ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

СТБ ИСО 20846-2005

Нефтепродукты жидкие

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В АВТОМОБИЛЬНОМ ТОПЛИВЕ МЕТОДОМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Нафтапрадукты вадкія

ВЫЗНАЧЭННЕ ЗМЯШЧЭННЯ СЕРЫ Ў АЎТАМАБІЛЬНЫМ ПАЛІВЕ МЕТАДАМ УЛЬТРАФІЯЛЕТАВАЙ ФЛУАРЭСЦЭНЦЫІ

(ISO 20846:2004, IDT)

Издание официальное

БЗ 11-2004

Госстандарт
Минск

gost.e-ecolog.ru

УДК 662.75:543.845(083.74) МКС 75.080; 75.160.30 (КГС Б09) IDT

Ключевые слова: нефтепродукты жидкие, топливо автомобильное, сера, содержание, флуоресценция ультрафиолетовая, метод определения

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 20 января 2005 г. № 2

3 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 20846:2004 Petroleum products. Determination of sulfur content of automotive fuels. Ultraviolet fluorescence method (ИСО 20846:2004 Нефтепродукты жидкие. Определение содержания серы в автомобильном топливе методом ультрафиолетовой флуоресценции).

Международный стандарт разработан ИСО/ТК 28 «Нефтепродукты и смазочные материалы»

Перевод с английского языка (en).

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

Сведения о соответствии международных стандартов, на которые даны ссылки, государственным стандартам, принятым в качестве идентичных и модифицированных государственных стандартов, приведены в дополнительном приложении В.

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....1
3 Сущность метода....2
4 Реактивы и материалы....2
5 Оборудование....3
6 Отбор проб....4
7 Подготовка оборудования....4
8 Калибровка аппаратуры и верификация....5
9 Проведение испытания....7
10 Расчеты....7
11 Выражение результатов....8
12 Точность метода....8
13 Протокол испытания....9
Приложение А Библиография....10
Приложение В Сведения о соответствии международных стандартов, на которые даны ссылки, государственным стандартам, принятым в качестве идентичных и модифицированных государственных стандартов....11

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Нефтепродукты жидкие
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В АВТОМОБИЛЬНОМ ТОПЛИВЕ МЕТОДОМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Нафтапрадукты вадкія
ВЫЗНАЧЭННЕ ЗМЯШЧЭННЯ СЕРЫ Ў АЎТАМАБІЛЬНЫМ ПАЛІВЕ МЕТАДАМ УЛЬТРАФІЯЛЕТАВАЙ ФЛУАРЭСЦЭНЦЫІ

Petroleum products.
Determination of sulfur content of automotive fuels.
Ultraviolet fluorescence method

Дата введения 2005-08-01

Предупреждение: Применение настоящего стандарта может потребовать использования опасных материалов, операций и оборудования. Настоящий стандарт не ставит целью рассмотрение всех мер безопасности, связанных с его применением. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за соблюдение техники безопасности, охрану здоровья и определяет ограничения до применения стандарта.

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод ультрафиолетовой флуоресценции для определения содержания серы в автомобильном бензине, включая бензин, содержащий до 2,7 % (m/m) кислорода, и в дизельном топливе, включая топливо, содержащее до 5 % (V/V) метилового эфира жирных кислот (FAME), содержащих серу в диапазоне от 3 до 500 мг/кг. Метод настоящего стандарта может применяться для испытания других продуктов, содержание серы в которых может отличаться. Однако в настоящем стандарте установлены показатели точности метода только для автомобильного топлива. При концентрациях свыше 3500 мг/кг галогены мешают проведению определения по методу настоящего стандарта.

Примечание 1 – Возможно снижение качества некоторых катализаторов, применяемых в процессах очистки и химической переработки нефти и нефтепродуктов, обусловленное незначительным содержанием серосодержащих веществ в исходном сырье.

Примечание 2 – Метод настоящего стандарта может применяться для определения содержания серы в сырье и контроля содержания серы в сточных водах.

Примечание 3 – В настоящем стандарте обозначения «%» (m/m) и «%» (V/V) используются для выражения соответственно массовой и объемной доли вещества.

2 Нормативные ссылки

Нижеследующие ссылочные документы являются обязательными при применении настоящего стандарта. Для датированных ссылок применяются только указанные редакции. Для недатированных ссылок применяется последнее издание ссылочного документа.

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ИСО 1042:1998 Посуда лабораторная стеклянная. Колбы мерные с одной меткой

ИСО 3170:2004 Нефтепродукты жидкие. Ручные методы отбора проб

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

ИСО 3675:1998 Нефть сырая и нефтепродукты. Лабораторное определение плотности. Метод с применением ареометра

ИСО 12185:1996 Нефть сырая и нефтепродукты. Определение плотности. Метод с применением осциллирующей U-образной трубки

Издание официальное

3 Сущность метода

Пробу углеводородного продукта вводят в анализатор с ультрафиолетовым флуоресцентным детектором. Пробу впрыскивают в высокотемпературную камеру сгорания (1000 – 1100 °С), где происходит окисление серы до диоксида серы (SO_2) в среде кислорода. Вода, образуемая при сжигании пробы, удаляется, и газообразные продукты горения пробы подвергаются воздействию ультрафиолетового излучения. SO_2, поглощая энергию ультрафиолетового излучения, преобразуется в возбужденный диоксид серы (SO_2*). Флуоресценция, излучаемая возбужденным SO_2* при возвращении его в исходное состояние, принимается трубкой фотоэлектронного умножителя, и результирующий сигнал показывает содержание серы в пробе.

4 Реактивы и материалы

4.1 Инертный газ, аргон или гелий высокой степени чистоты с содержанием основного вещества не менее 99,998 % (V/V).

4.2 Кислород высокой степени чистоты с содержанием основного вещества не менее 99,75 % (V/V).

Предостережение: Вызывает быстрое возгорание.

4.3 Растворители

4.3.1 Общие требования

Используют растворитель, указанный в 4.3.2 или 4.3.3, или растворитель, аналогичный тому, который присутствует в пробе испытуемого продукта. Необходимо вводить поправку на увеличение содержания серы от растворителя, применяемого при приготовлении стандартных растворов и разбавлении пробы. При применении растворителя, который в качестве примеси не содержит серу, вводить поправку не требуется.

4.3.2 Толуол, реактив.

4.3.3 Изооктан, реактив.

Предостережение: Легковоспламеняющиеся растворители.

4.4 Серосодержащие соединения

4.4.1 Соединения серы с чистотой не менее 99 % (m/m). Такие соединения приведены в 4.4.1.1 – 4.4.1.3. Если чистота соединений меньше 99 % (m/m), все примеси должны быть идентифицированы и определено их содержание.

Примечание – Если содержание серы точно известно, можно ввести поправку на химическую чистоту.

В качестве альтернативы соединениям, указанным в 4.4.1.1 – 4.4.1.3, возможно применение стандартных образцов от аккредитованных поставщиков.

4.4.1.1 Дибензотиофен (DBT) молекулярной массой 184,26 с номинальным содержанием серы 17,399 % (m/m).

4.4.1.2 Дибутилсульфид (DBS) молекулярной массой 146,29 с номинальным содержанием серы 21,915 % (m/m).

4.4.1.3 Тионафтен (бензотиофен) (TNA) молекулярной массой 134,20 с номинальным содержанием серы 23,890 % (m/m).

4.5 Основной серосодержащий раствор

Для приготовления раствора с содержанием серы 1000 мг/л в мерной колбе (5.9) точно взвешивают соответствующее количество серосодержащего соединения (4.4). Навеску полностью растворяют в растворителе (4.3). Рассчитывают содержание серы в растворе с точностью до 1 мг/л. Полученный основной раствор используют для приготовления стандартных растворов. Основной раствор с содержанием серы 1000 мг/кг может быть приготовлен путем растворения точно взвешенного соответствующего количества серосодержащего соединения (4.4) в мерной колбе (5.9) и повторном взвешивании мерной колбы после наполнения ее растворителем (4.3) до отметки. Необходимо принять меры, не допускающие испарения растворителя и/или серосодержащих соединений, для того чтобы избежать ошибок при взвешивании.

Примечание 1 – Соответствующая масса серосодержащего соединения, указанного в 4.4.1.1 – 4.4.1.3, используемого для приготовления раствора в колбе вместимостью 100 мл, равна: 0,5748 г (DBT); 0,4563 г (DBS) или 0,4186 г (TNA).

Примечание 2 – Срок хранения основного раствора не должен превышать трех месяцев при хранении его при низкой температуре (обычно в холодильнике).

4.6 Стандартные растворы для калибровки

Стандартные растворы приготавливают путем разбавления основного серосодержащего раствора (4.5) выбранным растворителем (4.3).

Рассчитывают точное содержание серы в каждом стандартном растворе. Стандартные растворы с известной концентрацией серы в миллиграммах на литр (или в миллиграммах на килограмм) могут быть получены путем разбавления по объему (или по массе) исходного раствора с концентрацией 1000 мг/л. Возможны другие методы приготовления стандартных растворов, но для приведенного выше метода не вводится поправка на плотность раствора.

Новые стандартные растворы следует приготавливать в зависимости от частоты их применения и срока годности. При хранении при низкой температуре (обычно в холодильнике) стандартные растворы с концентрацией серы более чем 30 мг/кг (или мг/л) имеют срок годности не менее одного месяца. При концентрации серы менее 30 мг/кг срок годности должен быть сокращен.

4.7 Образцы для контроля качества

В качестве образцов для контроля качества могут использоваться образцы веществ с известным содержанием серы, определяемым по настоящему методу в течение соответствующего периода времени. Также могут использоваться стандартные образцы с установленным содержанием серы, имеющиеся в продаже. Перед использованием проверяют срок годности образцов.

4.8 Стекловата

Необходимо соблюдать рекомендации изготовителя.

5 Оборудование

5.1 Печь, состоящая из электрического устройства, обеспечивающего температуру, достаточную для пиролиза всей пробы и окисления серы в диоксид серы (SO_2). Печь может быть горизонтального или вертикального типа.

5.2 Кварцевая камера сгорания, имеющая устройство, обеспечивающее прямой впрыск пробы в нагретую зону окисления печи (5.1).

Камера сгорания имеет боковые отводы для подачи кислорода и инертного несущего газа. Секция для окисления должна быть достаточно большой вместимости для обеспечения полного сгорания пробы. Она может быть горизонтального или вертикального типа.

5.3 Регуляторы расхода, обеспечивающие постоянную подачу кислорода и несущего газа.

5.4 Осушитель паров, способный извлекать водяные пары при сгорании до измерений детектором (5.5).

5.5 Детектор УФ-излучения избирательного действия, предназначенный для количественных определений и обеспечивающий измерение светового излучения от флуоресценции диоксида серы под воздействием УФ-лучей.

Предупреждение: Воздействие чрезмерного количества ультрафиолетового излучения вредно для здоровья. Оператор должен избегать воздействия не только прямого УФ-излучения, но и вторичного или рассеянного излучения, которое может присутствовать.

5.6 Микрошприц вместимостью от 5 до 50 мкл.

Следует соблюдать инструкции изготовителя по определению необходимой длины иглы. Для вертикального впрыска рекомендуются шприцы из политетрафторэтилена.

5.7 Система впрыска пробы имеет вертикальное или горизонтальное расположение.

Система должна иметь отверстие для прямого впрыска, обеспечивающее количественную подачу испытуемого продукта в поток несущего инертного газа, который направляет пробу в зону окисления при контролируемой и постоянной скорости. Необходимо наличие механизма привода впрыскивания, который подает пробу из шприца с постоянным расходом, не превышающим 1 мкл/с.

Примечание – Могут использоваться лодочные системы впрыска, если они обеспечивают показатели точности в соответствии с разделом 12.

5.8 Весы, позволяющие взвешивать с точностью не менее 0,1 мг.

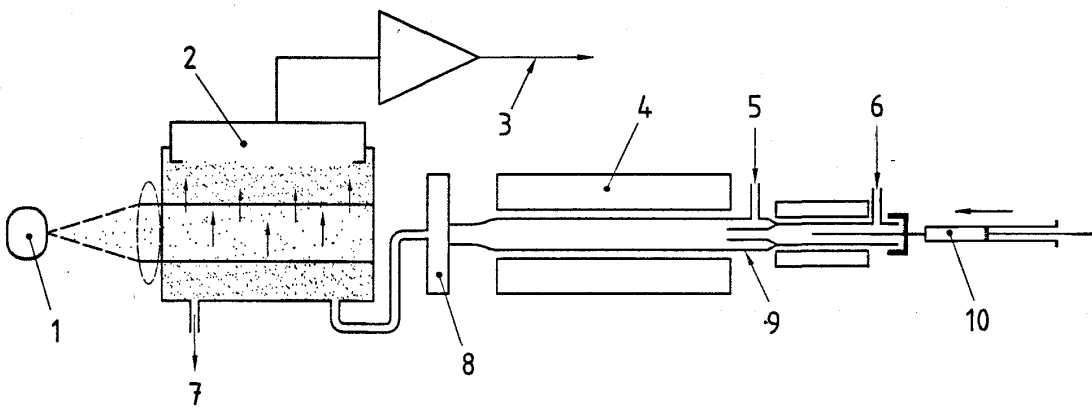
5.9 Мерные колбы с одной меткой класса А по ИСО 1042 соответствующей вместимости, включая колбы вместимостью 100 мл, для приготовления основного серосодержащего раствора (4.5) и стандартных растворов для калибровки (4.6).

6 Отбор проб

6.1 Если не указано иное, отбор проб производят в соответствии с процедурами, установленными в ИСО 3170 или ИСО 3171. Для сохранения летучих компонентов, присутствующих в пробах, пробы хранят при низкой (насколько это возможно) температуре, не открывая часто (при необходимости). Пробы должны анализироваться сразу же, если это возможно после отбора от партии, для предотвращения потерь серы или загрязнения по причине контакта с сосудом для хранения пробы.

Предупреждение: Пробы, отбираемые при температуре ниже комнатной, могут за счет расширения разрушить сосуд. Для таких проб не следует наполнять сосуд полностью, сверху пробы необходимо оставить свободное пространство с учетом расширения продукта.

6.2 Если проба не используется сразу, то перед отбором порции для испытаний пробу тщательно перемешивают.



1 – источник УФ;
2 – фотоумножитель;
3 – выходной сигнал;
4 – печь, обеспечивающая температуру 1000 – 1100 ^{0}C;
5 – устройство подачи кислорода;
6 – устройство подачи инертного газа;
7 – газоотвод;
8 – осушильная камера паров;
9 – кварцевая камера сгорания;
10 – микрошприц

Рисунок 1 – **Краткое описание установки**

7 Подготовка оборудования

7.1 Аппаратуру собирают и проверяют на утечку согласно инструкциям изготовителя.

7.2 Устанавливают давление впрыска и расход каждого газа согласно инструкциям изготовителя.

7.3 Руководствуясь инструкциями изготовителя устанавливают в печи (5.1) высокую температуру, достаточную для пиролиза и окисления серы, обычно равную 1100 ^{0}C в печи с одной температурной зоной или 750 ^{0}C для пиролиза и 1000 – 1100 ^{0}C для окисления в печи с двумя температурными зонами.

7.4 Настраивают чувствительность измерительного прибора и устанавливают базовую линию, выполняют процедуры обнуления, следуя инструкциям изготовителя. Проверяют стабильность УФ-излучения до проведения измерения.

Примечание – Для УФ-лучей обычно необходимо прогревание продолжительностью не менее 30 мин.

8 Калибровка аппаратуры и верификация

8.1 Калибровка по нескольким точкам

8.1.1 Выбирают одну из кривых, приведенных в таблице 1. Приготавливают серию стандартных растворов (4.6), разбавляя основной раствор (4.5) выбранным растворителем (4.3). Количество стандартных растворов, применяемых для построения калибровочной кривой, может изменяться, но должно быть не менее четырех.

Таблица 1 – **Стандартные растворы для калибровки**

Кривая I. Содержание серы, мг/л или мг/кг	Кривая II. Содержание серы, мг/л или мг/кг	Кривая III. Содержание серы, мг/л или мг/кг
0,5	5	50
2	10	150
5	30	350
10	60	500

8.1.2 Микрошприц (5.6) несколько раз промывают испытуемым раствором, проверяют, чтобы последняя порция испытуемого раствора в шприце не содержала пузырьков воздуха.

8.1.3 Применяя одну из методик, приведенных в 8.1.3.1 или 8.1.3.2, отмеряют количество пробы, установленное изготовителем, до впрыска пробы в камеру сгорания для анализа.

Примечание – Впрыск одинакового объема всех анализируемых растворов в выбранном рабочем диапазоне обеспечивает аналогичные условия сгорания соединений.

8.1.3.1 Для определения объема пробы шприц наполняют до указанного уровня и втягивают поршень для понижения уровня мениска жидкости на 10 % ниже отметки шкалы. Записывают объем жидкости в шприце. После впрыска снова втягивают поршень так, чтобы мениск жидкости опустился на 10 % ниже отметки шкалы, и записывают объем жидкости в шприце. Разница между двумя показаниями объема – это объем впрыснутой пробы.

Примечание – Вместо описанной ручной процедуры впрыска можно применять автоматический отбор проб и устройство впрыска.

8.1.3.2 Для определения массы взвешивают наполненный шприц с наполненной иглой до впрыска и шприц с иглой после впрыска, чтобы определить массу впрыснутой испытуемой порции.

Примечание – Измерение массы может быть более точным, чем измерение объема для менее летучих проб, если использовать весы с погрешностью не более ± 0,01 мг.

8.1.4 После определения объема пробы шприцем ее сразу же переносят в анализатор. При прямом впрыске шприц вставляют во входное отверстие камеры сгорания (5.2) и осуществляют впрыскивание. Ожидают, чтобы остатки пробы сгорели на игле (чистая игла). Как только будет достигнута стабильность базовой линии, начинают анализ. Шприц извлекают после достижения стабильности базовой линии.

8.1.5 Строят калибровочную кривую по одной из методик, приведенных в 8.1.5.1 и 8.1.5.2.

8.1.5.1 Для ручного построения кривой три раза проводят анализ стандартных растворов и холостой пробы, используя процедуру, приведенную в 8.1.2 – 8.1.4. Вычитают среднее значение результатов анализа холостой пробы от результата анализа каждого раствора до определения среднего значения отклика. Строят кривую в виде графика зависимости среднего значения отклика детектора (ось *y*) от количества *Q* в нанограммах впрыскиваемой серы (ось *x*). Кривая должна быть линейной с коэффициентом корреляции не менее 0,995.

Q рассчитывается по следующей формуле

$$Q = m_c \cdot w_{Sc} \quad (1)$$

или

$$Q = V_c \cdot \rho_S , \quad (2)$$

где m_c – масса впрыскиваемого стандартного раствора в миллиграммах, непосредственно измеренная или рассчитанная по измеренному впрыскиваемому объему и плотности, определяется по следующей формуле

$$m_c = V_c \cdot D_c, \quad (3)$$

где D_c – плотность стандартного раствора при температуре измерения, г/мл;
V_c – объем впрыскиваемого стандартного раствора, мкл;
w_{Sc} – содержание серы в стандартном растворе, мг/кг;
ρ_S – концентрация серы в стандартном растворе, мг/л.

8.1.5.2 Для анализатора, оснащенного устройством для построения калибровочной кривой, три раза проводят анализ стандартных растворов и холостой пробы, используя процедуру, приведенную в 8.1.2 – 8.1.4. Если необходимо ввести поправку на холостую пробу (она может отсутствовать (см. 4.3), вводят поправку на отклик анализатора, используя среднее значение отклика каждого стандартного раствора на количество серы Q в нанограммах, полученное по 8.1.5.1. Кривая должна быть линейной с коэффициентом корреляции не менее 0,995.

Примечание – Для кривой III (таблица 1) поправка на холостую пробу не вводится.

8.1.6 Калибровку анализатора можно выполнить с помощью калибровочной кривой, отличной от указанной в таблице 1. Согласно установившейся практике калибровочная кривая строится таким образом, чтобы содержание серы в испытуемой пробе находилось в средней части калибровочной кривой.

8.2 Калибровка по одной точке

8.2.1 Готовят стандартные растворы для калибровки (4.6) с содержанием серы, близким к содержанию в анализируемой пробе (максимальное отклонение ± 50 %), разбавлением основного раствора (4.5). Можно использовать стандартный раствор, содержание серы в котором более чем на 50 % отличается от содержания в пробе, если заранее была установлена линейность зависимости для данного диапазона. Если необходимо, содержание серы в стандартном растворе корректируется с учетом содержания серы в выбранном растворителе (4.3).

Примечание – С целью измерения содержания серы в выбранном растворителе может быть использован метод стандартных примесей, который дает удовлетворительные результаты.

8.2.2 Применяя процедуру, приведенную в 8.1.2 – 8.1.4, не менее трех раз проводят анализ стандартного раствора, используя для анализа пробу соответствующего объема, установленного изготовителем.

8.2.3 Калибровочный коэффициент K, выраженный в количестве импульсов на нанограмм серы, рассчитывают по следующей формуле

$$K = \frac{A_c}{m_c \cdot w_{Sc}} \quad (4)$$

или

$$K = \frac{A_c}{V_c \cdot \rho_S}, \quad (5)$$

где A_c – суммарный отклик детектора для стандартного раствора в количестве импульсов;
m_c – масса впрыскиваемого стандартного раствора в миллиграмах, непосредственно измеренная или рассчитанная по измеренному впрыскиваемому объему и плотности, определяется по следующей формуле

$$m_c = V_c \cdot D_c, \quad (6)$$

где D_c – плотность стандартного раствора при температуре измерения, г/мл;
V_c – объем впрыскиваемого стандартного раствора, мкл;
w_{Sc} – содержание серы в стандартном растворе, мг/кг;
ρ_S – концентрация серы в стандартном растворе, мг/л.

Рассчитывают среднее значение калибровочного коэффициента и проверяют, чтобы стандартное отклонение находилось в установленных пределах.

Если содержание серы в стандартных растворах определяется в миллиграммах на килограмм, а впрыскивание раствора производится по объему, необходимо ввести поправку на разницу в плотности стандартного раствора и пробы.

8.3 Верификация

8.3.1 Калибровку проверяют, используя пробу для контроля качества с известным содержанием серы перед серией испытаний, не реже чем через каждые 20 анализов при продолжительном использовании оборудования.

8.3.2 Результаты, полученные при калибровке, сравнивают с известными значениями содержания серы и относящимися к ним неопределенностями. Для результатов, выходящих за пределы допустимых отклонений, должны быть установлены причины их отклонений. Пределы допускаемых отклонений устанавливаются на основе статистического анализа лабораторных данных, но до этого следует установить первоначальные значения. Предел сходимости или предел, равный 0,7 воспроизводимости настоящего метода, является соответствующей исходной точкой.

9 Проведение испытания

9.1 Определяют плотность пробы по ИСО 3675 или ИСО 12185.

Если температура впрыскиваемой пробы более чем на 3 °С отличается от температуры определения плотности или используется значение плотности при стандартной температуре, для расчета плотности при температуре впрыска можно использовать значения, приведенные в [1].

9.2 Определяют содержание серы в пробе и готовят испытуемую порцию, содержащую серу в пределах диапазона калибровочной кривой, построенной по нескольким точкам калибровки, или близко к содержанию серы стандартного раствора (максимальное отклонение ± 50 %) при калибровке по одной точке. Если предполагаемое содержание серы больше содержания серы в стандартных растворах, готовят раствор разбавлением по объему или массе выбранным растворителем (4.3). Если содержание серы в пробе превышает 500 мг/кг, разбавляют до наиболее подходящего уровня.

9.3 Используя процедуру 8.1.2 – 8.1.4, проводят анализ трех порций пробы соответствующего объема, установленного изготовителем.

9.4 Осматривают камеру сгорания и другие элементы пути потока для проверки полноты окисления испытуемой порции. Если имеются осадки (отложения), следуют процедуре, приведенной в 9.4.1 – 9.4.2.

9.4.1 Если наблюдается коксовый осадок или сажа, очищают элементы камеры сгорания согласно инструкциям изготовителя. После очистки и/или настройки аппаратуру собирают и проверяют на утечку. Проводят проверку калибровки до повторного анализа.

9.4.2 Для испытаний используют пробу меньшего объема, или уменьшают скорость впрыска, или и то и другое.

10 Расчеты

10.1 Применение калибровки по нескольким точкам

Для анализаторов, калиброванных с использованием стандартной кривой, рассчитывают содержание серы w_S в миллиграммах на килограмм (мг/кг) по следующей формуле

$$w_S = \frac{(A - Y)}{m \cdot S_s \cdot F_g} \tag{7}$$

или

$$w_S = \frac{(A - Y)}{V \cdot S_s \cdot F_v}, \tag{8}$$

где m – масса впрыскиваемой порции испытуемого продукта в миллиграммах, непосредственно измеренная или рассчитанная по измеренному впрыскиваемому объему и плотности, определяется по следующей формуле

$$m = V \cdot D, \tag{9}$$

где D – плотность испытуемого продукта при температуре испытания, г/мл;

V – объем впрыскиваемой порции испытуемого продукта, мкл;

A – суммарный отклик детектора для пробы, выраженный в количестве импульсов;
S_s – угол наклона калибровочной кривой, выраженный как отношение количества импульсов к нанограмму серы;
Y – отрезок, отсекаемый на оси y от начала координат, выраженный в количестве импульсов;
F_g – коэффициент, учитывающий разбавление по массе (отношение массы испытуемой порции к массе испытуемой порции и растворителя), г/г;
F_v – коэффициент, учитывающий разбавление по объему (отношение массы испытуемой порции к объему испытуемой порции и растворителя), г/мл.

10.2 Применение калибровки по одной точке

Рассчитывают содержание серы w_S пробы в миллиграммах на килограмм (мг/кг) по следующей формуле

$$w_s = \frac{A}{m \cdot K \cdot F_g} \tag{10}$$

или

$$w_s = \frac{A}{V \cdot K \cdot F_v}, \tag{11}$$

где K – калибровочный коэффициент, выраженный в количестве импульсов на нанограмм серы;
m – масса впрыскиваемой порции испытуемого продукта в миллиграммах, непосредственно измеренная или рассчитанная по измеренному впрыскиваемому объему и плотности, определяется по следующей формуле

$$m = V \cdot D, \tag{12}$$

где D – плотность испытуемого продукта при температуре измерения, г/мл;
V – объем части впрыскиваемой порции испытуемого продукта, мкл;
A – суммарный отклик детектора для пробы в количестве импульсов;
F_g – коэффициент, учитывающий разбавление по массе (отношение массы испытуемой порции к массе испытуемой порции и растворителя), г/г;
F_v – коэффициент, учитывающий разбавление по объему (отношение массы испытуемой порции к объему испытуемой порции и растворителя), г/мл.

Если при низком содержании серы пробу разбавляют, то при расчете следует вводить поправку на содержание серы в растворителе.

10.3 Расчеты

Среднее значение содержания серы в пробе рассчитывают после проведения трех определений.

11 Выражение результатов

Содержание серы в пробе выражают в миллиграммах на килограмм (мг/кг) с точностью до 1 мг/кг при содержании серы более 60 мг/кг и с точностью до 0,1 мг/кг при содержании серы менее 60 мг/кг.

12 Точность метода

12.1 Общие положения

Точность, определенная при статистической обработке в соответствии с [2], [3], приведена в 12.2 и 12.3.

12.2 Сходимость *r*

Разность между двумя последовательными результатами испытаний, полученными одним и тем же оператором при работе 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 двадцати может превышать значения, приведенные в таблице 2.

Таблица 2 – **Сходимость**

Содержание серы, мг/кг	Автомобильный бензин	Дизельное топливо
От 3 до 60 включ.	$r = 0{,}0631X + 0{,}35$	$r = 0{,}0553X + 0{,}55$
Св. 60 до 500	$r = 0{,}0417X + 1$	$r = 0{,}0285X + 2$
Примечание – X – это среднее значение сравниваемых результатов в миллиграммах на килограмм.		

12.3 Воспроизводимость *R*

Разность между двумя отдельными и независимыми результатами испытаний, полученными различными операторами в различных лабораториях на идентичном испытуемом продукте в течение продолжительного периода времени, при правильном выполнении метода только в одном случае из двадцати может превышать значения, приведенные в таблице 3.

Таблица 3 – **Воспроизводимость**

Содержание серы, мг/кг	Автомобильный бензин	Дизельное топливо
От 3 до 60 включ.	$R = 0{,}1749X + 0{,}96$	$R = 0{,}1120X + 1{,}12$
Св. 60 до 500	$R = 0{,}15\,3X + 2$	$R = 0{,}1080X + 2$
Примечание – X – это среднее значение сравниваемых результатов в миллиграммах на килограмм.		

Примеры показателей точности приведены в таблице 4.

Таблица 4 – **Сходимость *r* и воспроизводимость *R***

Содержание серы, мг/кг	Сходимость		Воспроизводимость	
	Автомобильный бензин	Дизельное топливо	Автомобильный бензин	Дизельное топливо
10	1,0	1,1	2,7	2,2
30	2,2	2,2	6,2	4,5
50	3,5	3,3	9,7	6,7
100	5	5	18	13
350	16	12	57	40
500	22	16	81	56

13 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать следующую информацию:
a) ссылку на настоящий стандарт;
b) тип и полную идентификацию испытуемого продукта;
c) результаты испытания (см. раздел 11);
d) любое отклонение (по соглашению сторон или другое) от установленной процедуры;
e) дату испытания.

Приложение А
(справочное)

Библиография

[1] ИСО 91-1:1992 Таблицы измерений нефтяных продуктов. Часть 1. Таблицы на основе эталонных температур 15 °С и 60 °F

[2] ИСО 4259:1992 Нефтяные продукты. Определение и применение данных по точности, касающихся методов испытаний

[3] ИСО 4259:1992 Перечень технических поправок 1:1993 (только английский)

Приложение В
(справочное)

Сведения о соответствии международных стандартов, на которые даны ссылки, государственным стандартам, принятым в качестве идентичных и модифицированных государственных стандартов

Таблица В.1

Обозначение и наименование международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование государственного стандарта
ИСО 1042:1998 Посуда лабораторная стеклянная. Колбы мерные с одной меткой	MOD	ГОСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия
ИСО 3170:2004 Нефтепродукты жидкие. Ручные методы отбора проб	IDT	СТБ ИСО 3170-2004 Нефтепродукты жидкие. Ручные методы отбора проб
ИСО 3171:1988 Нефтепродукты жидкие. Автоматический отбор проб из трубопроводов	MOD	ГОСТ 2517-85 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб
ИСО 3675:1998 Нефть сырая и нефтепродукты. Лабораторное определение плотности. Метод с применением ареометра	IDT	СТБ ИСО 3675-2003 Нефть сырая и нефтепродукты. Метод определения плотности ареометром

Ответственный за выпуск И.А.Воробей

Сдано в набор 08.02.2005. Подписано в печать 01.04.2005. Формат бумаги 60×84/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Ариал. Печать ризографическая. Усл. печ. л. 1,4 Уч.- изд. л. 0,73 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