ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 56341— 2015

УГЛЕВОДОРОДЫ АРОМАТИЧЕСКИЕ И ПРОДУКТЫ РОДСТВЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ

Определение общего содержания серы методом ультрафиолетовой флуоресценции

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2015

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ» (ФГУП «ВНИИ СМТ») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 160 «Продукция нефтехимического комплекса»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 10 февраля 2015 г. № 68-ст

4 Настоящий стандарт идентичен стандарту АСТМ Д 7183−12 «Стандартный метод определения общего содержания серы в ароматических углеводородах и родственных химических продуктах ультрафиолетовой флуоресценцией» (ASTM D 7183−12 «Standard test method for determination of total sulfur in aromatic hydrocarbons and related chemicals by ultraviolet fluorescence»).

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 стандарты Российской Федерации и межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Правила применения настоящего стандарта установлены в ГОСТ Р 1.0—2012 (раздел 8). 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 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.ru)

© Стандартинформ, 2015

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УГЛЕВОДОРОДЫ АРОМАТИЧЕСКИЕ И ПРОДУКТЫ РОДСТВЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ

Определение общего содержания серы методом ультрафиолетовой флуоресценции

Aromatic hydrocarbons and related chemicals.
Determination of total sulfur by method of ultraviolet fluorescence

Дата введения — 2016—01—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод определения серы в ароматических углеводородах, их производных и родственных химических продуктах методом ультрафиолетовой флуоресценции.

1.2 Настоящий метод применим к образцам с содержанием серы от 0,5 до 100 мг/кг.

1.3 Результаты испытаний по настоящему методу можно использовать для определения соответствия продукции требованиям спецификаций. Результаты испытаний записывают в соответствии с правилами округления по АСТМ Е 29.

1.4 Значения в единицах системы СИ считаются стандартными.

1.5 В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности, связанных с его использованием. Пользователь стандарта несет ответственность за обеспечение соответствующих мер безопасности и охраны здоровья и определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием. Меры предосторожности приведены в разделе 9.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие документы:

2.1 Стандарты АСТМ[1)]

АСТМ Д 1555 Метод испытания для вычисления объема и массы товарных ароматических углеводородов и циклогексана (ASTM D 1555, Test method for calculation of volume and weight of industrial aromatic hydrocarbons and cyclohexane)

АСТМ Д 3437 Практика отбора образцов и обращения с жидкими циклическими продуктами (ASTM D 3437, Practice for sampling and handling liquid cyclic products)

АСТМ Д 6809 Руководство по процедурам контроля и обеспечения качества для ароматических углеводородов и родственных материалов (ASTM D 6809, Guide for quality control and quality assurance procedures for aromatic hydrocarbons and related materials)

АСТМ Е 29 Практика использования значащих цифр результатов испытаний для определения соответствия спецификациям (ASTM E 29, Practice for using significant digits in test data to determine conformance with specifications)

АСТМ Е 691 Практика проведения межлабораторных исследований для определения прецизионности метода испытаний (ASTM E 691, Practice for conducting an interlaboratory study to determine the precision of a test method)

2.2 Другие документы

Постановления OSHA, часть 29 Свода федеральных правил (США), параграфы 1910.1000 и

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

1910.1200 (OSHA Regulations, 29 CFR paragraphs 1910.1000 and 1910.1200[1])

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1.1 **окислительный пиролиз** (oxidative pyrolysis): Процесс сжигания образца в атмосфере, обогащенной кислородом, при высокой температуре для разложения его компонентов на элементные оксиды.

3.2 **ультрафиолетовая флуоресценция** (ultraviolet fluorescence): Излучение в области электромагнитного спектра с длиной волны от 100 до 3900 А, которое возбуждает молекулы SO_2 в SO_2*.

4 Сущность метода

Образец вводят непосредственно в трубку для сжигания или помещают в лодочку для образца. Затем лодочку помещают в высокотемпературную трубку для сжигания, в которой сера окисляется до диоксида серы (SO_2) в атмосфере, обогащенной кислородом. Воду, образующуюся при сгорании образца, удаляют, а газы подвергают воздействию ультрафиолетового (УФ) излучения. SO_2 поглощает энергию УФ излучения и переходит в возбужденное состояние SO_2*. При возвращении в стабильное состояние SO_2* испускает излучение, которое детектируется фотоэлектронным умножителем. Результирующий сигнал является показателем содержания серы в образце.

5 Назначение и применение

Некоторые промышленные катализаторы, используемые при нефтепереработке и химической очистке, отравляются в присутствии следовых количеств серы, содержащихся в сырье. Настоящий метод испытаний можно использовать для контроля содержания серы при производстве ароматических углеводородов, их производных и родственных химических продуктов и определения содержания серы в готовых продуктах.

6 Помехи

6.1 Определению серы мешают галогены при концентрации более 10 % и азот в концентрации более 1500 мг/кг.

6.2 Вода, образующаяся при сгорании образца, если ее не удалить перед поступлением газа в детектор, может мешать определению серы.

7 Аппаратура

7.1 Пиролизная печь

Электрическая печь, обеспечивающая поддержание температуры, достаточной для испарения и пиролиза образца и окисления серы до SO_2. Фактическая температура должна быть рекомендована изготовителем конкретной печи.

7.2 Кварцевая пиролизная трубка

Кварцевая пиролизная трубка, выдерживающая температуру от 900 °С до 1200 °С, рекомендованная изготовителем оборудования.

7.3 Микрошприц

Микрошприц, обеспечивающий введение от 5 до 250 мкл образца в соответствии с инструкцией изготовителя прибора.

7.4 Инжектор с постоянной скоростью введения образца

При введении образца в пиролизную печь с помощью микрошприца следует использовать инжектор, обеспечивающий введение образца с постоянной скоростью, или модуль для ввода жидкости.

7.5 Автоматический дозатор жидкости

Автоматический дозатор (автосамплер), обеспечивающий введение от 5 до 250 мкл образца.

7.6 Автоматическая система ввода лодочки

Если прибор оснащен системой ввода, используют устройство для перемещения лодочки в печь с контролируемой скоростью.

---

[1] Можно ознакомиться в Управлении документов Правительственной типографии США, 732 N. Capitol St., NW, Mail Stop: SDE, Washington, DC 20401, gost.e-ecolog.ru

7.7 Регулирование расхода

Прибор должен быть оснащен регулятором расхода, обеспечивающим поддержание постоянной скорости подачи кислорода и газа-носителя.

7.8 Осушительная трубка

Прибор должен быть оснащен устройством для удаления водяного пара.

8 Реактивы

8.1 Чистота реактивов

Для испытаний используют реактивы квалификации ч. д. а. Если нет других указаний, реактивы должны соответствовать спецификации Комитета аналитических реактивов Американского химического общества[1)]. Можно использовать реактивы другой квалификации при условии, что степень чистоты реактива не снижает точность результатов определения.

8.2 Инертный газ

Можно использовать аргон (Ar) или гелий (He) чистотой не менее 99,99 % мол.

8.3 Газообразный кислород

Используют кислород чистотой не менее 99,99 % мол.

8.4 Растворитель

Выбирают растворитель, обеспечивающий растворение серосодержащих соединений. Температура кипения растворителя должна быть близка к температуре кипения анализируемого образца. Например, можно использовать метанол, изооктан и *п*-ксилол (см. примечания 1 и 2).

Примечание 1 – Быстрая проверка может быть проведена введением растворителя и образца один или два раза и сравнением значений вычисленной относительной площади.

Примечание 2 – Для всех растворителей должно быть известно содержание серы или оно должно быть незначительным, чтобы не влиять на результаты испытания.

8.5 Дибензотиофен

Дибензотиофен с содержанием серы 17,399 % масс. (молекулярный вес 184,26) (см. примечание 3).

Примечание 3 – Необходима поправка на содержание химических примесей. Обычно используют дибензотиофен чистотой 98 %.

8.6 Кварцевая вата (при необходимости).

8.7 Исходный раствор с содержанием серы примерно 870–1044 мкг/см^3

Можно использовать имеющийся в продаже стандартный раствор. Для приготовления исходного раствора в градуированную мерную колбу вместимостью 100 см^3 взвешивают 0,5–0,6 г дибензотиофена с точностью до 0,1 мг, доводят до метки выбранным растворителем и перемешивают. Концентрацию исходного раствора, мкг *S*/см^3 растворителя, определяют по формуле (1). Для получения необходимой концентрации серы можно дополнительно разбавлять исходный раствор (см. примечания 4 и 5). Можно приготовить другие объемы растворов при условии, что они соответствуют указанной концентрации.

$$\text{мкг } S/\text{см}^3 \text{ растворителя} = \frac{\text{г } DBT \cdot 0{,}174 \cdot \text{чистоту } DBT \cdot 10^6}{100 \text{ см}^3 \text{ растворителя}}, \quad (1)$$

где *DBT* – дибензотиофен (содержание серы в *DBT* – 17,3994%).

Примечание 4 – Рабочие стандарты периодически заменяют в зависимости от частоты использования и срока хранения. Срок хранения растворов приблизительно 3 мес.

Примечание 5 – Все новые калибровочные стандарты сравнивают с предыдущим стандартом.

9 Предостережение

9.1 Следует строго соблюдать правила, инструкции по охране труда и технике безопасности при работе с материалами, используемыми в настоящем методе.

9.2 В настоящем методе применяют высокую температуру. Следует соблюдать осторожность

[1)] 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. Annular Standards 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).

при использовании горючих материалов рядом с пиролизной печью.

9.3 Воздействие ультрафиолетового излучения вредно для здоровья. Следует избегать воздействия не только прямого, но и рассеянного ультрафиолетового излучения на любую часть тела, особенно на глаза.

10 Отбор образцов

10.1 Отбор образцов – по АСТМ Д 3437.

11 Подготовка аппаратуры

11.1 Прибор регулируют в соответствии с инструкцией изготовителя.

11.2 Регулируют поток газа и температуру пиролиза в соответствии с рабочими условиями, рекомендуемыми изготовителем прибора.

11.3 Процедура введения образцов зависит от изготовителя прибора и используемой системы ввода.

11.4 Используют автоматический дозатор или инжектор с постоянной скоростью введения образца для прибора с вертикальной пиролизной печью.

11.5 Предварительно прокаливают лодочки, которые будут использоваться для испытания.

12 Калибровка и стандартизация

12.1 Используя стандартный исходный раствор серы (8.7), готовят серию калибровочных стандартов, охватывающих диапазон ожидаемых концентраций серы. Если ожидаемые концентрации серы охватывают диапазон от 0 до 1,0 мг/кг и от 1 до 100 мг/кг, следует построить два графика – один график, охватывающий диапазон от 0 до 1,0 мг/кг (низкие значения серы) и другой – охватывающий диапазон от 1,0 до 100,0 мг/кг (высокие значения серы).

Примечание 6 – Если ожидаемое содержанием серы менее 1 мг/кг, калибровочный график получают с использованием автоматического дозатора или инжектора с постоянной скоростью введения образца и стандартных растворов, приготовленных из исходного раствора серы, охватывающих диапазон ожидаемой концентрации серы в образце. При построении кривой следуют рекомендациям изготовителя прибора.

Примечание 7 – Построение калибровочного графика для концентрации серы от 1 до 100 мг/кг проводят в соответствии с рекомендациями изготовителя прибора.

12.2 Массу образца можно определить по объему с помощью шприца или взвешиванием.

12.3 Для измерения объема заполняют микрошприц стандартным раствором, тщательно удаляют все пузырьки, нажимая на поршень, доводят его до калиброванной метки и записывают объем жидкости. После ввода раствора записывают объем жидкости в микрошприце. Объем введенной жидкости равен разности между двумя показаниями объемов. Для использования этого способа необходимо значение плотности образца, известное или измеренное с точностью до третьего десятичного знака.

12.4 Массу введенного образца можно определить взвешиванием пустого микрошприца до и после заполнения образцом. Этот способ обеспечивает большую точность определения массы введенного образца, чем по измерению объема, при использовании весов с точностью взвешивания ± 0,0001 г.

12.5 При введении образцов в прибор следуют рекомендациям изготовителя.

12.6 При наличии проблем с калибровочными стандартами для их устранения следуют рекомендациям изготовителя прибора.

12.7 Строят график линейной регрессии (зависимости содержания серы (мкг) от площади), используя количество точек в соответствии с рекомендациям изготовителя

12.8 Коэффициент корреляции графика линейной регрессии должен быть не менее 0,99. При невыполнении этого требования исследуют каждую точку на графике для выявления отсутствующих точек. Исправляют ошибку и вводят новые стандартные растворы.

13 Проведение испытаний

13.1 Используют образец для испытаний по разделу 10. Концентрация серы в образце должна быть меньше концентрации самого высокого значения диапазона и больше концентрации самого низкого значения диапазона, использованного при калибровке.

13.2 Выбирают объем образца в соответствии с рекомендациями изготовителя прибора.

13.3 Вводят образец в соответствии с рекомендациями изготовителя прибора.

13.4 Определяют концентрацию серы как среднеарифметическое значение результатов трех определений, вычисленных с использованием программного обеспечения. Следует убедиться, что результаты повторных определений являются повторяемыми.

14 Вычисления

14.1 Вычисленные с помощью программного обеспечения, результаты отображаются на дисплее и распечатываются в ppm (мг/кг) в соответствии с используемым прибором. Значение плотности вводят при вводе данных образца, и оно используется прибором для преобразования объемной концентрации в массовую.

14.2 Содержание серы, мг/кг, с использованием измеренного объема и известной плотности (АСТМ Д 1555) вычисляют по формуле

$$\text{Содержание серы} = \frac{M - B}{V\,D}, \qquad (2)$$

где M – определенное содержание серы, мкг;
B – содержание серы в холостом опыте, мкг;
V – объем образца, $см^3$;
D – плотность образца, $г/см^3$.

14.3 Содержание серы, мг/кг, с использованием массы образца вычисляют по формуле

$$\text{Содержание серы} = \frac{M - B}{w}, \qquad (3)$$

где M – определенное содержание серы, мкг;
B – содержание серы в холостом опыте, мкг;
w – масса образца, г.

15 Протокол испытаний

15.1 В протоколе испытаний содержание серы, мг/кг, указывают с точностью до 0,01 мг/кг для образцов с содержанием серы менее 1 мг/кг и с точностью до 0,1 мг/кг – для образцов с содержанием серы более 1 мг/кг.

16 Прецизионность и смещение[1)]

16.1 Прецизионность настоящего метода была получена в 2004 г. в соответствии с АСТМ Е 691 на основании результатов межлабораторных исследований по определению содержания общей серы в ароматических углеводородах и родственных химических веществах методом ультрафиолетовой флуоресценции. Были проведены испытания 5 разных материалов с содержанием серы от 0,05 до 0,9 мг/кг (таблица 1) в 19 лабораториях. Результаты испытаний для материалов с содержанием серы 0,05 и 0,1 мг/кг были исключены из-за высокой нестабильности. Использованы результаты испытаний 3 материалов с содержанием серы от 15 до 90 мг/кг (таблица 2) в 25 лабораториях. За результат испытания принимали среднеарифметическое значение результатов 3 повторных определений для каждого материала (лаборатории приводили все 3 результата для каждого материала). Все образцы были приготовлены из *n*-ксилола высокой чистоты путем добавления известного количества серы.

Таблица 1 – Прецизионность для содержания серы от 0,05 до 0,9 мг/кг

Содержание серы	Среднеарифметическое значение X	Предел повторяемости r	Предел воспроизводимости R
Холостой опыт	0,051	–	–
0,498	0,500	0,083	0,216
0,892	0,850	0,063	0,280

[1)] Подтверждающие данные хранятся в штаб-квартире ASTM International и могут быть получены по запросу исследовательского отчета RR:D16-1035.

Т а б л и ц а 2 – Прецизионность для содержания серы от 15 до 90 мг/кг

Содержание серы	Среднеарифметическое значение X	Предел повторяемости r	Предел воспроизводимости R
15,0	15,69	1,61	6,10
64,5	67,09	7,10	21,73
91,0	94,34	8,14	20,87

16.1.1 Повторяемость

Два результата испытаний считают неудовлетворительными, если расхождение результатов двух определений для одного и того же материала, полученных в одной и той же лаборатории одним и тем же оператором на одном и том же испытательном оборудовании в один день превышает *r*.

16.1.2 Воспроизводимость

Два результата испытаний считают неудовлетворительными, если расхождение результатов двух определений для одного и того же материала, полученных в разных лабораториях разными операторами на разном оборудовании превышает *R*.

16.1.3 Любая оценка в соответствии с приведенными определениями будет справедлива с доверительной вероятностью 95 %.

16.2 Смещение

Смещение не установлено в связи с отсутствием пригодного эталонного материала.

17 Обеспечение качества и контроль качества

17.1 Рекомендуемые процедуры QA/QC, которые можно использовать для настоящего метода испытаний, приведены в АСТМ Д 6809. Для обеспечения качества результатов испытаний по настоящему методу оператору рекомендуется выбирать и выполнять соответствующие процедуры QA/QC по АСТМ Д 6809.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных стандартов АСТМ национальным стандартам Российской Федерации (и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам)

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного стандарта АСТМ	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
АСТМ Д 1555–09	–	*
АСТМ Д 3437–11	–	*
АСТМ Д 6809–12	–	*
АСТМ Е 29–13	–	*
АСТМ Е 691–13	–	*
*Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного стандарта АСТМ. Перевод данного стандарта АСТМ находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.		

УДК 547.53:543.632.461:543.422.3-76:006.354 ОКС 71.080 IDT

Ключевые слова: ароматические углеводороды, общее содержание серы, метод ультрафиолетовой флуоресценции

Подписано в печать 02.03.2015. Формат 60x841/8.

Усл. печ. л. 1,40. Тираж 31 экз. Зак. 464.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru