ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 57038— 2016

НЕФТЕПРОДУКТЫ ЖИДКИЕ СВЕТЛЫЕ

Определение серосодержащих соединений методом газовой хроматографии с селективным детектированием серы

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт сырья, материалов и технологий» (ФГУП «ВНИИ СМТ») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт)

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 5 сентября 2016 г. № 1039-ст

4 Настоящий стандарт идентичен стандарту АСТМ Д 5623—94 (2014) «Стандартный метод определения серосодержащих соединений в светлых жидких нефтепродуктах газовой хроматографией с селективным детектированием серы» (ASTM D 5623—94 (2014) «Standard test method for sulfur compounds in light petroleum liquids by gas chromatography and sulfur selective detection», IDT).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного стандарта АСТМ для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2012 (пункт 3.5).

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

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2016

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

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Сущность метода 2
4 Назначение и применение 2
5 Аппаратура 2
6 Реактивы и материалы 4
7 Отбор проб 5
8 Подготовка аппаратуры 5
9 Проведение испытаний 6
10 Вычисления 7
11 Прецизионность и смещение 8
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных стандартов АСТМ национальным и межгосударственным стандартам 10

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НЕФТЕПРОДУКТЫ ЖИДКИЕ СВЕТЛЫЕ

Определение серосодержащих соединений методом газовой хроматографии с селективным детектированием серы

Light petroleum liquids. Determination of sulfur compounds by method of gas chromatography with sulfur selective detection

Дата введения — 2017—07—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод определения летучих серосодержащих соединений в светлых жидких нефтепродуктах: дистиллятах, топливах для карбюраторных двигателей (в том числе содержащих оксигенаты) и других жидких нефтепродуктах с температурой конца кипения не выше 230 °С (450 °F) при атмосферном давлении. Диапазон определяемых концентраций зависит от природы образца и используемой аппаратуры; в большинстве случаев метод можно применять для определения содержания серы в диапазоне от 0,1 до 100 мг/кг.

1.2 Настоящий метод не предусматривает определение всех индивидуальных серосодержащих компонентов. Отклик детектора на серу является линейным и эквимолярным для всех серосодержащих соединений в пределах области применения настоящего метода (см. 1.1). Метод позволяет определить как не идентифицированные, так и индивидуальные серосодержащие соединения. Некоторые серосодержащие соединения, например сероводород и меркаптаны, являются химически активными, и их содержание в образцах может изменяться при отборе проб и анализе. Общее содержание серы в образцах оценивают по сумме содержания индивидуальных соединений. Настоящий метод не является предпочтительным при определении общего содержания серы.

1.3 Значения, указанные в единицах СИ, считают стандартными. Значения в скобках приведены только для информации.

1.4 В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности, связанных с его применением. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за установление соответствующих правил по технике безопасности и охране здоровья, а также определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

2.1 Стандарты АСТМ[1)]:

ASTM D 2622, Test method for sulfur in petroleum products by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (АСТМ Д 2622, Определение содержания серы в нефтепродуктах методом волновой дисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии)

ASTM D 3120, Test method for trace quantities of sulfur in light liquid petroleum hydrocarbons by oxidative microcoulometry (АСТМ Д 3120, Определение следовых количеств серы в светлых жидких нефтяных углеводородах методом окислительной микрокулонометрии)

ASTM D 4057, Practice for manual sampling of petroleum and petroleum products (АСТМ Д 4057,Практика ручного отбора проб нефти и нефтепродуктов)

[1)] Уточнить ссылки на стандарты ASTM можно на сайте ASTM www.asgost.e-ecolog.ru юддержки клиентов ASTM: gost.e-ecolog.ru информационном томе ежегодного сборника стандартов (Annual Book of ASTM Standards) следует обращаться к своду стандартов ежегодного сборника стандартов на странице сайта.

Издание официальное

ASTM D 4307, Practice for preparation of liquid blends for use as analytical standards (АСТМ Д 4307, Практика приготовления жидких смесей для использования в качестве аналитических стандартов)

ASTM D 4626, Practice for calculation of gas chromatographic response factors (АСТМ Д 4626, Практика вычисления коэффициентов отклика в газовой хроматографии)

3 Сущность метода

3.1 Анализируют образец методом газовой хроматографии с использованием сероселективного детектора. Калибровку выполняют с использованием внутреннего или внешнего стандарта. Считают, что все серосодержащие соединения вызывают отклик, пропорциональный содержанию серы.

3.2 Детектирование серы

По мере вымывания из хроматографической колонки серосодержащих соединений они количественно определяются сероселективным детектором, который выдает линейный и эквимолярный отклик на серосодержащие соединения в серном канале при использовании хемилюминесцентного или атомно-эмиссионного детектора.

4 Назначение и применение

4.1 Газовая хроматография с селективным детектированием серы позволяет быстро идентифицировать и определять количество серосодержащих соединений в разном нефтяном сырье и продуктах. Часто эти продукты содержат разное количество и разные типы серосодержащих соединений. Большинство серосодержащих соединений имеет резкий запах, оказывает коррозионное воздействие на оборудование и подавляет или разрушает катализаторы, используемые в процессе переработки. Возможность определения типа серосодержащих соединений в жидких нефтепродуктах может помочь в регулировании содержания серы в готовой продукции, что часто важнее информации об общем содержании серы.

5 Аппаратура

5.1 Хроматограф

Используют газовый хроматограф (GC), имеющий следующие характеристики.

5.1.1 Программатор температуры колонки

Хроматограф должен обеспечивать линейное программирование рабочей температуры в диапазоне, достаточном для разделения представляющих интерес компонентов. Скорость программирования при анализе должна обеспечивать воспроизводимость времени удерживания с точностью до 0,05 мин (3 с).

5.1.2 Система ввода образца

Система ввода образца должна быть оснащена устройством регулирования температуры, обеспечивающим возможность непрерывной работы до максимальной температуры используемой колонки. Система ввода образца должна обеспечивать ввод постоянного объема жидкого образца с помощью шприца или крана-дозатора.

5.1.3 Газ-носитель и управление газом для детектора

Контроль постоянного потока газа-носителя и газов для детектора является крайне важным для оптимальной аналитической работы. Контроль лучше всего осуществлять с использованием регуляторов давления и установленных ограничителей потока или контроллеров массового расхода, обеспечивающих постоянный расход газа с точностью ±1 % при требуемой скорости потока. Расход газа измеряют любыми соответствующими средствами измерения. Для компенсации системы противодавления регуляторов расхода давление подачи газа, доставляемого к газовому хроматографу, должно быть не менее чем на 70 кПа (10 psig) больше давления регулируемого в приборе газа. Удовлетворительным является давление подачи 550 кПа (80 psig).

5.1.4 Низкотемпературное охлаждение колонки

Для обеспечения полного разделения всех сернистых газов, находящихся в образце, может потребоваться, чтобы первоначальная температура колонки была ниже температуры окружающей среды. Обычно это обеспечивают путем присоединения источника жидкого диоксида углерода или жидкого азота, контролируемого системой термостата.

5.1.5 Детектор

Используют детектор, селективный к сере, обеспечивающий или превосходящий следующие технические требования:

1) линейность 10^4;
2) возможность детектирования не менее 5 пг серы/с;
3) примерно эквимолярный отклик на базовое содержание серы;
4) отсутствие помех или подавления от соэлюирующих углеводородов в объеме пробы, используемой в газовом хроматографе.

5.2 Колонка

Можно использовать любую колонку, обеспечивающую надлежащее разделение интересующих компонентов. Применяемые колонки и стандартные условия эксплуатации приведены в 5.2.1, время удерживания некоторых соединений серы приведено в таблице 1. Колонка должна иметь жидкую фазу, нелетучую при высоких температурах, чтобы при работе не обнаруживалась потеря отклика детектора при самой высокой температуре, необходимой для анализа.

Таблица 1 — Время удерживания основных серосодержащих соединений[A)]

Серосодержащее соединение	Время удерживания, мин
Сероводород	0,95
Карбонилсульфид	1,21
Диоксид серы	1,34
Метилмеркаптан	3,43
Этилмеркаптан	7,20
Диметилсульфид	7,76
Сероуглерод	8,24
2-Пропантиол	8,92
2-Метил-2-пропантиол	10,04
1-Пропантиол	10,42
Этилметилсульфид	10,53
2-Бутантиол	12,01
Тиофен	12,04
2-Метил-1-пропантиол	12,18
Диэтилсульфид	12,82
1-Бутантиол	13,33
Диметилдисульфид	13,90
2-Метилтиофен	14,71
3-Метилтиофен	14,84
Диэтилдисульфид	17,89
Метилбензотиофен	24,55
Метилбензотиофен	24,66
Метилбензотиофен	24,77
Метилбензотиофен	24,88
Дифенилсульфид	28,64

[A)] Условия приведены в 5.2.1.

5.2.1 Стандартные условия эксплуатации

5.2.1.1 Колонка

Открытая капиллярная колонка из кварцевого стекла длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, покрытая пленкой метилсиликона толщиной 4 мкм (WCOT).

5.2.1.2 Объем образца — от 0,1 до 2,0 мкл.

5.2.1.3 Дозатор (инжектор)

Температура — 275 °С; соотношение деления потока — 10:1 (10 % в колонку).

5.2.1.4 Термостат колонки

Поддерживают температуру 10 °С в течение 3 мин, затем нагревают до температуры 250 °С со скоростью 10 °С/мин. При необходимости выдерживают при этой температуре.

5.2.1.5 Газ-носитель

Гелий, давление на входе в колонку — от 70 до 86 кПа (от 10 до 13 psig).

5.2.1.6 Детектор

Хемилюминесцентный детектор на серу.

5.3 Сбор данных

5.3.1 Регистрирующее устройство

Используют самопишущий потенциометр 0—1 мВ или аналогичный с временем отклика на полную шкалу не более 2 с, подходящий для наблюдения сигнала детектора.

5.3.2 Интегрирующее устройство

Для определения отклика детектора используют электронный интегрирующий прибор или компьютер. Устройство и программное обеспечение должны обеспечивать:

1) графическое представление хроматограмм;
2) цифровое отображение площади пика;
3) идентификацию пиков по времени удерживания и/или относительному времени удерживания;
4) вычисление и использование коэффициентов чувствительности;
5) использование внутреннего стандарта, внешнего стандарта и представление данных.

6 Реактивы и материалы

6.1 Чистота реактивов

Используют реактивы квалификации ч. д. а. Если нет других указаний, реактивы должны соответствовать спецификации Комитета аналитических реактивов Американского химического общества[2)]. Можно использовать реактивы другой квалификации при условии, что степень чистоты реактива не снижает точности определения.

6.1.1 Алифатический углеводородный растворитель

Изооктан (2,2,4-триметилпентан) ч. д. а., используемый в качестве растворителя (разбавителя) при подготовке испытуемых смесей и для приготовления исходного раствора внутреннего стандарта (**Предупреждение** — Изооктан легко воспламеняется и может быть вреден при проглатывании и вдыхании).

6.1.2 Ароматический растворитель

Толуол ч. д. а., используемый в качестве растворителя (разбавителя) при подготовке систем испытуемых смесей (**Предупреждение** — Толуол ч. д. а. легко воспламеняется и токсичен при вдыхании, проглатывании и всасывании через кожу).

6.1.3 Газ-носитель

Гелий или азот высокой частоты (**Предупреждение** — Гелий и азот представляют собой сжатые (баллонные) газы под высоким давлением). Для дополнительной очистки газа используют молекулярные сита или другие подходящие средства для удаления воды, кислорода и углеводородов. Давление должно быть достаточным для обеспечения постоянного потока газа-носителя (см. 5.1.3).

6.1.4 Газы для детектора

В качестве газов для детектора можно применять водород, азот, воздух и кислород. Газы не должны содержать мешающих примесей, особенно соединений серы (**Предупреждение** — Водород под высоким давлением является чрезвычайно легковоспламеняющимся газом. **Предупреждение** — сжатые воздух и кислород представляют собой газы под высоким давлением и поддерживают горение).

[2)] Reagent Chemicals, American chemical society specifications, American chemical society, Washington, D.C. (Химические реактивы. Спецификация Американского химического общества, Вашингтон, округ Колумбия). Предложения по проверке реактивов, не входящих в списки Американского химического общества, — см. Analar snandards for laboratory chemicals, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K. (Чистые образцы для лабораторных химикатов), а также the United States pharmacopeia and national formulary, U.S. Pharmacopeial convention, Inc. (USPC), Rockville, MD. (Фармакопея США и национальный фармакологический справочник).

6.1.5 Внешние стандарты

Соединения серы и матрицы внешних стандартов должны быть представителями анализируемых соединений серы и матриц образца. Анализ калибровочных материалов для настоящего метода испытаний можно проводить по АСТМ Д 2622 и АСТМ Д 3120. Процедуру внутренней стандартизации можно использовать для получения внешнего стандарта. Если доказано, что матрица не влияет на калибровку, для калибровки можно использовать первичные эталоны (стандарты), приготовленные по 6.1.8. Если обеспечены рабочие характеристики системы (см. 8.3), для калибровки используют только один внешний стандарт. Внешний стандарт должен содержать не менее одного серосодержащего соединения с содержанием серы, аналогичным содержанию серы в анализируемых образцах.

6.1.6 Внутренние стандарты

В качестве внутренних стандартов для настоящего метода испытаний используют дифенилсульфид, 3-хлортиофен и 2-бромтиофен (**Предупреждение** — Серосодержащие соединения легко воспламеняются и являются вредными и опасными для жизни при проглатывании или вдыхании). В качестве внутреннего стандарта можно использовать любое серосодержащее соединение при условии, что оно отсутствует в образце и его пик выходит отдельно от других серосодержащих соединений. Используют вещества высокой чистоты (по возможности чистотой не менее 99 %). Если чистота вещества неизвестна или вызывает сомнение, его анализируют любым подходящим способом и результат используют для обеспечения введения точного количества внутреннего стандарта.

6.1.6.1 Исходный раствор внутреннего стандарта должен содержать от 0,1 до 1,0 г внутреннего стандарта в пересчете на серу в 1 кг растворителя.

6.1.7 Стандарты серосодержащих соединений

Применяют серосодержащие соединения чистотой не менее 99 % (по возможности). Приобретают чистые стандартные образцы всех интересующих серосодержащих соединений (**Предупреждение** — Серосодержащие соединения легко воспламеняются и являются вредными и опасными для жизни при проглатывании или вдыхании). Если чистота неизвестна или вызывает сомнение, анализируют отдельный стандартный образец любым подходящим способом и результат используют для обеспечения введения точного количества стандарта.

6.1.8 Смесь для проверки системы

Готовят гравиметрически исходный раствор серосодержащих соединений по АСТМ Д 4307. Раствор должен охватывать диапазон испарения, соответствующий испытуемым образцам. Например, диметилсульфид — примерно 0,1 г/кг, 2-пропантиол — примерно 0,1 г/кг, диметилдисульфид — примерно 10 г/кг, 3-метилтиофен — примерно 100 г/кг и бензотиофен — примерно 10 г/кг. Готовят рабочий раствор испытуемой смеси разбавлением исходного раствора смесью 10 % толуола в изооктане в соотношении 1000:1. Несмотря на нестабильность 2-пропантиола в течение длительного времени, показателем работы GC системы служит асимметрия пика тиола (меркаптана).

7 Отбор проб

7.1 Следует соблюдать соответствующие процедуры отбора проб. Настоящий метод не распространяется на сжиженные углеводородные газы. Пробы легкоиспаряющихся жидкостей для анализа по настоящему методу отбирают по АСТМ Д 4057. Для проведения нескольких анализов следует отобрать достаточное количество образца (не менее 10—20 г для анализа с использованием внутреннего стандарта). Хранят образцы и стандартные смеси при температуре от 7 °С до 15 °С (от 45 °F до 60 °F). Не следует открывать емкость с образцами или стандартные контейнеры с образцами при температуре выше 15 °С (60 °F).

8 Подготовка аппаратуры

8.1 Хроматограф

Вводят хроматограф в эксплуатацию в соответствии с инструкциями изготовителя. Типичные рабочие условия для хроматографа и детектора приведены в 5.2.1.

8.2 Детектор

Подключают детектор в соответствии с инструкциями изготовителя. По истечении времени, достаточного для установления равновесия (например, 5—10 мин), регулируют сигнал на выходе детектора или на входе интегратора примерно до нуля. Контролируют сигнал несколько минут для проверки соответствия сигнала шума и отсутствия дрейфа нулевой линии.

8.3 Рабочие характеристики системы

Следует оценить совместимость системы ввода со следовыми количествами реакционноспособных серосодержащих соединений. Вводят и анализируют соответствующее количество (например, от 0,1 до 2,0 мкл) смеси для проверки системы (см. 6.1.8). Все серосодержащие соединения должны дать фактически эквимолярный отклик и иметь пик симметричной формы. Вычисляют относительные коэффициенты чувствительности детектора R_{rn} для каждого серосодержащего соединения в смеси (относительно стандарта серосодержащего соединения) по АСТМ Д 4626 или по формуле

$$R_{rn} = \frac{C_n A_r}{C_r A_n}, \quad (1)$$

где C_n — содержание серы в серосодержащем соединении в пересчете на серу;

A_r — площадь пика стандарта серосодержащего соединения;

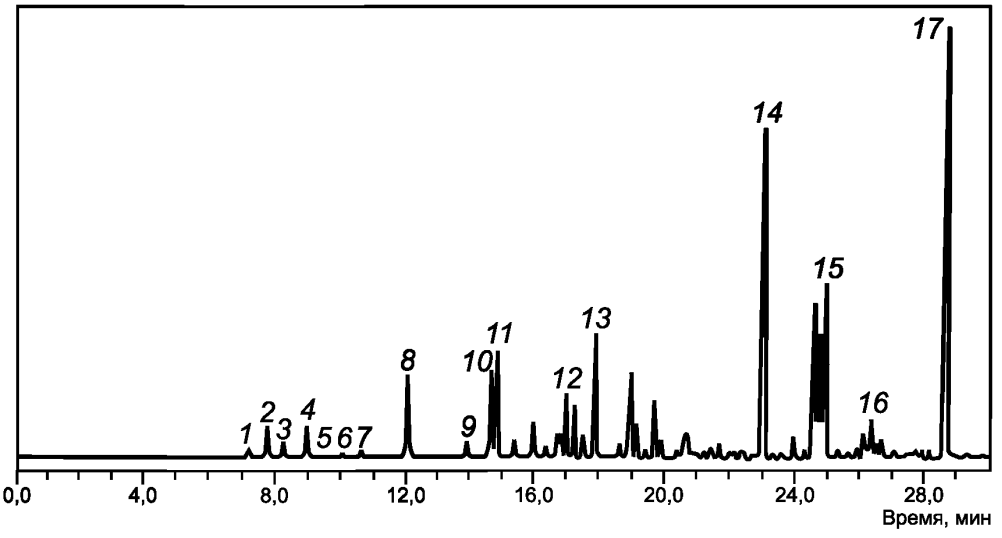
C_r — содержание серы в стандарте серосодержащего соединения в пересчете на серу;

A_n — площадь пика серосодержащего соединения.

Относительный коэффициент чувствительности детектора R_{rn} для каждого серосодержащего соединения не должен отличаться от единицы более чем на ±10 %. Отклонение коэффициента чувствительности более чем на ±10 % или сильно выраженная асимметрия пика указывают на неисправность хроматографа или детектора, которая должна быть устранена для обеспечения надлежащей селективности, чувствительности, линейности и целостности системы. При необходимости оптимизируют систему в соответствии с инструкциями изготовителя.

9 Проведение испытаний

9.1 Перечень типовой аппаратуры и условия проведения анализа приведены в 5.2.1. Времена удерживания для основных соединений серы, характерные для колонки и условий, указанных в 5.2.1, приведены в таблице 1. По возможности времена удерживания интересующих серосодержащих соединений следует определять экспериментально. На рисунке 1 приведена типовая хроматограмма анализа.



1 — этантиол; *2* — диметилсульфид; *3* — дисульфид углерода; *4* — 2-пропантиол; *5* — 2-метил-2-пропантиол; *6* — 1-пропантиол; *7* — этилметилсульфид; *8* — тиофен/2-метил-1-пропантиол; *9* — диметилдисульфид; *10* — 2-метитиофен; *11* — 3-метилтиофен; *12* — С2-тиофены; *13* — диэтилдисульфид; *14* — бензотиофен; *15* — С1-бензотиофены; *16* — С2-бензотиофены; *17* — дифенилсульфид (внутренний стандарт)

Примечание 1 — Рабочие условия приведены в 5.2.1; колонка — открытая капиллярная колонка из кварцевого стекла длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, покрытая пленкой метилсиликона толщиной 4 мкм; температурная программа термостата: поддерживают температуру 10 °С в течение 3 мин, затем нагревают до требуемой температуры со скоростью 10 °С/мин.

Рисунок 1 — Хроматограмма типового образца бензина с общим содержанием серы приблизительно 85 ppm

9.2 Подготовка образцов для анализа с использованием внутреннего стандарта

Количественно добавляют соответствующий внутренний стандарт, растворенный в изооктане или другом подходящем растворителе (исходный раствор внутреннего стандарта по 6.1.6.1), к точно взвешенному количеству образца. Окончательное содержание внутреннего стандарта в аликвоте образца в пересчете на серу должно быть равно примерно половине диапазона содержания соединений серы в исходном образце и составлять в пересчете на серу от 1 до 50 мг/кг.

9.3 Анализ образца с использованием внешнего стандарта

Для калибровки прибора не менее одного раза в день или по мере необходимости используют внешний(ие) стандарт(ы) по 6.1.5. Объем внешнего стандарта, вводимого при калибровке, должен быть таким же, как объем образца, вводимого для анализа.

9.4 Хроматографический анализ

Вводят в газовый хроматограф аликвоту представительной пробы. При использовании внутреннего стандарта аликвота образца должна содержать определенное количество внутреннего стандарта (см. 6.1.6). Следят за тем, чтобы объем вводимого образца или стандарта не вызывал насыщение детектора, признаком которого являются пики с плоскими вершинами. Стандартный объем пробы составляет от 0,1 до 2,0 мкл. Получают хроматограмму с помощью потенциометрического регистратора (графически), цифрового интегратора или компьютера. Проверяют график или цифровые данные на наличие ошибок.

10 Вычисления

10.1 Массовая концентрация серосодержащих соединений в пересчете на серу

После идентификации интересующих соединений серы по времени удерживания измеряют площадь пика каждого серосодержащего соединения.

10.1.1 Вычисление массовой концентрации серы с использованием внутреннего стандарта

Сравнивают площадь пика каждого интересующего серосодержащего соединения с площадью пика внутреннего стандарта. Вычисляют массовую концентрацию серы C_n, мг/кг, для каждого пика по формуле

$$C_n = \frac{C_i W_i A_n}{W_{sx} A_i}, \quad (2)$$

где C_i — массовая концентрация внутреннего стандарта в исходном растворе в пересчете на серу, мг/кг;

W_i — масса исходного раствора внутреннего стандарта, добавленного в образец, мг;

A_n — площадь пика серосодержащего соединения;

W_{sx} — масса аликвоты образца, мг;

A_i — площадь пика внутреннего стандарта.

10.1.2 Вычисление массовой концентрации с использованием внешнего стандарта

Выбирают соответствующий внешний стандарт (см. 6.1.5) для калибровки. Соединение(я) серы и матрица выбранного внешнего стандарта должны быть представительными пробами анализируемого образца. Сравнивают площадь пика каждого интересующего серосодержащего соединения с площадью пика внешнего стандарта. Определяют массовую концентрацию C_n, мг/кг, в пересчете на серу для каждого пика по формуле

$$C_n = \frac{C_e D_e A_n}{D_{sx} A_e}, \quad (3)$$

где C_e — концентрация внешнего стандарта в пересчете на серу, мг/кг;

D_e — плотность матрицы внешнего стандарта;

A_n — площадь пика серосодержащего соединения;

D_{sx} — плотность матрицы образца;

A_e — площадь пика внешнего стандарта.

Данная формула основана на предположении, что вводят эквивалентные объемы образца и стандарта.

10.2 Записывают концентрацию каждого серосодержащего соединения в пересчете на серу в миллиграммах на килограмм (ppm w) с точностью до соответствующей значащей цифры.

10.3 Массовая концентрация общей серы в образце

Вычисляют массовую концентрацию серы в образце C_{Stot}, мг/кг, суммируя массовые концентрации серы всех серосодержащих компонентов (известных и неизвестных), по формуле

$$C_{Stot} = \Sigma C_n, \quad (4)$$

где C_n — массовая концентрация серы для каждого пика в пересчете на серу, мг/кг.

10.4 В протоколе записывают значение массовой концентрации серы (мг/кг) с точностью до соответствующей значащей цифры.

10.5 Массовая концентрация серосодержащего соединения как вещества

Концентрацию серосодержащих соединений серы по 9.1 определяют в пересчете на серу. В некоторых случаях представляет интерес концентрация серосодержащих соединений как вещества C_w, которую вычисляют по формуле

$$C_w = \frac{C_n M}{S32{,}07}, \quad (5)$$

где C_n — концентрация серосодержащего соединения в пересчете на серу;

M — молярная масса соединения, г/моль;

S — число атомов серы в молекулярной формуле соединения;

32,07 — масса одного моля серы, г.

11 Прецизионность и смещение[3)]

11.1 Данных для определения прецизионности и смещения настоящего метода с использованием атомно-эмиссионного детектора недостаточно. Прецизионность метода была установлена с использованием хемилюминесцентного детектора на серу на основании статистической обработки результатов межлабораторных исследований.

11.1.1 Повторяемость

Расхождение результатов последовательных испытаний, полученных одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянных рабочих условиях на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода, может превышать значения, приведенные в таблицах 2 и 3, только в одном случае из 20.

Таблица 2 — Хемилюминесцентный детектор на серу с использованием внутреннего стандарта

Параметр	Концентрация серы, мг/кг	Повторяемость, мг/кг
Один стабильный компонент	От 1 до 100 включ.	0,11 × концентрацию
Общее содержание серы	От 10 до 200 включ.	0,12 × концентрацию

Таблица 3 — Хемилюминесцентный детектор на серу с использованием внешнего стандарта

Параметр	Концентрация серы, мг/кг	Повторяемость, мг/кг
Один стабильный компонент	От 1 до 100 включ.	0,31 × концентрацию
Общее содержание серы	От 10 до 200 включ.	0,24 × концентрацию

11.1.2 Воспроизводимость

Расхождение результатов двух единичных и независимых испытаний, полученных разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени, может превышать следующие значения, приведенные в таблицах 4 и 5, только в одном случае из 20.

[3)] Подробные данные можно получить в ASTM International Headquarters при запросе Research Report RR:D02-1335.

Таблица 4 — Хемилюминесцентный детектор на серу с использованием внутреннего стандарта

Параметр	Концентрация серы, мг/кг	Воспроизводимость, мг/кг
Один стабильный компонент	От 1 до 100 включ.	0,42 × концентрацию
Общее содержание серы	От 10 до 200 включ.	0,33 × концентрацию

Таблица 5 — Хемилюминесцентный детектор на серу с использованием внешнего стандарта

Параметр	Концентрация серы, мг/кг	Воспроизводимость, мг/кг
Один стабильный компонент	От 1 до 100 включ.	0,53 × концентрацию
Общее содержание серы	От 10 до 200 включ.	0,52 × концентрацию

11.2 Смещение не установлено, поскольку отсутствует стандартный образец, подходящий для измерения смещения настоящего метода испытаний.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных стандартов АСТМ национальным и межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного стандарта ASTM	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального (межгосударственного) стандарта
ASTM D 2622	NEQ	ГОСТ Р 53203—2008 «Нефтепродукты. Определение серы методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии с дисперсией по длине волны»
ASTM D 3120	IDT	ГОСТ Р 54288—2010 «Углеводороды нефтяные светлые жидкие. Количественное определение следов серы методом окислительной микрокулонометрии»
ASTM D 4057	NEQ	ГОСТ 31873—2012 «Нефть и нефтепродукты. Методы ручного отбора проб»
ASTM D 4307	—	*
ASTM D 4626	—	*

* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его принятия рекомендуется использовать перевод на русский язык данного стандарта АСТМ.

Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:

- IDT — идентичные стандарты;
- NEQ — неэквивалентные стандарты.

УДК 668.71:543.544.3:006.354 ОКС 75.080

Ключевые слова: светлые жидкие нефтепродукты, определение серосодержащих соединений, метод газовой хроматографии, селективное детектирование серы

Редактор *А.А. Бражников*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Л.С. Лысенко*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 08.09.2016. Подписано в печать 15.09.2016. Формат $60^{1}/_{8}$. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,65. Тираж 35 экз. Зак. 2203.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта.

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru