряда топлив также существуют технические регламенты, принятые государственными органами управления, которые ограничивают содержание серы.

Таблица 1 – **Сравнение результатов (RR) внутрилабораторных исследований NIST и ASTM**

Стандартный образец NIST	Массовая доля серы, %, (NIST)	Массовая доля серы, %, (ASTM), среднее значение (RR)	Отношение масс атомов C/H	Абсолютное отклонение массовой доли серы, %	Относительное отклонение массовой доли серы, %	Степень значимости
1616a	0,0146	0,0148	5,205	0,0002	1,37	Нет
1617a	0,1731	0,1776	5,205	0,0045	2,60	Да
2724a	0,0430	0,0417	5,986	– 0,0013	– 3,02	Да
1623c	0,3806	0,3661	7,504	– 0,0145	– 3,81	Да
2717	3,0220	2,948	8,229	– 0,0736	– 2,44	Да
1621e	0,948	0,8973	8,553	– 0,0507	– 5,35	Да
1624c		0,3918	6,511			
2723		0,0299	5,937			

[1] Ежегодный сборник стандартов АСТМ, том 05.02.

[2] Ежегодный сборник стандартов АСТМ, том 14.02.

Таблица 2 – **Сравнение скорректированных результатов (RR) массовой доли серы в процентах внутрилабораторных исследований NIST и ASTM**

Примечание – Поправочные коэффициенты рассчитаны на основании данных, определенных с помощью XRF-11. Применение этих поправочных коэффициентов требует отдельного определения отношения масс атомов C/H. Степень значимости определена на основании t испытаний с использованием функции погрешности NIST при 1 сигме и полученного при кольцевых сличениях среднеквадратичного отклонения воспроизводимости. Если базовым продуктом для приготовления калибровочных растворов является белое масло, скорректированное значение содержания серы определяется по формуле

$$S_{\text{скорректированное}} = S_{\text{нескорректированное}} / (1{,}086 - 0{,}01511 \times C/H),$$

где C/H = отношение массы атомов углерода к массе атомов водорода продукта.

Стандратный образец NIST	RR ID	NIST	RR скорректированное	Абсолютное отклонение, %	Относительное отклонение, %	Степень значимости
1616a	K2	0,0146	0,0147	0,0001	0,68	Нет
1617a	K1	0,1731	0,1763	0,0032	1,85	Нет
2724a	D2	0,0430	0,0419	– 0,0011	– 2,56	Нет
1623c	R1	0,3806	0,3763	– 0,0043	– 1,13	Нет
2717	R4	3,0220	3,065	0,0430	1,42	Нет
1621e	R3	0,948	0,9382	– 0,0098	– 1,03	Нет
1624c	D3		0,397			
2723	D4		0,0300			

Таблица 3 – **Концентрация мешающих веществ**

Элемент	Допускаемая массовая доля, %
Фосфор	0,3
Цинк	0,6
Барий	0,8
Свинец	0,9
Кальций	1
Хлор	3
Этанол (примечание 14)	8,6
Метанол (примечание 14)	6

4.3 Настоящий метод испытаний позволяет определить, соответствует ли содержание серы в нефти или нефтепродукте требованиям технических условий или существующих технических регламентов.

4.4 Если настоящий метод испытаний применяется к нефтепродуктам, состав которых значительно отличается от калибровочных растворов, приготовленных на основе белого масла, тогда при интерпретации результатов необходимо учитывать рекомендации, приведенные в разделе 5.

Примечание 1 – По сравнению с другими методами метод испытания, изложенный в настоящем стандарте, обладает высокой производительностью, требует минимальной подготовки проб, имеет высокую точность и позволяет определять концентрацию серы в более широком диапазоне. Оборудование, используемое в методе настоящего стандарта, является в целом более дорогостоящим, чем используемое для других методов, например метода испытаний по АСТМ Д 4294. Альтернативные методы испытаний приведены в ежегодном сборнике стандартов АСТМ[1].

[1]Ежегодный сборник стандартов АСТМ, том 00.01.

5 Помехи

5.1 Если элементный состав проб (за исключением содержания серы) значительно отличается от состава калибровочных растворов, это может привести к погрешности при определении содержания серы. Например, различие в отношении масс атомов углерода и водорода испытуемого продукта и калибровочных растворов вносит ошибки в результаты определения. Некоторые мешающие определению элементы и их допустимые уровни содержания приведены в таблице 3.

5.2 М-85 и М-100 – это топлива, содержащие 85 и 100 % метанола соответственно. Они имеют высокое содержание кислорода, ведущее к значительному поглощению излучения серы Kα. Испытания таких видов топлива могут осуществляться с использованием метода настоящего стандарта, но при этом к результатам применяются поправочные коэффициенты (при калибровке с использованием белого масла) или калибровочные растворы, которые должны соответствовать по составу пробе исследуемого продукта.

5.3 Нефтепродукты, состав которых отличается от состава белого масла (9.1), могут быть испытаны с использованием калибровочных растворов, приготовленных из основных продуктов, такого же или аналогичного состава. Например, вместо бензина может быть использована смесь изооктана и толуола, взятых в соотношении, приблизительно равном истинному содержанию ароматических углеводородов в пробах, которые будут испытываться. Калибровочные растворы, приготовленные с использованием смоделированного бензина, дают более точные результаты по сравнению с результатами, полученными при использовании белого масла.

5.4 Метод испытаний по АСТМ Д 4927 рекомендуется для определения содержания серы в смазочных маслах и присадках к ним, поскольку он предусматривает использование поправочных коэффициентов на присутствующие элементы.

6 Аппаратура

6.1 Волновой дисперсионный рентгеновский флуоресцентный спектрометр (WDXRF), позволяющий проводить определения с помощью рентгеновского излучения при длине волны 5,37 Å. Для обеспечения оптимальной чувствительности к сере прибор должен иметь следующие элементы:

6.1.1 Гелиевый световод.

6.1.2 Амплитудный анализатор импульсов или другие средства энергораспознавания.

6.1.3 Детектор, предназначенный для обнаружения длинноволновых рентгеновских лучей.

6.1.4 Кристаллический анализатор для измерения рентгеновского излучения серы Kα в пределах углового диапазона используемого спектрометра. Для этого часто используются пентаэритритол и германий, а также другие материалы, такие как EDDT, ADP, графит или кварц.

6.1.5 Рентгеновская трубка, способная к возбуждению излучения серы Kα. Наиболее часто применяются трубки с анодами из родия, хрома и скандия, хотя могут использоваться и другие аноды.

7 Реактивы

7.1 Чистота реактивов. Для испытания должны применяться химические реактивы высокого класса чистоты. Если не указано иное, то все реактивы должны соответствовать техническим условиям Комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества, где эти технические условия имеются в наличии[1]. Могут применяться реактивы другого класса чистоты, но необходимо установить, что степень чистоты реактива позволяет их использовать, не уменьшая точности определения.

7.2 Ди-н-бутилсульфид – стандартный образец высокой степени чистоты с установленным содержанием серы. При расчете точной концентрации калибровочных растворов (9.1) необходимо использовать установленное значение содержания серы.

Примечание 2 – Важно знать общее содержание серы в ди-н-бутилсульфиде, а не его чистоту, так как примеси могут быть серосодержащими соединениями.

---

[1] «Химические реактивы, технические условия Комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества». Am.Chemical Soc., Washington, DC. Рекомендации по испытанию реактивов, не указанных Американским химическим обществом, см. «Стандарты Analar для лаборатории Соединенного Королевства Великобритании, химикаты» BDH Ltd., Poole, Dorset, фармакопею США и Национальный свод правил, Конвенцию по фармакопее США, Inc., (USPC), Rockville, MD.

7.3 Устройство для определения поправки смещения (при наличии). Несколько различных материалов были определены как пригодные для использования при определении поправки на смещение. Примерами серосодержащих материалов, признанных пригодными для этих целей, являются восстановленный жидкий нефтяной продукт, нелетучий материал, прессованный из порошка образец, металлический сплав или стеклянный диск. Скорость счета устройства в комбинации с отсчетом времени должна быть такой, чтобы обеспечить относительную погрешность счета менее 1 %. Скорость счета для образца устройства определяется в процессе калибровки (9.4) и еще раз перед проведением испытания (10.1). Эти скорости счета используются при вычислении поправки на смещение (11.1).

7.3.1 Поправка на смещение обычно учитывается автоматически в программном обеспечении, хотя это вычисление может быть легко выполнено и вручную. Для высоко стабильных рентгеновских приборов величина поправки на смещение не может значительно отличаться от единицы.

Примечание 3 – Для этой цели могут использоваться калибровочные эталоны. Поскольку после каждого определения эталоны не подлежат дальнейшему использованию, то для ежедневного применения желательно использовать более дешевый материал.

7.4 Белое масло с содержанием серы менее 2 мг/кг или другой соответствующий базовый продукт с содержанием серы менее 2 мг/кг. Если предполагается, что по результатам испытаний продукта будет получено низкое содержание серы (< 200 мг/кг), то содержание серы, если она вообще содержится, в базовом продукте должно быть учтено при вычислении концентрации серы калибровочного раствора (9.1).

7.5 Прозрачная пленка для рентгеновских лучей. Может применяться любая пленка, которая является стойкой к пробе продукта, не содержит серу и достаточно прозрачна для рентгеновских лучей. Считаются подходящими полиэфирные, полипропиленовые, поликарбонатные и полиимидные пленки. Однако пробы с высоким содержанием ароматических углеводородов могут растворять полиэфирные и поликарбонатные пленки.

7.6 Газообразный гелий чистотой не менее 99,9 %.

7.7 Газ для приборов, оборудованных пропорциональными счетчиками потока.

7.8 Ячейки для проб, устойчивые к воздействию проб продуктов и удовлетворяющие по габаритным размерам требованиям спектрометра. Предпочтительны ячейки одноразового использования.

7.9 Контрольные калибровочные пробы – компоненты одного или более стандартных образцов нефти и жидких нефтепродуктов с известным содержанием серы, не используемые для построения калибровочной кривой. Контрольные калибровочные пробы используются для определения точности начальной калибровки (9.5).

7.10 Пробы для контроля качества – типичные представители нефти или нефтепродуктов, которые могут использоваться для испытаний с целью обеспечения статистического контроля (раздел 13).

Примечание 4 – Рекомендуется верификация системы контроля с помощью применения проб для контроля качества и составления контрольных карт. Общепризнанно, что контроль с использованием проб для контроля качества должен проводиться отдельной лабораторией.

Примечание 5 – Приемлемые пробы для контроля качества часто готовят путем комбинирования указанных выше продуктов.

8 Отбор и подготовка проб

8.1 Пробы следует отбирать в соответствии с требованиями АСТМ Д 4057 или АСТМ Д 4177 в зависимости от того, какой из них приемлем в данном конкретном случае.

8.2 Ячейки для проб многоразового использования очищают и высушивают перед каждым применением. Ячейки одноразового использования для проб не должны применяться многократно. При испытании в ячейке каждой пробы необходимо применять неиспользованный кусок рентгеновской пленки. Не допускается дотрагиваться до внутренней поверхности ячейки для пробы, до части пленки, которая является окном ячейки или прибора, которые подвергаются рентгеновскому излучению. Жировые пятна от отпечатков пальцев могут повлиять на показания, получаемые при испытании проб с низким содержанием серы. Складки на пленке оказывают влияние на интенсивность проходящего рентгеновского излучения серы. Поэтому для получения достоверных результатов испытания важно, чтобы пленка была натянутой и чистой. Если меняется тип или толщина пленки окна ячейки, следует провести повторную калибровку. После того как ячейка для пробы заполнена, делается небольшое вентиляционное отверстие.

8.3 Загрязнения или изменения толщины, выявленные в полиэфирных пленках различных партий, могут оказать влияние на результат испытания продуктов с низким содержанием серы. Поэтому калибровку следует проводить при использовании каждого нового рулона или партии пленки.

9 Калибровка

9.1 Калибровочные растворы приготавливают аккуратным разбавлением массы ди-н-бутилсульфида с известным содержанием серы белым маслом или другим подходящим по составу базовым продуктом (5.3). Точно известные концентрации серы калибровочных растворов должны быть приблизительно равными номинальным значениям концентраций, приведенным в таблице 4, для соответствующих исследуемых диапазонов. Если массовая доля серы в калибровочных растворах менее 0,02 %, при расчете концентрации следует учитывать любой вид серы в базовом продукте.

Примечание 6 – При необходимости могут быть приготовлены дополнительные калибровочные растворы с промежуточными концентрациями между теми, что приведены в таблице 4.

Примечание 7 – Имеющиеся в продаже калибровочные растворы можно использовать лишь при условии, что точно известна концентрация серы в них, которая должна быть приблизительно равна номинальному значению, приведенному в таблице 4.

Таблица 4 – **Калибровочные растворы, содержащие серу**

Массовая доля серы, %	Массовая доля серы, %	Массовая доля серы, %
0,0000*	0,100	1,0
0,001	0,250	2,0
0,010	0,500	3,0
0,025		4,0
0,050		5,0
0,075		
* Базовый продукт.		

9.2 Для построения калибровочной кривой используют данные, полученные путем тщательного измерения чистой интенсивности испускаемого излучения серы от каждого из калибровочных растворов в соответствии с процедурой, приведенной в разделах 10 и 11.

9.3 Калибровочную кривую строят посредством:

9.3.1 Использования программного обеспечения, поставляемого изготовителем аппаратуры.

9.3.2 Подбора данных к одной из указанных формул:

$$S\ \% = (D + ER)(1 + \alpha S) \quad (1)$$

или

$$S\ \% = aR + bR^2 + c, \quad (2)$$

где S – массовая доля серы, %;

D – значение по калибровочной кривой;

E – угол наклона калибровочной кривой;

R – чистая интенсивность излучения серы;

α – поправочный коэффициент, учитывающий влияние концентрации серы на конечный результат определения;

a, b и c – подобранные постоянные.

Примечание 8 – Коэффициент α в формуле (1) может быть определен эмпирически или теоретически. Поставщики оборудования зачастую предлагают теоретически рассчитанные коэффициенты α.

9.3.3 Внесения скорректированного значения чистой интенсивности, выраженной в количестве импульсов за одну секунду, в зависимости от концентрации серы. Для минимизации нелинейности зависимости данные вносят в нескольких малых диапазонах.

Примечание 9 – Калибровочные кривые являются линейными до массовой доли серы, равной 0,10 %. Для выявления соответствия требованиям испытаний лаборант должен выбрать и другие диапазоны на кривой. Отклонение от линейности может увеличиваться по мере увеличения концентрации серы.

9.4 При использовании устройства для определения поправки на смещение определяют интенсивность излучения образца(ов) устройства в процессе процедуры калибровки. Полученная величина соответствует коэффициенту A формулы (4), приведенной в 11.1.

9.5 Непосредственно после завершения калибровки определяют концентрацию серы в одной или более контрольной калибровочной пробе (7.9). Полученная величина должна находиться в диапазоне значений: известное значение концентрации серы контрольной пробы ± сходимость данного метода испытаний. Если значение определенной концентрации не попадает в установленный диапазон значений, следует предпринять корректирующие действия и повторить калибровку. При проведении калибровки следует также принимать во внимание степень различия состава калибровочных растворов и проб.

10 Проведение испытания

10.1 При использовании устройства для определения поправки на смещение его необходимо проверять ежедневно перед началом испытания и определять скорость счета, используя тот же образец, что и при калибровке. Полученная величина соответствует коэффициенту B формулы (4), приведенной в 11.1.

10.1.1 Для определения коэффициента F′ формулы (5) (раздел 11) необходимо регулярно анализировать образец, не содержащий серу. Для образца, не содержащего серу, например базового продукта, определяют скорость счета в соответствующих пиках серы и фоновых углах.

10.2 Ячейку заполняют пробой в соответствии с инструкцией для конкретного используемого оборудования. Несмотря на то, что излучение серы проникает на малое расстояние внутрь пробы, рассеивание от ячейки и пробы может отличаться. Лаборант должен обеспечить заполнение ячейки пробой чуть выше минимального уровня, выше которого добавление пробы не сможет существенно влиять на скорость счета. Как правило, ячейку заполняют не менее чем на ¾ вместимости. В ячейке с пробой следует предусмотреть небольшое вентиляционное отверстие.

10.3 На пробу воздействуют рентгеновским лучом и ожидают, пока в рентгеновском оптическом световоде установится равновесие.

10.4 Определяют интенсивность излучения серы Kα при 5,373 Å, производя измерения скорости счета при точных угловых параметрах настройки для этой длины волны.

Примечание 10 – В случаях когда это оправдано с практической точки зрения, предлагается производить такое количество отсчетов, которое обеспечит по крайней мере 1,0 %-ный ожидаемый коэффициент вариации (% rsd). В случаях когда чувствительность, или концентрация, или то и другое делают ненужным сбор такого количества импульсов, которое позволит достичь 1,0 %-ного коэффициента вариации, должны быть использованы общепринятые методики, позволяющие достичь большей статистической точности в течение периода времени, отведенного для каждого испытания. Коэффициент вариации рассчитывается следующим образом:

$$\text{коэффициент вариации, \%} = (100\sqrt{N_S + N_b})/(N_S - N_b), \quad (3)$$

где N_S – количество импульсов на линии серы;

N_b – количество импульсов при фоновой длине волны за тот же период времени, что и для сбора N_S импульсов.

10.5 Измеряют фоновую скорость счета при предварительно выбранных, фиксированных угловых параметрах настройки рядом с пиком серы Kα.

Примечание 11 – Пригодность фоновых параметров настройки будет зависеть от используемого анода рентгеновской трубки. При использовании анода из хрома или скандия рекомендуется длина волны 5,190 Å, длина волны 5,437 Å была признана пригодной для анода из родия. Пиковые и фоновые углы 2θ для различных кристаллов приведены в таблице 5.

10.6 Определяют скорректированную скорость счета и вычисляют концентрацию серы в пробе в соответствии с разделом 11.

10.7 Если по результатам измерений, выполненных в соответствии с 10.2 – 10.6, скорость счета находится выше самой высокой точки калибровочной кривой, пробу разбавляют базовым продуктом, используемым для приготовления калибровочных растворов, до тех пор, пока скорость счета излучения серы не будет находиться в пределах калибровочной кривой, и повторяют процедуру, описанную в 10.3 – 10.6.

10.8 Если известно, что в испытуемом продукте высокое содержание серы, или предполагается, что концентрации мешающих веществ в ней выше, приведенных в таблице 3, пробу разбавляют по массе с помощью базового продукта до концентраций, приведенных в таблице 5.

Примечание 12 – Концентрации веществ в таблице 3 определены как произведение суммарного коэффициента поглощения массы на массовую долю каждого присутствующего элемента. Данное вычисление было выполнено для разбавленных представительных проб, содержащих приблизительно 3 % посторонних веществ и 0,5 % серы.

Таблица 5 – **Углы 2θ для различных кристаллов**

Кристалл	2d (Å)	S Kα (5,373 Å)	Фон	
			(5,190 Å)	(5,437 Å)
NaCl (200)	5,6406	144,56	133,89	149,12
EDDT (020)	8,806	75,18	72,21	76,24
ADP (101)	10,640	60,65	58,39	61,46
Пентаэритритол (002)	8,742	75,85	72,84	76,92
Кварц (101)	6,5872	106,93	101,81	106,97
Ge (111)	6,532	110,68	105,23	112,68
Графит (002)	6,706	106,45	101,38	106,29
Графит (002) (PG)	6,74	105,72	100,71	107,55

10.8.1 Замеренные значения рентгеновского излучения учитываются, если произведение суммарного коэффициента поглощения массы на массовые доли компонентов пробы не превышает более чем на 4 – 5 % произведения суммарного коэффициента поглощения массы на массовые доли компонентов калибровочных растворов. Помехи от поглощения являются дополнительными и могут быть только уменьшены разбавлением, но полностью не устранены. Поэтому значения таблицы 3 должны использоваться только в качестве справочных по допустимым концентрациям, которые не создают значительной погрешности, но не рассматриваются как абсолютные значения.

Примечание 13 – Эффект от помех базового продукта также может быть скорректирован эмпирически или теоретически. За исключением бензоспирта эти корректировки не находятся в пределах области применения настоящего метода испытаний.

Примечание 14 – Концентрации этанола и метанола были рассчитаны теоретически для смеси углеводородов и ди-н-бутилсульфида, к которой добавлялся этанол (или метанол) до того момента, пока произведение суммарного коэффициента поглощения массы на массовые доли компонентов не увеличилось на 5 %. Другими словами, было рассчитано то количество этанола (или метанола), которое приводит к отрицательной 5 %-ной погрешности при измерении содержания серы. Эти сведения включены в таблицу 3 для информирования о характере возникающей погрешности тех, кто планирует использовать настоящий метод испытаний для определения серы в бензоспирте (или топливах М-85 и М-100).

10.8.2 Пробу тщательно перемешивают для обеспечения ее однородности и переносят в прибор для выполнения измерений.

10.8.3 Определяют содержание серы в пробе способом, приведенным в 10.2 – 10.6, и вычисляют содержание серы в ней в соответствии с разделом 11.

11 Расчеты

11.1 При использовании устройства для определения поправки на смещение, приведенного в 7.3, ежедневно вычисляют поправочный коэффициент для учета изменений чувствительности прибора по формуле

$$F = A/B, \quad (4)$$

где A – скорость счета устройства для определения поправки на смещение, определенная при калибровке (9.4);

B – скорость счета устройства для определения поправки на смещение, определенная в день испытания (10.1).

Примечание 15 – Введение этого коэффициента в формулу (5) может быть необязательным или нежелательным для некоторых видов аппаратуры. В этом случае F принимается, равным единице. Пользователю рекомендуется строить диаграммы для коэффициента F и разработать критерии его применения, основанные на стабильности аппаратуры и стандартных принципах SQC.

11.2 Определяют скорректированную чистую скорость счета следующим образом:

$$R = [(C_K/S_1) - (C_BF'/S_2)]F, \quad (5)$$

где C_K – общее количество импульсов, полученных при 5,373 Å;

C_B – общее количество импульсов, полученных в фоновой зоне, выбранной по 10.5;

S_1 и S_2 – время, необходимое для сбора С импульсов/с;

R – скорректированная чистая скорость счета;

F′ – (импульсы/с при 5,373 Å)/(импульсы/с в фоновой зоне, выбранной по 10.5 для образца, не содержащего серу).

11.2.1 Использование коэффициента F в формуле (5) необязательно (примечание 15).

11.2.2 Введение коэффициента F' в формулу (5) также необязательно. В основном введение коэффициента необходимо для многоканальных спектрометров, которые используют различные спектрометрические каналы для измерения пиковых и фоновых интенсивностей.

Примечание 16 – Построение диаграммы для коэффициента F′, даже если он не используется в формуле (5), позволит пользователю быть готовым к изменениям в работе оборудования, вызванным загрязнением таких элементов системы, как кристаллы, коллиматоры и фиксированные окна.

11.3 Содержание серы в пробе определяют, используя значение скорректированной чистой скорости счета, определенной по формуле (5), калибровочной кривой, построенной согласно разделу 9. Поставщик оборудования обычно предоставляет соответствующее программное обеспечение или необходимые расчеты.

11.4 Концентрацию серы в пробах, которые были разбавлены, вычисляют по формуле

$$\text{массовая доля S, \%} = S_b \times [(W_s + W_o)/W_s], \quad (6)$$

где S_b – массовая доля серы в разбавленной смеси, %;

W_s – масса исходной пробы, г;

W_o – масса разбавителя, г.

Поставщик оборудования может предоставить программное обеспечение для выполнения данного вычисления с учетом введенных заданных масс.

12 Выражение результатов

12.1 Для проб, испытанных без разбавления, записывают результат, рассчитанный в соответствии с 11.3. Для проб, которые разбавлялись, записывают результат, рассчитанный в соответствии с 11.4. Результат записывают как общее содержание серы в проценте по массе с округлением до трех значащих цифр для концентраций выше 0,0100 %, до двух значащих цифр для концентраций от 0,0010 до 0,0099 % и до одной значащей цифры для концентраций ниже 0,0010 %. Уточненная информация о правилах округления значащих цифр изложена в ASTM E 29. Указывают, что результаты были получены по методу настоящего стандарта.

12.2 При испытании топлив М-85 или М-100 с использованием калибровочных растворов, приготовленных на основе белого масла, результат, полученный в 11.3, рассчитывают следующим образом (примечание 14):

$$\text{массовая доля S (в М-85), \%} = \text{массовая доля S, \%}/0{,}59; \quad (7)$$

$$\text{массовая доля S (в М-100), \%} = \text{массовая доля S, \%}/0{,}55. \quad (8)$$

Такая корректировка не потребуется, если калибровочные растворы приготовлены на той же основе, как и пробы, которые приведены в 5.2.

Примечание 17 – Одна лаборатория сравнила чувствительность при определении серы для топлив М-85, М-100 и керосинов теоретическим расчетом[1]. Эта лаборатория и еще одна получили согласованность результатов теоретических расчетов и измерений при использовании поправочных коэффициентов.

[1] XRF-11, Программное обеспечение Criss, Largo, MD.

13 Контроль качества

13.1 Каждой лаборатории рекомендуется разработать программу, которая могла бы гарантировать, что система измерений, приведенная в данном методе испытаний, находится под статистическим контролем. Одной частью такой программы могло бы быть регулярное использование и графическое изображение[1] качества образцов контрольных проб (7.10). Желательно, чтобы использовался по крайней мере один тип проб для контроля качества, являющийся типичным представителем испытываемых продуктов.

14 Точность и отклонение метода

14.1 Точность метода испытаний была определена статистическим анализом результатов, полученных в трех отдельных межлабораторных исследованиях. Первое межлабораторное исследование (случай I)[2] проводилось для дистиллятов, керосинов, остаточных топлив и сырой нефти. Второе межлабораторное исследование (случай II)[2] проводилось на группе, включающей 21 марку бензинов. Топлива М-85 и М-100 не были включены в эту группу. Третье межлабораторное исследование (случай III)[3] охватило 16 образцов, каждый из которых представлял собой бензин с низким содержанием серы и дизельное топливо, проанализированные в 28 лабораториях. Практический предел количественного определения (PLOQ) серы, равный 20 мкг/г, был установлен для различных типов бензина. Точность метода для дизельного топлива рассчитать было невозможно, поскольку PLOQ серы, равный 14 мкг/г, был выше средних значений, определенных для большинства испытанных проб. Диапазоны значений концентраций серы для представленных групп продуктов вместе с показателями точности приведены в 14.1.1 и 14.1.2.

Примечание 18 – Диапазон значений концентрации серы в бензине, включенном в межлабораторные исследования (случай III), попадает в расширенный диапазон концентрации серы для бензина, определенный в межлабораторном исследовании (случай II). Для бензинов, массовая доля серы в которых находится между 0,0024 и 0,0080 %, рекомендуется применять значения точности случая III.

14.1.1 Сходимость

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

Случай	Диапазон, % массы	Сходимость
I	0,006 – 5,3	$0,02651\ X^{0,9}$
II	0,0003 – 0,093	$0,00736\ (X + 0,0002)^{0,4}$
III	0,0024 – 0,0080	$0,02438\ (X + 0,012469)$,

где X – массовая доля серы, %.

14.1.2 Воспроизводимость

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами испытаний, полученными различными операторами, работающими в различных лабораториях с идентичным испытуемым продуктом в течение продолжительного периода времени, при правильном выполнении метода испытаний, только в одном случае из двадцати может превышать значения:

Случай	Диапазон, % массы	Сходимость
I	0,006 – 5,3	$0,0913\ X^{0,9}$
II	0,0003 – 0,093	$0,0105\ (X + 0,0002)^{0,4}$
III	0,0024 – 0,0080	$0,04795\ (X + 0,012469)$,

где X – массовая доля серы, %.

---

[1] ASTM MNL 7, Руководство по представлению данных и анализу контрольной карты, раздел 3, Персональная контрольная карта.

[2] Дополнительные подтверждающие данные имеются в офисе ACTM. Запрос RR:D02-1428.

[3] Дополнительные подтверждающие данные имеются в офисе ACTM. Запрос RR:D02-1547.

14.2 Отклонение метода – одна лаборатория исследовала (случай I) восемь стандартных образцов NIST. Установленное значение концентрации серы, межлабораторное усредненное значение (RR), определенное отношение масс атомов C/H, абсолютное отклонение и относительное отклонение метода приведены в таблице 1. В таблице 2 сравниваются значения концентрации серы в стандартных образцах NIST с концентрациями серы, скорректированными с учетом отношения масс атомов *C/H*. При этом предполагалось, что белое масло имеет отношение масс атомов C/H = 5,698 ($C_{22}H_{46}$).

14.2.1 Зависимость относительной чувствительности метода определения серы как функции отношения масс C/H представлена на рисунке 1.

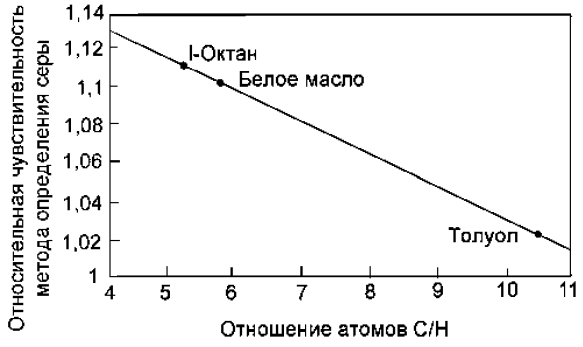

Рисунок 1 – **Относительная чувствительность метода определения серы**

14.2.2 При испытании трех стандартных образцов NIST не установлено значительного расхождения между результатами, полученными в данном межлабораторном исследовании (случай III), и сертифицированными значениями концентрации серы стандартных образцов, хотя все три образца имели средние значения < PLOQ, определенного для каждого типа образца. Анализировали следующие стандартные образцы бензинов: SRM 2298 (4,7 мкг/г S), SRM 2299 (13,6 мкг/г S). Из стандартных образцов дизельного топлива был проанализирован SRM 2723 (10 мкг/г S).

Приложение А
(справочное)

Сведения о соответствии стандарта, на который дана ссылка, государственному стандарту, принятому в качестве идентичного государственного стандарта

Обозначение и наименование стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование государственного стандарта
АСТМ Д 4294-1998 Стандартный метод определения содержания серы в нефтепродуктах энергодисперсионным рентгеноспектральным флуоресцентным методом	IDT	СТБ 1420-2003 Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии

Ответственный за выпуск И.А.Воробей

Сдано в набор 16.06.2004. Подписано в печать 04.08.2004. Формат бумаги 60×84/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Ариал. Печать ризографическая. Усл. печ. л. 1,03. Уч.- изд. л. 0,95 Тираж экз. Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение
НП РУП «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации (БелГИСС)»
Лицензия № 02330/0133084 от 30.04.2004.
220113, г. Минск, ул. Мележа, 3.

gost.e-ecolog.ru