МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 32139— 2013

НЕФТЬ И НЕФТЕПРОДУКТЫ

Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

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

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 7 июня 2013 г. № 43)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт

4 Настоящий стандарт идентичен стандарту ASTM D 4294—10 Standard test method for sulfur in petroleum and petroleum products by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (Стандартный метод определения серы в нефти и нефтепродуктах энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрией).

Стандарт ASTM разработан подкомитетом D02.03 по элементному анализу комитета ASTM D02 по нефтепродуктам и смазочным материалам.

Перевод с английского языка (en).

Настоящий стандарт подготовлен на основе ГОСТ Р 51947—2002 «Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии».

Официальные экземпляры стандарта ASTM, на основе которого подготовлен настоящий межгосударственный стандарт, стандарты, на которые даны ссылки, имеются в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ 1.5—2001 (подраздел 3.6).

Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным стандартам приведены в дополнительном приложении ДА.

Степень соответствия — идентичная (IDT)

5 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 14 августа 2013 г. № 513-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 32139—2013 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2014 г.

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «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

© Стандартинформ, 2014

В Российской Федерации 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 . . . 2
3 Сущность метода . . . 3
4 Назначение и применение . . . 3
5 Помехи . . . 3
6 Аппаратура . . . 4
7 Реактивы . . . 5
8 Подготовка кюветы для образца . . . 6
9 Калибровка . . . 6
10 Подготовка аппаратуры . . . 9
11 Отбор проб . . . 9
12 Проведение испытания . . . 9
13 Расчет . . . 10
14 Протокол . . . 10
15 Контроль качества . . . 11
16 Прецизионность и отклонение . . . 11
Приложения X (справочные) . . . 14
X1 Дополнительные положения по прецизионности для дизельного топлива . . . 14
X2 Дополнительные положения по прецизионности для бензина . . . 15
X3 Обращение с топливами, содержащими оксигенаты . . . 16
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным стандартам . . . 17

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

НЕФТЬ И НЕФТЕПРОДУКТЫ

Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии

Petroleum and petroleum products.
Determination of sulfur content by method of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Дата введения — 2014—07—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод определения общего содержания серы в нефти и нефтепродуктах, представляющих собой однофазные продукты и жидкости в условиях окружающей среды, способные разжижаться при умеренном нагревании или растворимые в углеводородных растворителях. Такими продуктами являются дизельное топливо, реактивное топливо, керосин, другие дистилляты нефти, нафта, нефтяной остаток, базовое смазочное масло, гидравлическое масло, сырая нефть, неэтилированный бензин, этанольное топливо, биодизельное топливо (см. примечание 2) и другие подобные нефтепродукты.

Примечание 1 — Топлива, содержащие в качестве оксигенатов этанол или метанол, концентрация которого превышает значение, указанное в таблице 1, могут быть испытаны настоящим методом, но определения прецизионности и отклонения к ним неприменимы (см. приложение Х3).

Примечание 2 — С целью обеспечения точности результатов испытаний образцов с высоким содержанием кислорода (более 3 % масс.) они должны быть разбавлены, как указано в 1.3, или должен быть проведен подбор матрицы, соответствующей образцу.

Таблица 1 — Содержание мешающих компонентов[A)]

Наименование элемента	Допустимое содержание, % масс.
Фосфор	0,3
Цинк	0,6
Барий	0,8
Свинец	0,9
Кальций	1
Хлор	3
Этанол (см. примечание 11)	8,6
Метанол (см. примечание 11)	6
Метиловые эфиры жирных кислот (FAME)	5
[A)] Содержания веществ в настоящей таблице были определены путем расчета суммы произведений массового коэффициента поглощения на массовую долю каждого присутствующего элемента. Расчет был проведен для разбавленных представительных образцов, содержащих около 3 % мешающих веществ и 0,5 % серы.	

Издание официальное

1.2 Межлабораторными испытаниями при определении прецизионности было установлено, что диапазон определения серы настоящим методом составляет от 17,0 мг/кг до 4,6 % масс. Оценка объединенного предела количественного определения (PLOQ) настоящего метода испытания, рассчитанная по ASTM D 6259, составляет 16,0 мг/кг. Поскольку оборудование, представленное настоящим методом, может отличаться по чувствительности, то применимость настоящего метода испытания для содержания серы приблизительно менее 20,0 мг/кг должна определяться в каждом конкретном случае. Оценка предела обнаружения равна трехкратному стандартному отклонению воспроизводимости, а оценка предела количественного определения[1)] — десятикратному стандартному отклонению воспроизводимости.

1.3 Образцы с содержанием серы более 4,6 % масс. могут быть разбавлены таким образом, чтобы содержание серы в разбавленном продукте находилось в диапазоне определения, предусмотренном настоящим методом испытания. По сравнению с неразбавленными образцами, разбавленные образцы могут давать бóльшие ошибки, чем приведенные в разделе 16.

1.4 Испытания летучих образцов (таких, как бензин с высоким давлением насыщенных паров или легкие углеводороды) могут не соответствовать установленной прецизионности из-за избирательных потерь легких продуктов во время испытания.

1.5 Основным допущением настоящего метода испытания является предположение, что матрицы стандартов и образцов хорошо соответствуют друг другу или что различия в матрицах учтены (5.2). Несоответствие матриц может быть вызвано расхождениями в соотношении С/Н между образцами и стандартами (см. раздел 5) или присутствием других гетероатомов.

1.6 Значения в единицах системы СИ рассматривают как стандартные. В настоящем стандарте другие единицы измерения не используют.

1.7 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 персонала, а также определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные документы. Для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного документа (включая все его изменения)[2)].

ASTM D 4057 Practice for manual sampling of petroleum and petroleum products (Руководство по ручному отбору проб нефти и нефтепродуктов)

ASTM D 4177 Practice for automatic sampling of petroleum and petroleum products (Руководство по автоматическому отбору проб нефти и нефтепродуктов)

ASTM D 6259 Practice for determination of a pooled limit of quantitation (Руководство по определению объединенного предела количественного определения)

ASTM D 6299 Practice for applying statistical quality assurance and control charting techniques to evaluate analytical measurement system performance (Руководство по применению статистических приемов обеспечения качества и контрольных диаграмм для оценки работы аналитической измерительной системы)

ASTM D 7343 Practice for optimization, sample handling, calibration, and validation of X-ray fluorescence spectrometry methods for elemental analysis of petroleum products and lubricants (Руководство по оптимизации, работе с образцами, калибровке и проверке методов рентгенофлуоресцентной спектрометрии для элементного анализа нефтепродуктов и смазочных материалов)

ASTM E 29 Practice for using significant digits in test data to determine conformance with specifications (Руководство по применению значащих цифр в данных испытаний для определения соответствия спецификациям)

[1)] Analytical Chemistry, Vol. 55, 1983, pp. 2210—2218 (Аналитическая химия, том 55, 1983 г., с. 2210—2218).

[2)] По вопросу стандартов ASTM следует посетить ASTM website, gost.e-ecolog.ru ратиться к службе ASTM по работе с клиентами на gost.e-ecolog.ru носительно тома ежегодного сборника стандартов ASTM следует обратиться на страницу ASTM Website standard's Document Summary.

3 Сущность метода

3.1 Испытуемый образец помещают в пучок лучей, испускаемых рентгеновской трубкой. Измеряют результирующее возбужденное характеристическое рентгеновское излучение и для получения значения общего содержания серы в процентах по массе или миллиграммах на килограмм сравнивают полученный сигнал счетчика импульсов с сигналами, полученными при испытании заранее приготовленных калибровочных образцов, которые охватывают исследуемый диапазон концентраций: 0,0 % масс. — 0,1 % масс.; 0,1 % масс. — 1,0 % масс.; 1,0 % масс. — 5,0 % масс. (ASTM D 7343).

4 Назначение и применение

4.1 Настоящий метод испытания обеспечивает быстрое и точное определение общего содержания серы в нефти и нефтепродуктах при минимальной подготовке образца. Обычное время анализа образца составляет от 1 до 5 мин.

4.2 Качество многих нефтепродуктов связано с количеством присутствующей в них серы. Информация о содержании серы необходима для производственных целей. Кроме того, на федеральном, государственном и местном уровнях действуют регламенты, которые ограничивают содержание серы в некоторых топливах.

4.3 Настоящий метод испытания предусматривает способ, позволяющий определить соответствие нефтепродуктов техническим условиям или ограничениям по содержанию серы, установленным регламентами.

4.4 Если настоящий метод применяют к нефтепродуктам с матрицей, значительно отличающейся от матрицы калибровочных материалов, установленных в 9.1, то при представлении результатов следует соблюдать предупреждения и рекомендации, указанные в разделе 5.

5 Помехи

5.1 Спектральные помехи обусловлены близостью характеристических рентгеновских линий элементов, содержащихся в образце, и ограниченной способностью детектора полностью разделять их. В результате образуются спектральные пики, которые перекрывают друг друга. Спектральные помехи могут возникать от образцов, содержащих алкилсвинец, кремний, фосфор, кальций, калий, галогениды и частицы катализатора в концентрациях, превышающих десятую часть измеренной концентрации серы или более чем несколько сот миллиграмм на килограмм (ppm). Для введения поправок на помехи следует обратиться к инструкции изготовителя.

5.2 Эффекты матрицы обусловлены изменениями концентрации элементов в образце. Эти изменения непосредственно влияют на поглощение рентгеновских лучей и изменяют интенсивность излучения каждого элемента. Например, присадки, улучшающие эксплуатационные характеристики, такие как оксигенаты в бензине, могут влиять на содержание серы. Другие, связанные с матрицей помехи, могут возникнуть из-за присадок, содержащих тяжелые металлы, алкилсвинец, такие элементы, как кремний, фосфор, кальций, калий и галогениды, особенно если они присутствуют в концентрациях, превышающих десятую часть измеренной концентрации серы или более чем несколько сот миллиграмм на килограмм [частей на миллион (ppm)]. Эти типы помех всегда присутствуют при рентгенофлуоресцентном анализе и не имеют отношения к спектральным помехам.

5.3 Компенсировать оба типа помех, указанных в 5.1 и 5.2, в современных приборах можно, используя встроенное программное обеспечение для обратной свертки спектров или внесением поправки на перекрывание и поправки на межэлементное влияние с помощью множественной регрессии или других математических методов.

5.4 Обычно нефтепродукты, имеющие состав, отличающийся от масел, указанных в 9.1, могут быть испытаны со стандартами, приготовленными на основе материалов с тем же самым или аналогичным составом. Таким образом, бензин можно моделировать смешиванием изооктана с толуолом в соотношении, которое приближается к истинному содержанию ароматических углеводородов в испытуемых образцах. Испытания стандартов, полученных из моделированного бензина, должны приводить к более точным результатам, чем результаты испытаний, полученные с использованием белых масел. Предложения по использованию разбавителей приведены в таблице 2.

Таблица 2 — Разбавители матрицы

Матрица	Разбавитель матрицы	Альтернативный разбавитель
Дизельное топливо	Дизельное топливо	Керосин
Лигроин	Керосин	—
Керосин	Керосин	Дизельное топливо
Остаточные продукты	Смазочное масло	MOWH[A)]
Базовые смазочные масла	Смазочное масло	MOWL[B)]
Гидравлическое масло	Смазочное масло	MOWL[B)]
Сырая нефть	Смазочное масло	MOWH[A)]
Реактивное топливо	Керосин	—
Бензин	Бензин	—
[A)] Тяжелое белое минеральное масло. [B)] Легкое белое минеральное масло.		

Примечание 3 — Для нефтепродуктов, содержащих взвешенную воду, рекомендуется обезводить образец перед проведением испытания, или образец должен быть тщательно гомогенизирован и немедленно испытан. Помехи — максимальные, если вода образует слой над прозрачной пленкой, что приведет к изменению интенсивности рентгеновских лучей при определении серы. Одним из методов полного удаления воды является центрифугирование образца в условиях герметичности и при соблюдении всех мер по обеспечению сохранения целостности испытуемого образца.

6 Аппаратура

6.1 Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр

Используют любые энергодисперсионные рентгенофлуоресцентные спектрометры, если их конструкция включает указанные далее устройства и результаты, полученные на таком спектрометре, эквивалентны полученным на образцах, представляющих интерес. Конструкция должна включать следующие устройства:

6.1.1 Источник рентгеновского излучения с энергией возбуждения более 2,5 кэВ.

6.1.2 Съемную кювету для образца диаметром не менее 10 мм со сменными, пропускающими рентгеновские лучи окошками из пластиковой пленки, обеспечивающую глубину образца не менее 4 мм.

6.1.3 Детектор рентгеновского излучения с высокой чувствительностью и разрешающей способностью (полная ширина на половине максимума, FWHM), не превышающей 800 эВ при 2,3 кэВ.

6.1.4 Фильтры или другие средства, позволяющие отделить излучение серы K_α от другого рентгеновского излучения более высокой энергии.

6.1.5 Электронные устройства для преобразования сигнала и обработки данных, которые включают счет интенсивности рентгеновского излучения не менее чем по двум энергетическим зонам, поправки на спектральные наложения и перевод интенсивности рентгеновского излучения серы в содержание в процентах по массе.

6.1.6 Спектрометр должен иметь чувствительность при оптимальных условиях измерения для измерения концентрации серы на уровне 0,05 % с ошибкой, связанной со статистикой счета с одним стандартным отклонением не более 0,5 %, по сравнению с уровнем 500 мг/кг. Это требование относится к образцам с содержанием серы менее 1000 мг/кг.

6.1.7 Дисплей или принтер, выводящий показания содержания серы в процентах по массе и/или миллиграммах на килограмм.

6.2 Аналитические весы

Используют аналитические весы с точностью взвешивания и разрешением 0,1 мг и пределом взвешивания до 100 г.

Примечание 4 — Эксплуатацию спектрометров с рентгеновскими трубками осуществляют в соответствии с инструкциями производителя по технике безопасности.

7 Реактивы

7.1 Чистота реактивов

Используют реактивы квалификации ч. д. а. Если нет других указаний, реактивы должны соответствовать спецификациям Комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества (ACS)[1]. Допускается использовать реактивы другой квалификации при условии, что они не снижают точность определения.

7.2 Ди-*н*-бутилсульфид (DBS) — стандарт высокой степени чистоты, сертифицированный по содержанию серы. Сертифицированное содержание серы используют при расчете точных концентраций калибровочных стандартных растворов (9.1). (**Предупреждение** — Ди-*н*-бутилсульфид огнеопасен и токсичен.)

Примечание 5 — Важно знать не только концентрацию серы в ди-*н*-бутилсульфиде, но и степень чистоты, т. к. примеси также могут содержать соединения серы.

7.3 Вещество(а) для контроля поправки на дрейф (рекомендуемое)

Установлено, что несколько различных материалов пригодно для использования для контроля поправки на дрейф. Соответствующие образцы в качестве контроля дрейфа должны быть стабильны при неоднократном воздействии рентгеновских лучей. Рекомендуется использовать стабильные жидкости, подобные полисульфидным маслам, стеклянные или металлические образцы. Не следует использовать жидкости, спрессованный порошок или твердые материалы, которые изменяют свои свойства при воздействии рентгеновского излучения. Примеры пригодных серосодержащих материалов включают восстановимый жидкий нефтяной материал, металлический сплав или плавленый стеклянный диск. Скорость счета для вещества для контроля вместе со счетом времени должна быть достаточной, чтобы относительная ошибка счета была менее 1 %. Скорость счета для образца вещества для контроля определяют во время калибровки (9.2.1) и во время анализа (12.2). Эти скорости счета используют для расчета коэффициента поправки на дрейф (15.6).

7.3.1 Поправку на дрейф обычно вводят автоматически с помощью программного обеспечения, хотя расчет можно легко сделать вручную. Значение коэффициента поправки на дрейф для высокостабильных рентгеновских спектрометров не может значительно отличаться от единицы.

7.4 Полисульфидное масло

Полисульфидное масло обычно представляет собой нонилполисульфиды, содержащие известное процентное содержание серы, разбавленное углеводородной матрицей. (**Предупреждение** — Полисульфидное масло может вызвать аллергическую реакцию).

Примечание 6 — Полисульфидные масла — это высокомолекулярные масла, содержащие высокие концентрации серы до 50 % масс. Им характерны хорошие физические свойства: такие, как низкая вязкость, низкая летучесть, длительный срок хранения; при этом они полностью смешиваются с белым маслом. Полисульфидные масла всегда коммерчески доступны. Содержание серы в концентрате полисульфидного масла определяют, разбавляя его белым маслом, не содержащим серу, с последующим прямым сравнительным анализом с эталонными материалами NIST (Национального института стандартов и технологий).

7.5 Минеральное белое масло (MOW)

Минеральное белое масло марки «реактив ACS» с содержанием серы менее 2 мг/кг или другой пригодный базовый материал с содержанием серы менее 2 мг/кг. При проведении измерений низкого уровня содержания серы (менее 200 мг/кг) необходимо содержание серы (любое ее содержание) базового материала включить в расчет концентрации калибровочного стандарта (9.1). Если содержание серы в растворителе или реактивах не сертифицировано, их проверяют на отсутствие серы. Для приготовления калибровочных стандартов используют самые чистые доступные марки химических реактивов.

---

[1] Химические реактивы, спецификации Американского химического общества, Американское химическое общество, Washington, DC. По испытаниям реактивов, не включенных в список Американского химического общества, следует обращаться в Analar Standards for Laboratory Chemicals, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K., and the United States Pharmacopeia and National Formulary, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

7.6 Пленка, пропускающая рентгеновские лучи

Используют любую пленку, устойчивую к действию испытуемого образца, не содержащую серу и пропускающую рентгеновские лучи. Пригодными являются пленки из полиэфира, полипропилена, поликарбоната и полиамида. Однако образцы с высоким содержанием ароматических углеводородов могут растворять пленки из полипропилена, поликарбоната и полиэфира.

7.7 Продувочный газ — гелий

Необходимо следовать рекомендациям изготовителя в отношении требований по использованию гелия в качестве продувочного газа.

7.8 Газ для счетчиков приборов, оборудованных проточными пропорциональными счетчиками. Чистота газа для счетчиков должна соответствовать спецификации, предоставляемой изготовителем оборудования.

7.9 Кюветы для образцов, совместимые с образцом и требованиями к конструкции спектрометра. При испытании нефтепродуктов с очень низким содержанием серы (менее 50 мг/кг) предпочтительны одноразовые кюветы.

7.10 Образцы для проверки калибровки — порции одного или более жидких стандартных образцов нефти или нефтепродуктов с известным или сертифицированным содержанием серы (включая полисульфидные масла, ди-*н*-бутилсульфид, тиофены и т. п.), не используемые при построении калибровочной кривой. Образцы для проверки калибровки должны быть использованы при определении прецизионности и точности начальной калибровки (раздел 9).

7.11 Образцы контроля качества (QC) — стабильные образцы нефти или нефтепродукта или твердые вещества, представляющие испытуемые образцы, которые испытывают на регулярной основе для подтверждения, что система находится в пределах статистического контроля (раздел 15).

Примечание 7 — Предпочтительно проводить проверку с использованием образцов контроля качества и контрольной карты. Проведение контроля качества находится в компетенции отдельной лаборатории.

Примечание 8 — Часто используемые образцы QC могут быть приготовлены сочетанием хранящихся типичных образцов, при условии их стабильности. В качестве веществ для контроля поправки на дрейф рекомендуется использовать твердые вещества. Образцы QC должны быть стабильны в течение длительного времени.

8 Подготовка кюветы для образца

8.1 Перед каждым применением многоразовых кювет для образцов их очищают и сушат. Одноразовые кюветы повторно не используют. Материалом для окошка обычно служит полиэфирная или поликарбонатная пленка толщиной не более 10 мкм (см. 7.6). Поликарбонатная пленка является предпочтительной из-за ее высокой пропускающей способности рентгеновских лучей. При анализе каждого образца заменяют окошко кюветы. Не следует касаться внутренней поверхности кюветы, части пленки окошка кюветы или окошка прибора на пути рентгеновских лучей. Отпечатки пальцев могут повлиять на показания прибора при анализе продуктов с низким содержанием серы. Складки на пленке влияют на интенсивность пропускаемых рентгеновских лучей. Поэтому для обеспечения точных результатов важно, чтобы пленка была натянутой и чистой. Может потребоваться повторная калибровка спектрометра, если заменены тип и толщина пленки окошка.

8.2 В полиэфирных пленках были выявлены примеси, которые могут влиять на измерение низких уровней содержания серы, и их количество может изменяться в разных партиях. Поэтому перед использованием каждого нового рулона или партии пленки проводят повторную калибровку.

8.3 Образцы с высоким содержанием ароматических соединений могут растворять полиэфирные и поликарбонатные пленки. В таких случаях для рентгеновских окошек, кроме этих пленок, можно использовать другие материалы при условии, что они не содержат загрязнений другими элементами. Дополнительным материалом для окошка кюветы является полиамидная фольга толщиной 6 мкм. Несмотря на то, что она сильнее поглощает рентгеновское излучение серы, она может быть более предпочтительным материалом для окошка, так как является более стойкой к химическому воздействию ароматических соединений и обладает более высокой механической прочностью.

9 Калибровка

9.1 Готовят калибровочные стандарты тщательным разбавлением по массе сертифицированного ди-*н*-бутилсульфида белым маслом, не содержащим серу, или другим пригодным базовым материалом (7.5). Концентрации неизвестных образцов должны находиться в используемом диапазоне калибровки.

В таблице 3 представлены рекомендуемые приблизительные номинальные содержания серы стандартов для диапазонов содержания серы, представляющих интерес.

Таблица 3 — Состав первичных стандартов

Содержание серы, % масс.	Масса разбавителя матрицы, г	Масса ди-*н*-бутилсульфида, г
5	48,6	14,4
0,1	43,6	0,200

При расчете концентрации стандартов ниже 0,02 % масс. (200 мг/кг) учитывают любую серу в базовом материале по формуле (1). Взвешивают с максимальной точностью рекомендуемую массу ди-*н*-бутилсульфида (DBS) и разбавитель матрицы. Важно, чтобы была известна фактическая масса. Таким образом, действительная концентрация приготовленных стандартов может быть рассчитана и введена в прибор для проведения калибровки. Содержание серы S, % масс., рассчитывают по формуле

$$S = \frac{\mathrm{DBS}\, S_{\mathrm{DBS}} + \mathrm{MOW}\, S_{\mathrm{MOW}}}{\mathrm{DBS} + \mathrm{MOW}}, \quad (1)$$

где DBS — фактическая масса ди-*н*-бутилсульфида, г;

S_{DBS} — содержание серы в DBS, % масс, обычно 21,91 % масс.;

MOW — фактическая масса минерального белого масла, г;

S_{MOW} — содержание серы в минеральном белом масле, % масс.

Для любого общего источника серы содержание серы S, % масс., рассчитывают по формуле

$$S = \frac{M_{\mathrm{SC}} S_{\mathrm{SC}} + M_{\mathrm{D}} S_{\mathrm{D}}}{M_{\mathrm{SC}} + M_{\mathrm{D}}}, \quad (2)$$

где M_{SC} — масса серосодержащего соединения, г;

S_{SC} — содержание серы в серосодержащем соединении, % масс.;

M_{D} — масса разбавителя, г;

S_{D} — содержание серы в разбавителе, % масс.

9.1.1 Калибровочные стандарты могут быть также приготовлены тщательным смешиванием сертифицированных эталонных материалов (CRM) с одной и той же матрицей, пока значения содержания серы в полученных смесях и их неопределенности не будут подтверждены сертифицирующей организацией[1)].

9.1.2 Стандарты также могут быть приготовлены массовым последовательным разбавлением полисульфидных масел (см. примечание 5) белым маслом, не содержащим серу. Калибровочную кривую, полученную на свежеприготовленном полисульфидном масле, следует проверять с помощью образцов CRM, контролируемых NIST или другим национальным институтом метрологии, подтвердившим свою квалификацию по определению содержания серы в интересующей матрице.

После построения калибровочной кривой полисульфидного масла калибровочные стандарты хранят в стеклянных бутылях янтарного цвета при комнатной температуре, защищенными от воздействия прямого солнечного света. Стандарты полисульфидного масла можно приготовить по широкому диапазону концентрации от низкого содержания (мг/кг) до высоких уровней содержания серы (% масс.). Их легко приготовить в большом количестве и они являются хорошими стандартами контроля качества. Для обеспечения гомогенности по всему объему образца до отбора свежих аликвот рекомендуется встряхивать образцы стандартов полисульфидного масла. Высокая молекулярная масса этих соединений обеспечивает очень низкий уровень давления паров, которое замедляет диффузию рентгеновских лучей через пленку. Следовательно, во время измерения может быть использован автоматический пробоотборник. Калибровочные кривые, подготовленные по полисульфидному маслу, также демонстрируют линейность и помогают аналитику наглядно представить себе полный динамический диапазон их аналитического метода.

[1)] См. статью Kelly W. R., MacDonald B. S., Leigh, S. D., «A Method for the preparation of NIST traceable fossil fuel standards with concentrations intermediate to SRM values», Journal of ASTM International, Vol 4, No. 2, 2007 (Метод приготовления прослеживаемых NIST стандартов ископаемого топлива с промежуточными концентрациями относительно значений SRM).

Примечание 9 — Доступные в продаже стандарты можно использовать при условии точно известного содержания серы, которое приблизительно равно номинальному содержанию, указанному в таблице 3.

9.1.3 Точно взвешивают соответствующее количество разбавителя матрицы, указанное в таблице 3, и переносят в подходящий узкогорлый контейнер, затем точно взвешивают соответствующее количество ди-*н*-бутилсульфида высокой степени чистоты, переносят в тот же контейнер и тщательно перемешивают при комнатной температуре, используя магнитную мешалку с покрытием из политетрафторэтилена (PTFE).

9.1.4 Готовят калибровочные стандарты с концентрациями серы, попадающими в один или более из трех диапазонов, указанных в таблице 4, в зависимости от ожидаемого уровня серы в испытуемых образцах путем разбавления первичных стандартов соответствующим разбавителем матрицы. Кроме того, стандарты могут быть получены смешиванием CRM (9.1.1) или разбавлением полисульфидного масла (9.1.2).

Примечание 10 — При необходимости могут быть подготовлены и проанализированы дополнительные стандарты с промежуточными концентрациями серы относительно приведенных в таблице 4 (9.1.1).

9.1.5 Также в продаже имеются готовые стандарты для вышеупомянутых матриц.

9.1.6 Если разбавитель матрицы, используемый для приготовления стандартов, содержит серу, это значение содержания серы прибавляют к рассчитанному значению содержания серы подготовленных стандартов согласно формуле (1) (следует обратиться к поставщику относительно точного содержания серы или провести испытание минерального масла другим методом определения низких содержаний серы).

Таблица 4 — Предлагаемые диапазоны калибровочных стандартов содержания серы

От 0 до 1000 мг/кг	От 0,10 до 1,00 % масс.	От 1,0 до 5,0 % масс.
0[A), B)]	0,10	1,0
5[B)]	0,25	2,0
10[B)]	0,50	3,0
100[B)]	1,00	4,0
250	—	5,0
500	—	—
750	—	—
1000	—	—

[A)] Базовый материал.
[B)] При калибровке эти стандарты параллельно анализируют и используют отдельные значения или среднее значение.

9.2 Сертифицированные калибровочные стандарты

9.2.1 Могут быть использованы калибровочные стандарты, сертифицированные организацией, ответственной за такие стандарты, если они применимы к испытуемому образцу. Такими стандартами являются стандартные эталонные материалы (SRM), приготовленные NIST, и стандартный образец серы в остаточном нефтяном жидком топливе, сертифицированном Японским нефтяным институтом или другим национальным институтом метрологии, доказавшим свою компетентность при измерении серы в матрице, представляющей интерес.

9.2.2 Стандарты с общим содержанием серы не более 100 мг/кг должны быть проанализированы дважды. При калибровке используют отдельные значения или среднее значение этих измерений.

9.3 Калибровка прибора

Калибруют прибор, следуя инструкциям изготовителя, по соответствующим диапазонам, представленным в таблице 4. Обычно процедура калибровки включает установку прибора на регистрацию результирующей интенсивности рентгеновского излучения серы, после чего проводят измерение стандартов с известной концентрацией серы. Получают одно показание на каждом стандарте, используя рекомендуемое время счета для прибора согласно таблице 5. В случае калибровочных стандартов с

содержанием серы менее 100 мг/кг измерение повторяют, используя свежеприготовленную кювету для образца и свежую порцию образца. Сразу же повторяют процедуру, используя свежеприготовленные кюветы и свежие порции образцов. После того, как все стандарты будут проанализированы, следуют инструкциям изготовителя для построения оптимальной калибровочной кривой на основе суммарного числа счетов серы для каждого стандарта. (**Предупреждение** — Не допускается попадание легковоспламеняющихся жидкостей внутрь спектрометра).

Таблица 5 — Типичное время счета для определения содержания серы

Диапазон содержания серы, % масс.	Время счета, с
От 0,0000 до 0,1000	От 200 до 300
От 0,1 до 5,0	100
От 1,0 до 5,0	100

9.4 Образцы контроля качества

Несколько дополнительных стандартов (стандартов контроля качества) могут оказаться полезными. Стандарты контроля качества, подготовленные независимо в соответствии с 9.1, могут быть использованы также, как и любые соответствующие сертифицированные стандарты в соответствии с 9.2. Концентрация серы в стандартах QC должна быть приблизительно равна ожидаемой концентрации серы в испытуемых образцах.

9.5 Хранение стандартов

Перед использованием стандарты хранят в темных стеклянных бутылях с навинчивающимися крышками с химически стойкой прокладкой в темном прохладном месте. Не используют стандарт с осадком или с изменением концентрации серы.

10 Подготовка аппаратуры

10.1 Аппаратуру устанавливают в соответствии с инструкциями изготовителя. По возможности прибор должен быть постоянно включен для поддержания оптимальной стабильности.

11 Отбор проб

11.1 Пробы отбирают в соответствии с ASTM D 4057 и ASTM D 4177. Образцы следует анализировать сразу же после наливания в кювету для образца и выхода воздушных пузырьков, образовавшихся из-за перемешивания.

12 Проведение испытания

12.1 Образец QC анализируют перед проведением анализа неизвестных образцов, чтобы проверить, что метод испытания находится под контролем. Если повторяемость выбранного образца QC изменяется более чем на значение повторяемости настоящего метода испытания для данной концентрации (принятое значение из таблицы 6), считают, что процедура находится вне контроля и прибор следует повторно калибровать перед проведением любого последующего анализа. Вместо жидких образцов можно использовать синтетический твердый образец QC (раздел 15).

12.2 Анализ неизвестных образцов

Наполняют кювету образцом до 75 % ее вместимости. Перед заполнением кюветы может возникнуть необходимость подогрева вязких образцов, чтобы можно было легко налить их в кювету. Между окном кюветы и жидким образцом не должно быть воздушных пузырьков. Каждый образец анализируют один раз. Если полученное значение концентрации серы менее 100 мг/кг, повторяют измерение, используя свежеприготовленную кювету для образца и свежую порцию образца, и определяют среднее значение показаний содержания серы в неизвестном образце.

12.3 При анализе нескольких неизвестных образцов измеряют образец контроля качества в конце каждой партии, но не реже чем через каждые десять неизвестных образцов. Всегда, когда значение концентрации серы в образцах QC изменяется более чем на значение повторяемости настоящего метода испытания для данной концентрации (таблица 6), анализ прекращают и выявляют источник погрешности.

Используют образец QC с содержанием серы, близким к концентрации серы в неизвестных образцах (раздел 15).

Таблица 6 — Значения прецизионности для всех типов образцов

Общее содержание серы *X*, мг/кг	Повторяемость *r*, мг/кг (значения по формуле 3)	Воспроизводимость *R*, мг/кг (значения по формуле 5)
16,0	2,6	11
25,0	3,4	15
50,0	5,4	24
100,0	8,5	37
500,0	24,0	105
1000,0	37,0	165
5000,0	105,0	465
10000,0	165,0	727
46000,0	440,0	1943

12.4 Для образцов с содержанием общей серы не более 100 мг/кг проводят два последовательных определения. Каждое определение проводят на новой порции образца и анализируют в соответствии с 12.1 и 12.2. Расхождение между параллельными определениями не должно превышать значение повторяемости, указанное в таблице 6. Если расхождение больше, то исследуют процесс приготовления образца, чтобы идентифицировать любые источники загрязнения образца, и повторяют анализ. Причиной параллельных измерений является выявление проблем, связанных с загрязнением образца, и получение улучшенных результатов прецизионности при более низких концентрациях серы.

Примечание 11 — Рассчитывают концентрации этанола и метанола, обеспечивая теоретическую смесь углеводородов и ди-*н*-бутилсульфида добавлением этанола (или метанола) до тех пор, пока значение «сумма массовых коэффициентов, умноженная на массовые доли» не увеличится на 5 %. Другими словами, было рассчитано количество этанола (или метанола), вызвавшее отрицательную 5%-ную погрешность в измерении концентрации серы. Эти сведения включены в таблицу 1 для информации о природе вовлеченной погрешности для определения серы в топливном этаноле (или топливах М-85 и М-100) по настоящему методу.

13 Расчет

13.1 Концентрацию серы в образце рассчитывают автоматически по калибровочной кривой.

14 Протокол

14.1 Результаты регистрируют как общее содержание серы в процентах по массе с точностью до трех значащих цифр для содержания серы более 0,01 % масс. Для содержания серы менее или равного 0,01 % масс. результаты регистрируют в миллиграммах на килограмм. Результаты (мг/кг) регистрируют с точностью до двух значащих цифр для значений от 10 до 100 мг/кг, до одной значащей цифры — для значений менее 10 мг/кг. Указывают, что результаты были получены по настоящему методу испытания. Результаты округляют в соответствии с ASTM E 29.

14.1.1 Для образцов с общим содержанием серы менее 100 мг/кг рассчитывают среднеарифметическое значение последовательных определений и регистрируют согласно 14.1.

15 Контроль качества

15.1 Каждой лаборатории рекомендуется установить программу для гарантии того, что система измерения по настоящему стандарту обеспечена статистическим контролем. Частью такой программы может быть регулярное испытание образцов QC (7.11) и нанесение результатов на контрольную карту[1)]. Рекомендуется проанализировать не менее одного типа образца QC, являющегося представительным для типичных лабораторных образцов, в соответствии с ASTM D 6299.

15.2 Дополнительно к испытанию образца QC рекомендуется ежедневно проводить калибровочный холостой опыт (например, масло-разбавитель).

15.2.1 Измеренное в холостом опыте содержание серы должно быть не более 2 мг/кг (0,0002 % масс.). Если измеренное в холостом опыте содержание серы более 2 мг/кг (0,0002 % масс.), повторно стандартизуют прибор и повторно проводят холостой опыт, используя свежий образец и свежую кювету. Если результат выпадает за установленный диапазон, выполняют калибровку полностью. При загрязнении отверстия для загрузки образца, особенно при анализе образцов с содержанием серы менее 20 мг/кг, перед дальнейшим применением необходимо открыть и очистить его в соответствии с рекомендациями изготовителя.

15.2.2 Следует отметить, что для получения хорошего соответствия калибровки требованиям при низких концентрациях серы необходимо изменить весовой коэффициент в регрессии.

15.3 Проверка правильности результатов

После проведения каждого измерения стандарта или образца следует выполнять процедуру проверки измерения. Оператору требуется проверить наличие таких признаков, как утечки образца из кюветы, деформация окошка кюветы, и провести визуальный осмотр пленки на наличие загрязнений и складок.

15.4 Рассмотрение полученного результата

Если результат рассматривают как выпадающий из установленного диапазона, следует выполнить повторный анализ, чтобы подтвердить аномальные результаты.

15.5 Следует регулярно проверять рабочие параметры продувочного газа на соответствие спецификациям изготовителя прибора.

15.6 Регулярно анализируют вещества для контроля поправки на дрейф и стандарты QC. Допуски проведенных проверок, использующих эти вещества, должны быть такими, чтобы выполнялись поправки на дрейф или полная повторная калибровка, если результаты выходят за допуски. Все измерения следует повторять между последним принятым результатом для контроля и точкой несоответствия, если результат текущего измерения находится вне установленных допусков.

16 Прецизионность и отклонение[2)]

16.1 Прецизионность

Прецизионность настоящего метода испытания была определена в результате статистического анализа результатов межлабораторных испытаний, проведенных на 27 образцах, включая дистилляты, бензины с оксигенатами и без них, керосин, дизельное топливо, биодизель Е-85, остаточные топлива и сырую нефть. Лабораторный анализ прецизионности охватил множество материалов диапазоном общего содержания серы приблизительно от 1 мг/кг до 4,6 % масс. Объединенный предел количественного определения (PLOQ) общего содержания серы, равный 16,0 мг/кг, был установлен для всех типов образцов. Отдельные дополнения по прецизионности для дизельного топлива и бензина указаны в приложении Х1.

Диапазоны содержания серы, представленные наборами образцов, наряду с данными прецизионности приведены в 16.1.1 и 16.1.2. Эти данные применимы только к образцам с содержанием мешающих компонентов менее приведенных в таблице 1.

[1)] ASTM MNL 7, Manual on presentation of data and control chart analysis, Section 3, Control chart for individuals, ASTM International, W. Conshohocken, PA (Руководство по представлению данных и анализу контрольных карт, часть 3, контрольные карты для физических лиц).

[2)] Подтверждающие данные хранятся в штаб-квартире ASTM International и могут быть получены по запросу исследовательского отчета RR:D02-1635.

Примечание 12 — Испытания летучих материалов могут не соответствовать установленной прецизионности настоящего метода, т. к. селективные потери летучих веществ возможны до проведения испытания по настоящему методу и при его проведении. Другой возможной причиной такого несоответствия является насыщение серой окошка кюветы для образца, приводящее к более высоким значениям содержания серы.

16.1.1 Повторяемость *r*

Расхождение между последовательными результатами испытания, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянных условиях работы на одном и том же испытуемом материале в течение длительного времени при соблюдении нормальных и правильных условий выполнения метода испытания, может превышать следующие значения только в одном случае из двадцати. Повторяемость *r*, мг/кг или % масс., рассчитывают по формулам (3) и (4) для всех материалов, входящих в область распространения настоящего метода. Рассчитанные значения приведены в таблице 6.

$$r, \text{ мг/кг} = 0{,}4347X^{0{,}6446}; \quad (3)$$

$$r, \text{ \% масс.} = \frac{0{,}4347(Y\,10000)^{0{,}6446}}{10000}, \quad (4)$$

где X — общее содержание серы, мг/ кг;

Y — общее содержание серы, % масс.

16.1.2 Воспроизводимость *R*

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях, на одном и том же испытуемом материале в течение длительного времени, может превышать следующие значения только в одном случае из двадцати. Воспроизводимость R рассчитывают по формулам (5) и (6) для всех материалов, входящих в область распространения настоящего метода. Рассчитанные значения приведены в таблице 6.

$$R, \text{ мг/кг} = 1{,}9182X^{0{,}6446}; \quad (5)$$

$$R, \text{ \% масс.} = \frac{1{,}9182(Y\,10000)^{0{,}6446}}{10000}, \quad (6)$$

где X — общее содержание серы, мг/ кг;

Y — общее содержание серы, % масс.

16.1.3 Значения повторяемости и воспроизводимости для дизельного топлива, полученные в вышеупомянутом межлабораторном исследовании[1)], указаны в приложении X1.

16.2 Отклонение

Межлабораторное исследование включало испытания 10 стандартных эталонных материалов (SRM) NIST. Сертифицированное значение содержания серы, значение межлабораторного кругового испытания (RR), действительное отклонение и относительное отклонение приведены в таблице 7. Предполагалось, что белое масло имело массовое соотношение С/Н, равное 5,698 ($C_{22}H_{46}$). Действительного отклонения, которое можно было отнести к соотношению С/Н, не было.

16.2.1 На основе анализа восьми стандартных эталонных материалов (SRM) NIST установлено отсутствие существенного отклонения, основанного на расчетах D2PP, между сертифицированными значениями и результатами, полученными при межлабораторном анализе образцов любого типа.

Таблица 7 — Сравнение результатов межлабораторных испытаний NIST и ASTM (RR)

Номер SRM NIST	Содержание серы, мг/кг, NIST	Номер образца RR	Матрица	Среднее содержание серы, мг/кг, RR	Действительное отклонение, мг/кг	Относительное отклонение, %	Значимость
2296	40,0	2	Бензин с измененной формулой для улучшения свойств (номинально 13 % ETBE)	46,3	+6,3	+15,80	Нет
2299	13,6	3	Бензин с измененной формулой для улучшения свойств бензина	18,1	+4,5	+33,10	Нет

[1)] Подтверждающие данные хранятся в штаб-квартире ASTM International и могут быть получены по запросу исследовательского отчета RR:D02-1635.

Окончание таблицы 7

Номер SRM NIST	Содержание серы, мг/кг, NIST	Номер образца RR	Матрица	Среднее содержание серы, мг/кг, RR	Действительное отклонение, мг/кг	Относительное отклонение, %	Значимость
2770	41,6	7	Дизельное топливо	49,4	+7,8	+18,80	Нет
2724b	426,5	8	Дизельное топливо	430,8	+4,3	+1,01	Нет
2721	15832,0	9	Сырая нефть (легкая высокосернистая)	16118,0	+288,0	+1,82	Да
2722	2104,0	10	Сырая нефть (тяжелая малосернистая)	2082,0	–21,0	–1,00	Нет
1619b	6960,0	12	Остаточное топливо	6654,0	–306,0	–4,40	Да
1620c	45610,0	13	Остаточное топливо	45801,0	+191,0	+0,42	Нет

Приложения Х
(справочные)

Х1 Дополнительные положения по прецизионности для дизельного топлива

Х1.1 Прецизионность для дизельного топлива

В межлабораторном исследовании испытывали шесть образцов дизельного топлива с общим содержанием серы приблизительно от 20 до 5500 мг/кг:

номер 5 — дизельное топливо;
номер 7 — NIST SRM 2770;
номер 8 — NIST SRM 2724b;
номер 15 — дизельное топливо;
номер 17 — дизельное топливо;
номер 22 — дизельное топливо В-5, содержащее 5 % биодизельного топлива.

Х1.1.1 Повторяемость *r*

Расхождение между последовательными результатами испытания, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянных условиях работы на одном и том же испытуемом материале в течение длительного времени при соблюдении нормальных и правильных условий выполнения метода испытания, может превышать следующие значения только в одном случае из двадцати. Повторяемость *r*, мг/кг или % масс., рассчитывают по формулам (Х1.1) и (Х1.2) для шести образцов дизельного топлива. Рассчитанные значения приведены в таблице Х1.1.

$$r, \text{ мг/кг} = 1{,}6658X^{0{,}3300}; \quad (X1.1)$$

$$r, \text{ \% масс.} = \frac{1{,}6658\,(Y\,10000)^{0{,}3300}}{10000}, \quad (X1.2)$$

где X — общее содержание серы, мг/ кг;
Y — общее содержание серы, % масс.

Х1.1.2 Воспроизводимость *R*

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях, на одном и том же испытуемом материале в течение длительного времени, может превышать следующие значения только в одном случае из двадцати. Воспроизводимость *R* рассчитывают по формулам (Х1.3) и (Х1.4) для всех материалов, входящих в область распространения настоящего метода. Рассчитанные значения приведены в таблице Х1.1.

$$R, \text{ мг/кг} = 8{,}9798X^{0{,}3300}; \quad (X1.3)$$

$$R, \text{ \% масс.} = \frac{8{,}9798\,(Y\,10000)^{0{,}3300}}{10000}, \quad (X1.4)$$

где X — общее содержание серы, мг/ кг;
Y — общее содержание серы, % масс.

Таблица Х1.1 — Значения прецизионности для дизельного топлива

Содержание серы, мг/кг	Повторяемость *r*, мг/кг (значения по формуле Х1.1)	Воспроизводимость *R*, мг/кг (значения по формуле Х1.3)
25	4,8	26
100	7,6	41
500	13,0	70
1000	16,0	88
5500	29,0	154

Х2 Дополнительные положения по прецизионности для бензина

Х2.1 Прецизионность для бензина

В межлабораторном исследовании испытывали пять образцов бензинов с общим содержанием серы приблизительно от 11 до 5500 мг/кг:

номер 2 — бензин с 13 % ETBE (этил-*трет*-бутиловый эфир);

номер 3 — бензин с измененной формулой для улучшения свойств;

номер 4 — бензин с 5 % этанола;

номер 11 — бензин;

номер 20 — Е-85.

Х2.1.1 Повторяемость *r*

Расхождение между последовательными результатами испытания, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянных условиях работы на одном и том же испытуемом материале в течение длительного времени при соблюдении нормальных и правильных условий выполнения метода испытания, может превышать следующие значения только в одном случае из двадцати. Повторяемость *r*, мг/кг или % масс., рассчитывают по формулам (Х2.1) и (Х2.2) для пяти образцов дизельного топлива. Рассчитанные значения приведены в таблице Х2.1.

$$r, \text{ мг/кг} = 1{,}4477X^{0{,}3661}; \quad (X2.1)$$

$$r, \text{ \% масс.} = \frac{1{,}4477(Y\,10000)^{0{,}3661}}{10000}, \quad (X2.2)$$

где X — общее содержание серы, мг/ кг;

Y — общее содержание серы, % масс.

Х2.1.2 Воспроизводимость *R*

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях, на одном и том же испытуемом материале в течение длительного времени, может превышать следующие значения только в одном случае из двадцати. Воспроизводимость *R* рассчитывают по формулам (Х2.3) и (Х2.4) для всех материалов, входящих в область распространения настоящего метода. Рассчитанные значения приведены в таблице Х2.1.

$$R, \text{ мг/кг} = 7{,}1295X^{0{,}3661}; \quad (X2.3)$$

$$R, \text{ \% масс.} = \frac{7{,}1295(Y\,10000)^{0{,}3661}}{10000}, \quad (X2.4)$$

где X — общее содержание серы, мг/ кг;

Y — общее содержание серы, % масс.

Таблица Х2.1 — Значения прецизионности для дизельного топлива

Содержание серы, мг/кг	Повторяемость *r*, мг/кг (значения по формуле Х2.1)	Воспроизводимость *R*, мг/кг (значения по формуле Х2.3)
25	6,0	30
100	7,8	38
500	14,0	69
1000	18,0	89
5500	34,0	167

Х3 Обращение с топливами, содержащими оксигенаты

Х3.1 Топлива М-85 и М-100 являются топливами, содержащими 85 % и 100 % метанола соответственно. Топливо Е 85 содержит 85 % этанола. Эти топлива имеют высокое содержание кислорода, что приводит к значительному поглощению излучения серы K_{α}. Однако такие топлива можно анализировать, используя настоящий метод испытания, при условии, что калибровочные стандарты подготовлены в матрице, аналогичной образцу. Возможно уменьшение чувствительности и прецизионности. При определении повторяемости, воспроизводимости и отклонения настоящего метода испытания образцы топлив М-85 и М-100 не использовали.

Х3.2 При анализе топлив М-85 и М-100 с калибровкой, проведенной на стандартах на основе белого масла, результат, полученный по 12.3 настоящего стандарта, делят на соответствующий коэффициент, как указано в нижеследующих формулах. Эта корректировка не требуется, если стандарты готовят с той же самой матрицей, что и образцы, как указано в 5.2 настоящего стандарта.

$$S(\text{в М-85}) = \frac{S}{0{,}59}; \quad (\text{Х3.1})$$

$$S(\text{в М-100}) = \frac{S}{0{,}55}, \quad (\text{Х3.2})$$

где S — общее содержание серы, % масс.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение и наименование ссылочного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование межгосударственного стандарта
ASTM D 4057—11 Руководство по ручному отбору проб нефти и нефтепродуктов	—	*
ASTM D 4177—10 Руководство по автоматическому отбору проб нефти и нефтепродуктов	—	*
ASTM D 6259—10 Руководство по определению объединенного предела количественного определения	—	*
ASTM D 6299—10 Руководство по применению статистических приемов обеспечения качества и контрольных диаграмм для оценки работы аналитической измерительной системы	—	*
ASTM D 7343—07 Руководство по оптимизации, работе с образцами, калибровке и проверке методов рентгенофлуоресцентной спектрометрии для элементного анализа нефтепродуктов и смазочных материалов	—	*
ASTM E 29—08 Руководство по применению значимых цифр в данных испытаний для определения соответствия спецификациям	—	*

* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного стандарта. Перевод данного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

УДК 665.6:546.22.06:006.354 МКС 75.080 IDT

Ключевые слова: нефть, нефтепродукты, сера, энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектрометрия

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.И. Першина*
Компьютерная верстка *Ю.В. Демениной*

Сдано в набор 09.04.2014. Подписано в печать 15.05.2014. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,79. Уч.-изд. л. 2,20. Тираж 68 экз. Зак. 2053.

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

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

gost.e-ecolog.ru