ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

СТБ ИСО 14596-2002

Нефтепродукты
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Нафтапрадукты
ВЫЗНАЧЭННЕ ЎТРЫМАННЯ СЕРЫ МЕТАДАМ РЭНТГЕНАЎСКАЙ ФЛУАРЭСЦЭНТНАЙ СПЕКТРАМЕТРЫІ

(ИСО 14596:1998, IDT)

Издание официальное

Госстандарт
Минск

gost.e-ecolog.ru

УДК 665.71.033.52:543(083.74) МКС 75.080 (КГС Б09)

Ключевые слова: нефтепродукты, спектрометрия рентгеновская флуоресцентная, метод определения

Предисловие

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

ВНЕСЕН Управлением стандартизации Госстандарта Республики Беларусь

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 27 декабря 2002 г. № 56

3 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 14596:1998 Petroleum products. Determination of sulfur content. Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (ИСО 14596:1998 Нефтепродукты. Определение содержания серы. Рентгеновская флуоресцентная спектрометрия с дисперсией по длине волны)

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

Перевод с английского языка (en)

Официальные экземпляры международных стандартов, 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 модифицированных государственных стандартов, 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 1
3 Сущность метода 1
4 Реактивы и материалы 1
5 Оборудование 2
6 Пробы и отбор проб 2
7 Калибровочные растворы 3
8 Калибровка 4
9 Проведение испытаний 5
10 Расчеты 5
11 Обработка результатов 5
12 Точность 5
13 Протокол испытаний 6
Приложение А Сведения о соответствии международных стандартов, на которые даны ссылки, государственным стандартам, принятым в качестве модифицированных государственных стандартов 7

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Нефтепродукты
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Нафтапрадукты
ВЫЗНАЧЭННЕ ЎТРЫМАННЯ СЕРЫ МЕТАДАМ РЭНТГЕНАЎСКАЙ ФЛУАРЭСЦЭНТНАЙ СПЕКТРАМЕТРЫІ

Petroleum products
DETERMINATION OF SULFUR CONTENT OF METHOD X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY

Дата введения 2003-07-01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания серы в жидких нефтепродуктах, добавках к нефтепродуктам, высоковязких и твердых нефтепродуктах, которые разжижаются нагреванием или растворяются в органических растворителях (4.1). Метод является высокоточным для продуктов или добавок с массовой долей серы от 0,001 до 2,50 %.

Более высокое содержание серы может быть определено этим методом после соответствующего разбавления пробы. Определению не мешают другие элементы, содержащиеся в нефтепродуктах, подвергаемых анализу.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие нормативные документы:
ИСО 3170:1988 Нефтепродукты жидкие. Ручные методы отбора проб
ИСО 3171:1988 Нефтепродукты жидкие. Автоматический отбор проб из трубопроводов

3 Сущность метода

Смешивают пробу нефтепродукта с раствором соединения циркония, используемого в качестве стандартного образца в установленном соотношении по массе и подвергают в специальной камере воздействию прямого первичного излучения рентгеновской трубки. Измеряют интенсивность флуоресценции S-K_{α} при длине волны 0,5373 нм, интенсивность флуоресценции Zr-$L_{\alpha 1}$ при длине волны 0,6070 нм, фоновое излучение при длине волны 0,545 нм и рассчитывают коэффициент результирующих показаний считывания. Массовая доля серы в пробе нефтепродукта определяется по калибровочной кривой, построенной с использованием калибровочных растворов.

4 Реактивы и материалы

4.1 Вазелиновое масло (легкое парафиновое масло) высокой степени чистоты, максимальное содержание серы 1 мг/кг.

4.2 Серосодержащие вещества, для которых массовая доля серы известна с точностью до 0,01 %, применяемые для приготовления калибровочных растворов.

Примечание – Для приготовления калибровочных растворов используются вещества, указанные в 4.2.1 – 4.2.3, с установленным содержанием серы. Если чистота этих веществ менее чем 99 %, то необходимо применять стандартные образцы веществ или указывать массовую долю всех примесей с точностью до 0, 01 %.

Издание официальное

4.2.1 Дибензотиофен (ДБТ), массовая доля серы 17,399 %.
4.2.2 Дибутилсульфид (ДБС), массовая доля серы 21,915 %.
4.2.3 Тионафтен (бензотиофен) (ТНА), массовая доля серы 23,890 %.

4.3 Стандартные образцы, содержащие серу

В качестве образцов сравнения могут быть использованы стандартные образцы веществ, утвержденные в установленном порядке.

4.4 Раствор циркония А

Раствор октаноата циркония в вазелиновом масле с массовой долей циркония в пределах 12 –18 % или другое соединение циркония, способное растворяться в вазелиновом масле (4.1) с массовой долей циркония от 12 до 18 %.

4.5 Раствор циркония Б

Раствор циркония Б с массовой долей циркония 1% готовится разбавлением раствора А (4.4) вазелиновым маслом (4.1).

5 Оборудование

5.1 Рентгеновский флуоресцентный спектрометр

Используется любой соответствующий спектрометр, конструкция которого соответствует характеристикам, указанным в таблице 1. Он должен быть настроен в соответствии с инструкциями изготовителя.

Таблица 1 – **Общие требования к спектрометру**

Составная часть	Требование
Анод	С покрытием родием, скандием или хромом
Напряжение[1]	(30 – 50) кВ
Сила тока[1]	(30 – 70) мА
Коллиматор	Грубый
Анализирующий кристалл	Германий, пентаэритритол или графит
Световод	Гелиевый
Окно ячейки	Полиэфирная или полипропиленовая пленка, не содержащая серу, толщиной 2 – 6 мкм
Детектор	Пропорциональный счетчик с прокачкой рабочего газа
[1] Можно применять систему питания с более низким напряжением, которая обеспечит выполнение требований, установленных в 8.3 и в разделе 12.	

5.2 Аналитические весы с погрешностью взвешивания не более 0,1 мг.
5.3 Перемешивающий гомогенизатор скоростного типа или магнитная с обогревом или ультразвуковая мешалка.
5.4 Конические колбы вместимостью 50 мл с узким горлом из боросиликатного стекла с притертой стеклянной пробкой. Для приготовления основных растворов используются колбы большей вместимости (7.2).

6 Пробы и отбор проб

6.1 Отбор проб осуществляется в соответствии с ИСО 3170 или ИСО 3171, если нет других указаний.

6.2 После дробления (твердых нефтепродуктов) и тщательного перемешивания отбирают часть пробы нефтепродукта. Твердые и высоковязкие нефтепродукты нагревают до температуры, при которой происходит их переход в жидкое состояние. В случае необходимости используется гомогенизатор (5.3).

Примечание – Термин «проба» также включает растворы, приготовленные с использованием высоковязких добавок или твердых нефтепродуктов, которые были предварительно обработаны и/или разбавлены.

7 Калибровочные растворы

7.1 Общие требования

Для калибровки анализатора используются стандартные образцы (4.3) либо растворы серосодержащих веществ (4.2) в вазелиновом масле, используемые для приготовления соответствующего ряда серосодержащих растворов.

7.2 Приготовление основных растворов

В колбе с точностью до 0,1 мг взвешивают рассчитанное количество серосодержащего вещества (4.2) или стандартного образца (4.3) для приготовления основных растворов с массовой долей серы 2,50 % и 0,10 % с точностью до 0, 001 %. При комнатной температуре навески веществ растворяют в вазелиновом масле (4.1) и тщательно перемешивают с помощью гомогенизатора (5.3).

Примечание – Для приготовления основного раствора с массовой долей серы 2,5 % используют указанные ниже количества серосодержащих веществ (4.2), к которым добавляют вазелиновое масло (4.1) до массы 100 г:
– дибензотиофен – 16,75 г;
– дибутилсульфид – 12,85 г;
– тионафтен – 11,65 г.

Для приготовления основного раствора с массовой долей серы 0,1 % используют указанные ниже количества серосодержащих веществ (4.2), к которым добавляют вазелиновое масло (4.1) до массы 100 г:
– дибензотиофен – 0,56 г;
– дибутилсульфид – 0,45 г;
– тионафтен – 0,40 г.

Примечание – Для перемешивания содержимого колб рекомендуется использовать магнитную мешалку или перемешивающее устройство с политетрафторэтиленовым или стеклянным покрытием.

Массовая доля серы $w_{S,2}$ в процентах с точностью до одной тысячной рассчитывается по формуле (1)

$$w_{S,2} = \frac{m_c \times w_{S,1}}{m_c + m_0}, \qquad (1)$$

где m_c – масса серосодержащего вещества, г;
$w_{S,1}$ – массовая доля серы в серосодержащем веществе, %;
m_0 – масса вазелинового масла, г.

7.3 Приготовление стандартных растворов

7.3.1 Приготовление стандартных растворов с высоким содержанием серы

В предварительно взвешенные с точностью до 0,1 мг колбы вместимостью 50 мл переносят количество основного раствора с массовой долей серы 2,5 % (7.2), необходимое для получения 25 г стандартного раствора с массовой долей серы 2,0, 1,5, 1,0, 0,7 и 0,4 %. Добавляют вазелиновое масло (4.1) для доведения массы раствора до 25 г и повторно взвешивают с точностью до 0,1 мг. По формуле (2) рассчитывают массовую долю серы в стандартном растворе $w_{S,3}$ с точностью до 0,001 %:

$$w_{S,3} = \frac{(m_2 - m_1)\, w_{S,2}}{m_3 - m_1}, \qquad (2)$$

где m_1 – масса колбы, г;
m_2 – масса колбы с основным раствором, г;
m_3 – масса колбы с основным раствором и вазелиновым маслом, г;
$w_{S,2}$ – массовая доля серы в основном растворе, %.

7.3.2 Приготовление стандартных растворов с низким содержанием серы

Используя основной раствор с массовой долей серы 0,1 % готовят стандартные растворы с массовой долей 0,075, 0,05, 0,025, 0,010, 0,005 и 0,001 % по способу, описанному в 7.3.1. Рассчитывают массовую долю серы с точностью до 0,0001 % по формуле (2).

7.4 Приготовление калибровочных растворов

7.4.1 Приготовление калибровочных растворов с высоким содержанием серы

Взвешивают по (20,00 ± 0,01) г стандартного раствора каждой концентрации (7.3.1) и два основных раствора (7.2) в отдельные колбы (5.4) и добавляют (5,00 ± 0,01) г раствора циркония А (4.4). Тщательно перемешивают содержимое колб при температуре 18 – 28 ^{0}C с использованием гомогенизатора (5.3).

7.4.2 Приготовление калибровочных растворов с низким содержанием серы

Взвешивают по (20,00 ± 0,01) г основного раствора с низким содержанием серы и стандартных растворов каждой концентрации (7.3.2) в отдельных колбах (5.4) и добавляют (2,00 ± 0,01) г раствора циркония Б (4.5). Тщательно перемешивают содержимое колб при температуре 18 – 28 ^{0}C, используя гомогенизатор (5.3).

7.5 Хранение

Стандартные образцы хранят в соответствии с инструкциями изготовителя и используют в установленные сроки. Стандартные и калибровочные растворы, приготовленные с использованием вазелинового масла и серосодержащих веществ хранят в колбах из темного стекла с притертой пробкой в темном холодном месте.

Примечание – Приготовленные растворы при вышеуказанных условиях хранения стабильны не менее 6 мес.

8 Калибровка

8.1 Общие требования

После настройки и проверки спектрометра (5.1) гелием тщательно продувают световод.

8.2 Построение калибровочной кривой с использованием растворов с высоким содержанием серы

Каждый из калибровочных растворов (7.4.1) помещают в камеру спектрометра в последовательности увеличения концентрации серы, а затем камеру устанавливают в спектрометр для облучения первичной радиацией.

Измеряют интенсивность флуоресценции I_S и I_{Zr}, возбужденных S-K_α (при длине волны 0,5373 нм) и фонового излучения Zr-$L_{\alpha 1}$ (при длине волны 0,6070 нм).

Рассчитывают суммарный коэффициент R по формуле (3):

$$R = \frac{I_S}{I_{Zr}}. \qquad (3)$$

По полученным данным строят калибровочную кривую (примечание к разделу 10). Калибровочная кривая устанавливает соотношение суммарного коэффициента R и массовой доли серы (в интервале массовых долей серы 0,1 – 2,5 %).

8.3 Построение калибровочной кривой с использованием растворов с низким содержанием серы

В соответствии с процедурой, описанной в 8.2, используя калибровочные растворы с низким содержанием серы (7.4.2) измеряют фоновое излучение I_u при длине волны 0,545 нм. Если флуоресценция уменьшается из-за материала окна ячейки камеры (таблица 1), то для калибровки растворов и испытуемых проб (9.2) с низким содержанием серы применяется тонкая пленка толщиной приблизительно 2 мкм. Настройка спектрометра должна быть такой, чтобы считывалось не менее 50000 отсчетов для линии Zr-$L_{\alpha 1}$ за весь период измерения.

Рассчитывают коэффициент R_0 по формуле (4)

$$R_0 = \frac{I_S - I_u}{I_{Zr} - I_u}. \quad (4)$$

По полученным данным строят калибровочную кривую (примечание к разделу 10). Калибровочная кривая устанавливает соотношение коэффициента R_0 и массовой доли серы (в интервале массовых долей серы 0,001 – 0,1 %).

8.4 Проверка

Необходимо регулярно проверять калибровочную кривую. При постоянном применении проверять не менее чем по двум точкам на каждой калибровочной кривой и не реже чем 1 раз в 6 мес. Если результат проверки отличается от данных кривой больше чем на значение сходимости, установленной настоящим стандартом, то следует построить новую калибровочную кривую.

9 Проведение испытаний

9.1 Испытание проб нефтепродуктов с массовой долей серы от 0,1 до 2,5 %

В колбе (5.4) взвешивают (20,00 ± 0,01) г пробы (примечание к 6.2) и добавляют (5,00 ± 0,01) г раствора циркония А (4.4). Тщательно перемешивают, при необходимости нагревают до температуры 80 ^{0}C. После охлаждения до температуры 18 – 28 ^{0}C выполняют процедуру в соответствии с 8.2 и рассчитывают суммарный коэффициент R.

9.2 Испытание проб нефтепродуктов с массовой долей серы от 0,001 до 0,1 %

В колбе (5.4) взвешивают (20,00 ± 0,01) г пробы (примечание к 6.2) и добавляют (2,00 ± 0,01) г раствора циркония Б (4.5). Тщательно перемешивают, при необходимости нагревают до температуры 80 ^{0}C. После охлаждения до температуры 18 – 28 ^{0}C выполняют процедуру в соответствии с 8.3 и рассчитывают коэффициент R_0.

10 Расчеты

Массовую долю серы определяют по калибровочным кривым, построенным по 8.2 или 8.3. Если массовая доля серы больше 2,5 %, пробу разбавляют вазелиновым маслом (4.1) и повторяют процедуру, указанную в 9.1.

Примечание – Многие современные приборы имеют микропроцессор, который сохраняет калибровочную кривую и производит считывание цифровых данных.

11 Обработка результатов

Массовую долю серы, выраженную как процентное соотношение масс, округляют с точностью до:
– 0,0001 % в интервале от 0,0010 до 0,0099 %;
– 0,001 % в интервале от 0,010 до 0,099 %;
– 0,01 % в интервале от 0,10 до 2,50 %.

12 Точность

12.1 Сходимость

Расхождение между последовательными результатами испытаний, полученными одним оператором при работе на одном приборе при постоянных рабочих условиях с идентичными испытуемыми продуктами не должно превышать значений, указанных в таблице 2, более чем в одном случае из двадцати при нормальном и точном проведении метода испытания.

12.2 Воспроизводимость

Расхождение между отдельными и независимыми результатами испытаний, полученными различными операторами, работающими в различных лабораториях с идентичными испытуемыми продуктами, не должно превышать значения, указанные в таблице 2, более одного раза из двадцати.

Таблица 2 – **Показатели точности**

Массовая доля серы, %	Сходимость	Воспроизводимость
0,0010 – 0,0029	0,0003	0,0005
0,0030 – 0,0049	0,0006	0,0010
0,0050 – 0,0099	0,0010	0,0020
0,010 – 0,029	0,002	0,003
0,030 – 0,049	0,003	0,005
0,050 – 0,099	0,005	0,010
0,10 – 0,99	0,01	0,02
1,00 – 2,50	0,02	0,04

13 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать следующую информацию:
а) ссылку на настоящий стандарт;
б) тип и полную индентификацию испытуемого продукта;
в) используемый метод отбора проб (раздел 6);
г) результаты испытания (раздел 11);
д) любое отклонение по соглашению или другой причине от установленной процедуры;
е) дату проведения испытания.

Приложение А
(справочное)

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

Обозначение и наименование международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование государственного стандарта
ИСО 3170:1988 Нефтепродукты жидкие. Ручные методы отбора проб	MOD	ГОСТ 2517-85 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб
ИСО 3171:1988 Нефтепродукты жидкие. Автоматический отбор проб из трубопроводов	MOD	ГОСТ 2517-85 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб

Ответственный за выпуск *И.А.Воробей*

Сдано в набор 13.03.2003 Подписано в печать 21.03.2003 Формат бумаги А4
Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 0,93 Усл. кр.- отт. 0,93 Уч.- изд. л. 0,42 Тираж экз. Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение
НП РУП «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации (БелГИСС)»
Лицензия ЛВ № 231 от 04.03.2003. Лицензия ЛП № 408 от 25.07.2000
220113, г. Минск, ул. Мележа, 3.

gost.e-ecolog.ru