ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

**СТБ 2141-2010**
**(ISO 20847:2004)**

Нефтепродукты

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В АВТОМОБИЛЬНЫХ ТОПЛИВАХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ДИСПЕРСИЕЙ ПО ЭНЕРГИИ

Нафтапрадукты

# ВЫЗНАЧЭННЕ ЗМЯШЧЭННЯ СЕРЫ Ў АЎТАМАБІЛЬНЫХ ПАЛІВАХ МЕТАДАМ РЭНТГЕНАФЛУАРЭСЦЭНТНАЙ СПЕКТРАМЕТРЫІ З ДЫСПЕРСІЯЙ ПА ЭНЕРГІІ

**(ISO 20847:2004, MOD)**

**Издание официальное**

БЗ 9-2010

**Госстандарт**
**Минск**

gost.e-ecolog.ru

УДК 665.733.033.52(083.74)(476) МКС **75.080**; 75.160.30 КП 03 IDT

**Ключевые слова:** нефтепродукты, топлива автомобильные, метод определения, содержание серы, рентгенофлуоресцентная спектрометрия с дисперсией по энергии

## Предисловие

Цели, основные принципы, положения по государственному регулированию и управлению в области технического нормирования и стандартизации установлены Законом Республики Беларусь «О техническом нормировании и стандартизации».

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

ВНЕСЕН Госстандартом Республики Беларусь

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 18 ноября 2010 г. № 71

3 Настоящий стандарт модифицирован по отношению к международному стандарту ISO 20847:2004 Petroleum products – Determination of sulfur content of automotive fuels – Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (Нефтепродукты. Определение содержания серы в топливе для двигателей внутреннего сгорания. Рентгеновская флуоресцентная спектрометрия на основе энергетической дисперсии) путем внесения технических отклонений, обусловленных потребностями экономики Республики Беларусь.

Международный стандарт разработан техническим комитетом ISO/TC 28 «Нефтепродукты и смазочные материалы».

Перевод с английского языка (en).

Официальные экземпляры международного стандарта, на основе которого подготовлен настоящий государственный стандарт, и международных стандартов, на которые даны ссылки, имеются в Национальном фонде ТНПА.

В стандарт внесено редакционное изменение: наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования международного стандарта с целью применения обобщающего понятия в наименовании стандарта в соответствии с ТКП 1.5-2004 (04100).

Для обеспечения возможности применения настоящего стандарта при подтверждении соответствия автомобильных топлив требованиям технического регламента ТР 2008/011/BY «Автомобильный бензин и дизельное топливо. Безопасность» настоящий стандарт дополнен национальным приложением С, а также дополнительными требованиями, приведенными в разделе 1 и подразделе 9.1, содержащими указания по определению содержания серы в диапазоне значений от 7 до 30 мг/кг и выделенными курсивом.

Сведения о соответствии государственного стандарта ссылочному международному стандарту приведены в дополнительном приложении Д.А.

Степень соответствия – модифицированная (MOD)

4 Настоящий государственный стандарт взаимосвязан с техническим регламентом ТР 2008/011/BY «Автомобильный бензин и дизельное топливо. Безопасность» и обеспечивает реализацию его технических требований

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

© Госстандарт, 2011

Настоящий стандарт не может быть воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта Республики Беларусь

Издан на русском языке

## Содержание

Введение ..... IV
1 Область применения ..... 1
2 Нормативные ссылки ..... 1
3 Сущность метода ..... 2
4 Реактивы и материалы ..... 2
5 Аппаратура ..... 2
6 Отбор и подготовка проб ..... 3
7 Подготовка аппаратуры ..... 3
8 Калибровка ..... 4
9 Проведение испытания ..... 6
10 Обработка результатов ..... 6
11 Представление результатов ..... 6
12 Точность ..... 6
13 Протокол испытаний ..... 7
Приложение А (справочное) Мешающие влияния ..... 8
Приложение В (рекомендуемое) Указания по определению низкого содержания серы (менее 100 мг/кг) ..... 10
Приложение С (рекомендуемое) Определение содержания серы в диапазоне значений от 7 до 30 мг/кг ..... 11
Библиография ..... 13
Приложение Д.А (справочное) Сведения о соответствии государственного стандарта ссылочному международному стандарту ..... 14

## Введение

Метод настоящего стандарта позволяет определять содержание серы при ее концентрации ниже диапазона значений [от 0,01 % (*m/m*) до 5,00 % (*m/m*)], охватываемого областью распространения международного стандарта ISO 8754 [3]. В результате конкретизации требований к типу прибора обеспечивается лучшее отношение сигнала к фону для K-излучения серы, в результате использования калибровочных растворов с подобранной матрицей или других способов корректировки влияния матрицы (описанных ниже) улучшается правильность и точность результатов испытания проб с различными массовым соотношением C : H и содержанием кислорода. Знание общего состава анализируемой пробы обеспечивает достижение наиболее точных результатов испытания.

В тех случаях, когда подбор матрицы не используется и известно или может быть определено массовое соотношение C : H испытуемой пробы, точность определения может быть улучшена при использовании приведенной в А.2.2 формулы для корректировки результатов с учетом массового соотношения C : H калибровочных растворов, т. е. массового соотношения разбавителя (4.1).

В некоторых приборах предусмотрена возможность независимого измерения рассеянного излучения рентгеновской трубки. Информация об использовании значений данного рассеянного излучения для компенсации матричных эффектов испытуемой пробы приведена в А.2.3.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

# Нефтепродукты
# ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В АВТОМОБИЛЬНЫХ ТОПЛИВАХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ДИСПЕРСИЕЙ ПО ЭНЕРГИИ

# Нафтапрадукты
# ВЫЗНАЧЭННЕ ЗМЯШЧЭННЯ СЕРЫ Ў АЎТАМАБІЛЬНЫХ ПАЛІВАХ МЕТАДАМ РЭНТГЕНАФЛУАРЭСЦЭНТНАЙ СПЕКТРАМЕТРЫІ З ДЫСПЕРСІЯЙ ПА ЭНЕРГІІ

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

**Дата введения 2011-07-01**

**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 рентгенофлуоресцентной спектрометрии с дисперсией по энергии для определения содержания серы в автомобильных бензинах [включая бензины с содержанием кислорода до 2,7 % (*m/m*)] и дизельном топливе [включая дизельное топливо с содержанием метиловых эфиров жирных кислот (FAME) до 5 % (*V/V*)] в диапазоне значений от 30 до 500 мг/кг. Данный метод может применяться для испытания других продуктов и определения иных значений содержания серы *. Однако точность метода настоящего стандарта по отношению к продуктам, не являющимся автомобильными топливами, и результатам определения, лежащим за пределами указанного диапазона значений, не определена. Из-за перекрывания спектров настоящий стандарт не применим для испытания этилированных автомобильных бензинов, неэтилированных автомобильных бензинов с содержанием калия от 8 до 20 мг/кг, а также других продуктов или сырья с содержанием свинца, кремния, фосфора, кальция, калия или галоидов, превышающим одну десятую измеренного значения концентрации серы.

Примечание – В настоящем стандарте единицы измерения % (*m/m*) и % (*V/V*) применяют для обозначения массовой и объемной доли соответственно.

## 2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные документы. Для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного документа (включая все его изменения).

ISO 3170:2004 Нефтепродукты жидкие. Ручной отбор проб

ISO 3171:1988 Нефтепродукты жидкие. Автоматический отбор проб из трубопроводов

---

* *В дополнительном национальном приложении С настоящего стандарта приведены указания по определению содержания серы в диапазоне значений от 7 до 30 мг/кг.*

Издание официальное

## 3 Сущность метода

Испытуемую порцию пробы в кювете с окном, прозрачным для рентгеновских лучей, помещают в пучок возбуждающего излучения рентгеновской трубки. Измеряют интенсивность характеристического рентгеновского К-излучения серы и сравнивают число накопленных импульсов (отсчетов) с калибровочной кривой, построенной с использованием стандартных образцов серы, охватывающих исследуемый диапазон концентраций серы.

Примечание – Возбуждающее излучение может быть как прямым, так и направленным через вторичную мишень.

## 4 Реактивы и материалы

### 4.1 Разбавитель

**4.1.1** Разбавителем является белое масло [светлое парафиновое (вазелиновое) масло] высокой степени чистоты с содержанием серы не более 1 мг/кг. Однако при испытании продуктов с одним типом матрицы (например, автомобильного бензина) точность результатов определения можно повысить, используя разбавитель с подобранной матрицей. Указанный разбавитель должен приблизительно соответствовать анализируемому продукту по содержанию ароматических соединений и кислорода и состоять из компонентов высокой степени чистоты с содержанием серы менее 1 мг/кг.

Примечание – Подходящими компонентами для приготовления разбавителя с подобранной матрицей являются гептан, 2,2,4-триметилпентан, толуол, ксилол, этанол, метил-трет-бутиловый эфир (MTBE), этил-трет-бутиловый эфир (ETBE), трет-амил-метиловый эфир (TAME) и метиловые эфиры жирных кислот (FAME).

**4.1.2** Для испытания дизельного топлива с содержанием FAME более 5 % (*V/V*) в качестве разбавителя с подобранной матрицей следует использовать белое масло, содержащее FAME.

### 4.2 Соединения серы

#### 4.2.1 Общие положения

Для приготовления первичных стандартных растворов должны использоваться соединения серы с известным содержанием серы. В 4.2.2 – 4.2.5 приведены соответствующие соединения серы и указано номинальное содержание серы в этих соединениях. Если степень чистоты данных соединений менее 99 % (*m/m*), то их допускается использовать только в том случае, если известны концентрации и тип всех примесей, или следует использовать сертифицированные стандартные образцы.

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

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

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

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

### 4.3 Стандартные образцы

**4.3.1** Для приготовления калибровочных растворов вместо соединений, перечисленных в 4.2, могут использоваться сертифицированные стандартные образцы (CRM) аккредитованных поставщиков с концентрациями серы, охватывающими необходимый диапазон.

### 4.4 Образцы контроля качества

В качестве образцов для текущего контроля качества могут использоваться представительные для анализируемых продуктов образцы, содержание серы которых определено по методу настоящего стандарта и остается стабильным в течение достаточно продолжительного периода времени, или образцы с сертифицированным значением содержания серы, имеющиеся в продаже. Перед использованием указанного образца следует убедиться, что срок его годности не истек.

## 5 Аппаратура

### 5.1 Рентгенофлуоресцентный анализатор с дисперсией по энергии

**5.1.1 Рентгенофлуоресцентный анализатор с дисперсией по энергии**, обладающий возможностью измерения и вычитания фона для получения чистой интенсивности серы.

Прибор должен обеспечивать измерение содержания серы при концентрации 50 мг/кг с погрешностью в результате статистики счета, характеризующейся относительным стандартным отклонением (RSD) не более 3 %.

**5.1.2 Источник рентгеновского возбуждения** со значительным потоком при значениях энергии рентгеновского излучения выше 2,5 кэВ.

**5.1.3 Съемная кювета для пробы**, обеспечивающая помещение пробы высотой не менее 5 мм и оснащенная сменной пленкой, прозрачной для рентгеновский лучей.

Примечание – Прозрачная пленка обычно является полиэфирной или поликарбонатной и имеет толщину от 2 до 6 мкм. Предпочтительным является использование полиэфирной пленки, поскольку пробы с очень высоким содержанием ароматических соединений могут растворить поликарбонатную пленку. В полиэфирной пленке могут присутствовать следовые количества кальция, однако при проведении анализа проб и стандартных образцов с использованием пленки из одного и того же материала любые эффекты усиления или поглощения будут компенсироваться. Для исключения систематической погрешности важно, чтобы анализ проб, стандартных растворов и холостых проб проводился с использованием пленки из одной партии.

**5.1.4 Рентгеновский детектор** с высокой чувствительностью и разрешающей способностью, не превышающей 800 эВ при 2,3 кэВ.

**5.1.5 Устройства для отделения характеристического рентгеновского K-излучения серы от рентгеновских лучей с более высокой энергией** (например, фильтры).

**5.1.6 Электронное устройство для преобразования сигнала и обработки данных**, выполняющее подсчет импульсов и обладающее возможностью измерения не менее двух энергетических зон (для коррекции фонового рентгеновского излучения). Если подбор матриц для пробы и стандартных растворов не проводится, устройство также должно обладать возможностью измерения энергетической зоны, соответствующей рассеянному излучению, и применения результатов данного измерения для компенсации матричных эффектов (см. приложение А). Последнее измерение может выполняться в качестве измерения второй энергетической зоны, указанной выше, и использоваться для вычисления фона.

Примечание – Различия между пробами и стандартными образцами в соотношении «углерод – водород» и значении содержания кислорода может стать причиной возникновения матричных эффектов, что в свою очередь может привести к систематической погрешности результата определения.

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

**5.3 Устройство для перемешивания**, магнитная мешалка с перемешивающим стержнем в политетрафторэтиленовой оболочке.

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

## 6 Отбор и подготовка проб

**6.1** Если не указано иное, пробы отбирают в соответствии с процедурами, приведенными в ISO 3170 или ISO 3171.

**6.2** Пробы, содержащие легкие фракции (например, автомобильный бензин и нафта), следует хранить в холодильнике.

**6.3** Перед отбором испытуемой порции пробу перемешивают, осторожно встряхивая рукой.

**6.4** Перед проведением анализа пробы выдерживают до достижения комнатной температуры.

## 7 Подготовка аппаратуры

### 7.1 Анализатор

**7.1.1** Устанавливают анализатор (5.1) в соответствии с инструкциями изготовителя. Для обеспечения оптимальной стабильности прибор по возможности должен оставаться постоянно включенным.

**7.1.2** Промывают оптическую систему гелием (с чистотой не менее 99 %).

### 7.2 Кюветы для проб

Рекомендуется использовать одноразовые кюветы для проб. Если применяемые кюветы не являются одноразовыми, то перед использованием их тщательно промывают соответствующим растворителем и высушивают. Повторное использование одноразовых кювет не допускается. При проведении каждой проверки или испытания проб следует использовать пленки из материала одной партии (см. примечание к 5.1.3). Обращение с материалом окна следует свести к минимуму.

Примечание – Различие в толщине материала окна из разных партий или наличие даже незначительных отпечатков пальцев может повлиять на результат испытания.

При проведении определений низких содержаний серы (< 100 мг/кг) следует руководствоваться указаниями, приведенными в приложении В.

## 8 Калибровка

### 8.1 Общие положения

В качестве основы для приготовления двух первичных калибровочных растворов используют сертифицированные стандартные образцы (4.3) или первичные стандартные растворы, приготовленные растворением соединений серы (4.2) в разбавителе (4.1).

### 8.2 Приготовление первичных стандартных растворов

**8.2.1** Приготавливают два первичных стандартных раствора с приблизительными значениями содержания серы 5 000 и 1 000 мг/кг.

**8.2.2** В колбе (5.4) взвешивают соответствующее количество разбавителя (4.1) (см. таблицу 1) и добавляют соответствующее количество выбранного соединения серы (4.2) или сертифицированного стандартного образца (4.3), взвешенных с точностью отсчета до 0,1 мг. Содержимое колбы тщательно перемешивают при комнатной температуре с использованием мешалки (5.3).

**Таблица 1 – Состав первичных стандартных растворов, исходя из номинальных значений содержания серы**

| Приблизительное значение содержания серы, мг/кг | Белое масло, г | DBT (4.2.2), г | DBS (4.2.3), г | TNA (4.2.4), г |
|---|---|---|---|---|
| 1 000 | 50,0 | 0,29 | 0,23 | 0,21 |
| 5 000 | 50,0 | 1,48 | 1,17 | 1,07 |

**8.2.3** Рассчитывают содержание серы без учета ее количества в разбавителе $w_S$, мг/кг, с округлением в каждом случае до трех знаков после запятой, используя значения навесок разбавителя и соединения серы по формуле

$$w_S = 10\,000 \times \frac{m_S \cdot w_{Sc}}{m_S + m_w},$$

где $m_S$ – масса соединения серы, г;
$w_{Sc}$ – содержание серы в ее соединении, % (*m/m*);
$m_w$ – масса белого масла, г.

**8.2.4** Первичные стандартные растворы хранят в плотно закрытых стеклянных сосудах в темном прохладном месте, предпочтительно в холодильнике. Перед использованием первичные стандартные растворы проверяют на отсутствие расслоения фаз или обесцвечивания, тщательно встряхивают и дают отстояться для удаления пузырьков воздуха. Все стандартные растворы, для которых было отмечено наличие осадка, разделение фаз или обесцвечивание, бракуют.

### 8.3 Калибровочные растворы

**8.3.1** Приготавливают калибровочные растворы из первичных стандартных растворов (8.2) с использованием выбранного разбавителя (4.1) и рассчитывают точное значение содержания серы в калибровочном растворе по формуле, приведенной в 8.2.3. Для приготовления калибровочных растворов с номинальными значениями содержания серы 700 и 300 мг/кг используют первичный стандартный раствор с содержанием серы 5 000 мг/кг, для приготовления калибровочных стандартных растворов с номинальными значениями содержания серы 500 и 100 мг/кг используют первичный стандартный раствор с содержанием серы 1 000 мг/кг. Используют разбавитель (4.1) в качестве холостой пробы или нулевой точки, а первичный стандартный раствор с содержанием серы 1 000 мг/кг в качестве верхней точки калибровки. Калибровочные растворы с сертифицированным значением содержания серы в заданном разбавителе (например, дизельном топливе) могут применяться для испытания известных аналогичных продуктов. При проведении испытания продуктов с концентрацией серы менее 100 мг/кг для калибровки должны использоваться дополнительные калибровочные растворы с содержанием серы 25 и 50 мг/кг.

**8.3.2** Калибровочные растворы хранят аналогично первичным стандартным растворам (8.2.4).

Примечание – В результате проведения испытаний на стабильность установлено, что калибровочные растворы при хранении в холодильнике стабильны в течение шести месяцев.

**8.4 Проведение калибровки**

**8.4.1** При проведении измерений низких значений содержания серы (< 100 мг/кг) руководствуются указаниями, приведенными в приложении В.

**8.4.2** Проводят калибровку в соответствии с инструкциями изготовителя, следя за тем, чтобы выполнялось измерение как K-линии серы, так и интенсивности фона и полученные результаты использовались для вычисления чистой интенсивности линии серы. При необходимости проведения корректировки, учитывающей влияние матрицы, также должно быть измерено рассеянное излучение (например, от линии рентгеновской трубки) (см. приложение А).

**8.4.3** Подготавливают кювету для пробы (5.1.3), накрывая ее основание пленочным окном, и заполняют пробой не менее чем на 50 % от вместимости кюветы. При использовании закрытых кювет для предотвращения прогибания пленки при проведении анализа летучих проб в верхней части кюветы должно быть предусмотрено вентиляционное отверстие (отверстие для выпуска газов). Следят за тем, чтобы между окном и жидкостью не было пузырьков воздуха, на пленке отсутствовали складки и окно не было изогнуто.

Примечание – Рассеяние от кюветы и самой пробы может различаться в зависимости от высоты пробы, и, если высота пробы не будет относительно постоянной, поправки, учитывающие влияние матрицы, могут быть неточными.

**8.4.4** Снимают три показания в произвольном порядке для каждого калибровочного раствора, используя для получения каждого показания свежую аликвоту раствора и новую кювету. Устанавливают периоды счета для пика K-линии серы и измерения фона (а также рассеянного излучения при его использовании) с продолжительностью, достаточной для получения суммарной погрешности при содержании серы 50 мг/кг не хуже относительного стандартного отклонения 3 % [т. е. отклонение от результата определения при содержании серы 50 мг/кг не должно превышать 3 мг/кг (при доверительной вероятности 95 %)]. Проводят измерение для разбавителя в качестве холостого опыта.

Примечание – Для выполнения указанных требований при низких значениях содержания серы необходимо добиться получения адекватного числа импульсов с улучшенной по отношению к числу просуммированных импульсов (отсчетов) воспроизводимостью. При очень низких значениях содержания серы указанный период счета зависит от приборной скорости счета и скорости счета фона (оцениваемой по пробе с содержанием серы менее 1 мг/кг). Если техническая документация изготовителя не содержит рекомендуемых конкретных значений периодов счета, пользователю необходимо обратиться к изготовителю прибора для получения соответствующих формул для оценки требуемых значений периодов счета для каждого уровня содержания серы.

**8.4.5** Используя калибровочные растворы, строят калибровочную кривую. Проверяют кривую не менее чем в трех точках, используя сертифицированные стандартные образцы или лабораторные вторичные стандартные рабочие образцы с соответствующим типом растворителя и соответствующими значениями содержания серы, установленными в результате определения с использованием другого прибора или обладающими прямой прослеживаемостью к первичным стандартным образцам. Результаты данной проверки должны соответствовать контрольным значениям в пределах, допускаемых для каждого стандартного образца отклонений. Если результаты проверки (после повторных испытаний) выходят за границы предельных значений, повторяют процедуру первоначальной калибровки (см. 8.4.4).

Пределы допускаемых отклонений устанавливают с использованием лабораторных карт статистического контроля, однако начальные значения должны быть установлены до накопления экспериментальных данных. Предельные значения повторяемости или 0,7-кратные значения воспроизводимости являются приемлемыми в качестве исходных данных (точек).

**8.4.6** Выбирают, исходя из графика первичной калибровки, установочные стандартные образцы и используют их для периодического контроля графика с целью компенсации изменения стабильности и чувствительности прибора. График регулярно проверяют, используя калибровочные растворы. Если при проведении определений с использованием калибровочных растворов получены результаты определения содержания серы, отличающиеся от значений на величину, превышающую предельные значения повторяемости метода испытания, стандартизируют (приготавливают новые установочные образцы) или проводят калибровку прибора заново. Если прибор не соответствует минимальным требованиям к точности, приведенным в 8.4.4, или результаты испытания установочных стандартных образцов являются неприемлемыми даже после проведения повторной перекалибровки, следует обратиться к изготовителю прибора. Если результаты проверки соответствуют контрольным значениям в пределах допускаемых отклонений, проведение перекалибровки не требуется. Если данное условие не выполняется, проводят калибровку в соответствии с процедурой, приведенной в 8.4.4.

Примечание 1 – В качестве установочных стандартных образцов могут использоваться калибровочные растворы (8.3), но наиболее распространенными являются вторичные стандартные рабочие образцы, например масла, или установочные образцы, поставляемые изготовителем.

Примечание 2 – Дрейф показаний прибора может зависеть от температуры.
Примечание 3 – Проверку первичной калибровки обычно проводят ежедневно или перед каждым применением, если прибор используется не так часто.

## 9 Проведение испытания

**9.1** При проведении измерений низких значений содержания серы (< 100 мг/кг) руководствуются указаниями, приведенными в приложении В. *Измерение содержания серы в диапазоне значений от 7 до 30 мг/кг проводят в соответствии с приложением С.*

**9.2** Подготавливают и заполняют кювету для пробы испытуемой порцией в соответствии с 8.4.3, принимая аналогичные меры предосторожности (соблюдая аналогичные указания) в отношении количества испытуемой порции пробы, вентилирования и целостности пленки.

**9.3** Выполняют измерение К-линии серы и фона (а также пика рассеянного излучения, при его использовании), используя такое же значение периода счета, которое применялось при калибровке. Повторяют измерение с использованием свежей порции пробы в новой кювете и рассчитывают среднее значение чистого числа счета.

Примечание – Современные приборы могут выполнять данное вычисление автоматически.

**9.4** После проведения испытания от пяти до десяти проб с неизвестным содержанием серы проводят испытание соответствующего образца контроля качества (4.4). Каждый день проводят испытание холостой пробы. Если результаты испытаний указанных образца контроля качества или холостой пробы выходят за границы предельных значений (см. 8.4.5), проводят перекалибровку прибора.

## 10 Обработка результатов

Определяют содержание серы в пробе по калибровочной кривой, используя среднее значение чисел счета, полученных для каждой испытанной порции, или путем прямого считывания с приборов, оснащенных средствами вычисления.

## 11 Представление результатов

Результат определения содержания серы записывают с точностью до 1 мг/кг.

## 12 Точность

### 12.1 Общие положения

Показатели точности для диапазона значений от 30 до 500 мг/кг, приведенные в 12.2 и 12.3, получены в соответствии с ISO 4259 [1], [2] в результате статистической обработки результатов межлабораторного испытания восьми проб автомобильных бензинов и семи проб дизельного топлива.

### 12.2 Повторяемость *r*

Расхождение между двумя результатами испытания, полученными одним и тем же оператором при работе на одном и том же оборудовании при одинаковых условиях испытания на идентичном испытуемом продукте при нормальном и правильном выполнении метода, только в одном случае из двадцати может превысить значения, приведенные ниже.

Для автомобильных бензинов $r = 0{,}0312\,X + 9$.
Для дизельных топлив $r = 0{,}0188\,X + 8$,
где $X$ – среднеарифметическое сравниваемых результатов, мг/кг.

### 12.3 Воспроизводимость *R*

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами испытаний, полученными разными операторами в разных лабораториях на идентичном испытуемом продукте при нормальном и правильном выполнении метода только в одном случае из двадцати может превысить значения, приведенные ниже.

Для автомобильных бензинов $R = 0{,}1116\,X + 11$.
Для дизельных топлив $R = 0{,}0169\,X + 12$,
где $X$ – среднеарифметическое сравниваемых результатов, мг/кг.

## 13 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать по меньшей мере следующую информацию:
a) ссылку на настоящий стандарт;
b) тип и полную идентификацию испытуемого продукта;
c) результат испытания (см. раздел 11);
d) любое отклонение, по соглашению или иное, от установленного метода;
e) дату испытания.

## Приложение А
(справочное)

## Мешающие влияния

### А.1 Спектральные помехи

**А.1.1** Спектральные помехи возникают, если присутствующие в испытуемой порции пробы элементы излучают рентгеновское излучение, которое детектор из-за перекрывания спектральных пиков не может отличить от характеристического K-излучения серы. Указанные помехи обычно вызывают мешающие элементы, содержащиеся в количестве, превышающем одну десятую определяемого значения содержания серы или приблизительное значение 100 мг/кг, при использовании приборов с пропорциональным детектором, наполненным газом. Мешающими элементами являются: свинец, кремний, фосфор, кальций, калий и галоиды. Продукты, содержащие указанные элементы, исключены из области распространения настоящего стандарта.

### А.2 Влияние матрицы

#### А.2.1 Общие положения

Матричные эффекты связаны с различиями в концентрациях элементов в испытуемой пробе. Данные различия оказывают непосредственное влияние на рентгеновское поглощение, что приводит к изменению измеряемой интенсивности K-излучения серы. Различия в содержании кислорода и массовом соотношении C : H испытуемых нефтепродуктов вызывают значительные изменения измеряемых значений и поэтому, если подбор матриц не проводится, учет и компенсация влияния матрицы являются особенно важными.

#### А.2.2 Выбор разбавителя

**А.2.2.1** Разбавителем (4.1), используемым для приготовления калибровочных растворов из соединений серы, является высокопарафинистое светлое масло, в то время как испытуемая порция пробы может содержать различные количества ароматических соединений, ненасыщенных углеводородов, а также кислородсодержащих соединений. Если данные различия не учитывать, то различие в одном лишь массовом соотношении C : H испытуемого нефтепродукта может привести к ошибочным результатам, заниженным вплоть до 5 % (относительных), а значительные концентрации оксигенатов еще больше увеличат погрешность.

**А.2.2.2** Влияние матрицы можно компенсировать путем подбора разбавителя для приготовления калибровочных растворов, имеющего состав, близкий к составу анализируемых проб. При наличии неполной информации по составу пробы, например при наличии информации о содержании ароматических соединений в автомобильных бензинах, допускается использовать смоделированные разбавители, смешанные для получения приблизительно аналогичного содержания ароматических соединений. Если известно о наличии в пробе оксигенатов, для получения наиболее точных результатов важно осуществлять подбор матрицы калибровочных растворов с близким содержанием оксигенатов.

**А.2.2.3** Если кислородсодержащие соединения отсутствуют, массовое соотношение C : H пробы известно или может быть рассчитано и для приготовления калибровочных растворов использовался разбавитель (4.1) (массовое соотношение C : H = 5,698), то для определения содержания серы, скорректированного на влияние матрицы, может применяться следующая теоретическая поправка, основанная на фундаментальных параметрах:

$$w_{Sx} = \frac{w_{Su}}{1{,}076 - 0{,}0139 \cdot C},$$

где $w_{Sx}$ – скорректированное содержание серы;
$w_{Su}$ – содержание серы, установленное по калибровочной кривой;
$C$ – массовое соотношение C : H.

**А.2.2.4** При проведении испытаний проб с неизвестным содержанием серы в различных лабораториях для обеспечения возможности наиболее точного сопоставления полученных результатов важно, чтобы для построения калибровочной кривой в различных лабораториях использовался один и тот же разбавитель или разбавители со сходными составами. В тех случаях, когда не было достигнуто соглашение, информация об используемом разбавителе должна быть указана в протоколе испытания. Разбавителем, используемым по умолчанию, является разбавитель, указанный в 4.1.

### А.2.3 Коррекция влияния матрицы с использованием рассеянного излучения трубки

В большинстве современных приборов предусмотрена возможность коррекции влияния матрицы путем выделения из измеренной интенсивности излучения серы некоторой доли рентгеновского излучения, рассеянного пробой (например, характеристической линии трубки или тормозного излучения). Указанный способ может быть эффективным для коррекции, учитывающей различия в матрицах испытуемой пробы и калибровочных растворов, однако, если период счета не будет определен надлежащих образом, это может привести к снижению в некоторой степени точности измерения (см. 5.1). Поправки, предусмотренные изготовителем, могут применяться не во всех случаях, и каждый пользователь несет ответственность за разработку матричных коррекций, которые будут точными при их применении в конкретной ситуации (т. е. будут охватывать весь диапазон продуктов, которые могут анализироваться при проведении повседневных испытаний). Рекомендуется регулярно проверять коррекции с использованием соответствующих сертифицированных стандартных образцов.

## Приложение В
(рекомендуемое)

## Указания по определению низкого содержания серы (менее 100 мг/кг)

### В.1 Подготовка пробы

**В.1.1** Подготавливают пробы и кюветы в чистой, не содержащей пыли среде вдали от прибора и всех проб или стандартных растворов с высокой концентрацией серы. Также следят за тем, чтобы неиспользуемые кюветы и пленка хранились в чистой, не содержащей пыли среде (например, в запечатанном полиэтиленовом пакете).

**В.1.2** Повторное использование одноразовых кювет не допускается.

**В.1.3** При установке кювет следует избегать касания пальцами той части пленки, которая образует окно кюветы. После того как кювета будет установлена, перед проведением измерения следует убедиться в отсутствии на пленке складок и в том, что пленка не соприкасается с любой поверхностью (для крепления кювет используют соответствующие держатели).

**В.1.4** Если прибор оснащен дополнительным окном, данное окно меняют после испытания каждой пробы (соблюдая все указания, приведенные в В.1.3).

**В.1.5** Используют одноразовые пипетки для переноса пробы в кювету (это позволяет избежать потерь и загрязнения внешних поверхностей кюветы).

### В.2 Проведение анализа пробы

**В.2.1** Переносят пробу в кювету непосредственно перед проведением измерения (с целью уменьшения вероятности утечки пробы из кюветы, прогибания окна или испарения пробы).

**В.2.2** При проведении испытания летучих проб (например, автомобильного бензина) для уменьшения улетучивания пробы во время испытания кювету следует закрывать крышкой с вентиляционным отверстием.

**В.2.3** Непосредственно перед установкой кюветы с пробой в прибор и сразу же после завершения измерения проверяют отсутствие точечных утечек и прогибания окна. При наличии любого из указанных отклонений результаты измерения не учитывают и подготавливают новую кювету перед проведением (или повторением) измерения. Непосредственно после завершения измерения также проверяют дополнительное окно и при наличии любых признаков жидкости на окне результаты измерения не учитывают (измерение проводят повторно с использованием новой кюветы и нового дополнительного окна).

### В.3 Проверка калибровки

**В.3.1** Кроме проведения определений с использованием проверочного стандартного раствора с концентрацией серы, близкой к концентрации серы в анализируемых пробах, настоятельно рекомендуется также ежедневно проводить анализ холостой пробы (например, белого масла). Измеренное содержание серы в холостой пробе не должно превышать 3 мг/кг.

**В.3.2** Если измеренное содержание серы в холостой пробе превышает приведенное в В.3.1 значение, проводят повторную калибровку прибора с использованием установочных стандартных образцов (8.4.6) и повторяют испытание холостой пробы (используя свежую порцию пробы и новую кювету). Если результат испытания по-прежнему будет выходить за пределы допускаемого диапазона значений, проводят полную калибровку в соответствии с 8.4.

**В.3.3** Следует отметить, что для получения приемлемой калибровки при низких концентрациях серы может потребоваться изменение весового коэффициента регрессионной зависимости.

## *Приложение С*
*(рекомендуемое)*

## *Определение содержания серы в диапазоне значений от 7 до 30 мг/кг*

### *С.1 Введение*

*Настоящее приложение устанавливает определение содержания серы в автомобильных бензинах [включая бензины с содержанием кислорода до 2,7 % (m/m)] и дизельном топливе [включая дизельное топливо с содержанием метиловых эфиров жирных кислот (FAME) до 5 % (V/V)] методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии с дисперсией по энергии в диапазоне значений от 7 до 30 мг/кг.*

### *С.2 Аппаратура*

***С.2.1*** *Рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный анализатор серы в нефти и нефтепродуктах «Спектроскан S» (исполнение «Спектроскан SL») производства ООО «НПО «Спектрон» (г. Санкт-Петербург, Россия) с диапазоном измерения содержания серы от 0,0007 % (m/m) до 5 % (m/m) (от 7 до 50 000 мг/кг), калиброванный изготовителем в диапазоне значений массовой доли серы от 0 % до 100 %, со следующим пределом допускаемой основной абсолютной погрешности измерения в диапазоне значений от 7 до 30 мг/кг:*

$$\pm(0{,}0003 + 0{,}023c + 32c^2), \qquad (C.1)$$

*где с – массовая доля серы, %.*

***С.2.2*** *Съемные кюветы для пробы с полимерной пленкой, отвечающие требованиям раздела 5, а также требованиям изготовителя анализатора, приведенным в руководстве по его эксплуатации.*

### *С.4 Отбор и подготовка проб*

*Отбор и подготовку проб проводят в соответствии с разделом 6.*

### *С.5 Подготовка аппаратуры*

*Подготовку аппаратуры осуществляют в соответствии с разделом 7 или согласно указаниям изготовителя анализатора.*

### *С.6 Проверка и корректировка калибровки аппаратуры*

*Проверку калибровочной характеристики анализатора, установленной изготовителем, и ее корректировку проводят с использованием образцов контроля качества (стандартных образцов) в соответствии с указаниями, приведенными в руководстве по эксплуатации анализатора.*

### *С.7 Проведение испытания*

*Испытание пробы проводят в соответствии с процедурой, установленной в настоящем стандарте, а также указаниями изготовителя, приведенными в руководстве по эксплуатации анализатора.*

### *С.8 Обработка результатов*

*Определяют содержание серы в пробе путем прямого считывания результата определения с дисплея анализатора.*

### *С.9 Представление результатов*

*Результат определения содержания серы записывают с точностью до 1 мг/кг.*

### *С.10 Точность*

***Повторяемость r** – расхождение между двумя результатами испытания, полученными одним и тем же оператором при работе на одном и том же оборудовании при одинаковых условиях испытания на идентичном испытуемом продукте при нормальном и правильном выполнении метода, только в одном случае из двадцати может превысить значения, приведенные ниже*

$$r = 0{,}0004 + 0{,}03C + 14C^2, \qquad (C.2)$$

*где С – среднеарифметическое сравниваемых результатов, % (m/m).*

### *С.11 Протокол испытания*

*Оформляют протокол испытания в соответствии с разделом 13 с дополнительной ссылкой на настоящее приложение.*

## Библиография

[1] ISO 4259:1992 Petroleum products – Determination and application of precision data in relation to methods of test
(Нефтепродукты. Определение и применение показателей точности по отношению к методам испытаний)

[2] ISO 4259:1992 Technical Corrigendum 1:1993 (English only)
[Поправка 1:1993 (только для английской версии стандарта)]

[3] ISO 8754:2003 Petroleum products – Determination of sulfur content – Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry
(Нефтепродукты. Определение содержания серы. Рентгеновская флуоресцентная спектрометрия на основе энергетической дисперсии)

## Приложение Д.А
(справочное)

## Сведения о соответствии государственного стандарта ссылочному международному стандарту

**Таблица Д.А.1 – Сведения о соответствии государственного стандарта ссылочному международному стандарту**

| Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта | Степень соответствия | Обозначение и наименование государственного стандарта |
|---|---|---|
| ISO 3170:2004 Нефтепродукты жидкие. Ручной отбор проб | IDT | СТБ ИСО 3170-2004 Нефтепродукты жидкие. Ручные методы отбора проб (ISO 3170:2004, IDT) |

Ответственный за выпуск *В. Л. Гуревич*

Сдано в набор 16.12.2010. Подписано в печать 19.01.2011. Формат бумаги 60×84/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Arial. Печать ризографическая. Усл. печ. л. 2,79 Уч.- изд. л. 0,97 Тираж 30 экз Заказ 127

Издатель и полиграфическое исполнение:
Научно-производственное республиканское унитарное предприятие
«Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС)
ЛИ № 02330/0552843 от 08.04.2009.
ул. Мележа, 3, комн. 406, 220113, Минск.

gost.e-ecolog.ru