ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ЕН ИСО 20847— 2010

НЕФТЕПРОДУКТЫ

Определение содержания серы в автомобильных топливах методом рентгенофлуоресцентной энергодисперсионной спектрометрии

EN ISO 20847:2004
Petroleum products — Determination of sulfur content of automotive fuels — Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry
(IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2012

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы», Открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (ОАО «ВНИИ НП») на основе аутентичного перевода на русский язык указанного в пункте 4 стандарта, который выполнен ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 декабря 2010 г. № 1110-ст

4 Настоящий стандарт идентичен европейскому региональному стандарту ЕН ИСО 20847:2004 «Нефтепродукты. Определение содержания серы в автомобильных топливах методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии с дисперсией энергии» (EN ISO 20847:2004 «Petroleum products — Determination of sulfur content of automotive fuels — Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry»).

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного европейского регионального стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2004 (подраздел 3.5).

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

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом 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, 2012

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 Реактивы и материалы . . . 2
5 Аппаратура . . . 2
6 Отбор и подготовка проб . . . 3
7 Подготовка аппаратуры . . . 3
8 Калибровка . . . 3
9 Проведение испытания . . . 5
10 Расчет . . . 6
11 Оформление результатов . . . 6
12 Прецизионность . . . 6
13 Протокол испытания . . . 6
Приложение А (справочное) Помехи . . . 7
Приложение В (справочное) Рекомендации по измерению малых содержаний серы (менее 100 мг/кг) . . . 8
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации (и действующим в этом качестве межгосударственным стандартам) . . . 9
Библиография . . . 10

Введение

Целью настоящего стандарта является определение более низкого предела концентраций серы, чем предусмотрено стандартом ИСО 8754, он охватывает диапазон определения серы от 0,01 % масс. до 5 % масс. Применение прибора определенного типа гарантирует лучшее отношение сигнала (импульса) к фону К-излучения серы, а использование калибровочных стандартов с согласованной матрицей химического состава (далее — матрица) или других способов поправок по матрице (как подробно изложено в настоящем стандарте) улучшает точность и прецизионность результатов для образцов с изменяющимся массовым соотношением С:Н и содержанием кислорода. Знание общего состава анализируемого образца важно для получения наилучшего результата испытания.

Если не используют согласование матриц испытуемого образца и калибровочных стандартов и если массовое соотношение С:Н испытуемого образца известно или может быть определено, точность может быть улучшена при использовании уравнения, приведенного в А.2.2 (приложение А), с помощью корректировки результата по массовому соотношению С:Н калибровочных стандартов, т. е. с использованием эталонного масла-разбавителя (4.1).

Некоторые приборы дают возможность проводить отдельное измерение диффузионно-рассеянного излучения рентгеновской трубки; в А.2.3 (приложение А) даны рекомендации по использованию такого рассеянного излучения для компенсации матричных эффектов в испытуемом образце.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НЕФТЕПРОДУКТЫ

Определение содержания серы в автомобильных топливах методом рентгенофлуоресцентной энергодисперсионной спектрометрии

Petroleum products.
Determination of sulfur content in automotive fuels by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Дата введения — 2012—07—01

Предупреждение — Применение настоящего стандарта может быть связано с использованием вредных для здоровья веществ, опасных операций и оборудования. В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности, связанных с его использованием. 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.

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания серы в диапазоне от 30 до 500 мг/кг в автомобильных бензинах, в том числе содержащих до 2,7 % масс. кислорода, и в дизельных топливах, в том числе содержащих до 5 % об. метиловых эфиров жирных кислот (FAME), с помощью рентгенофлуоресцентной спектрометрии с дисперсией энергии.

Настоящий метод можно применять для испытания других продуктов и определения других концентраций серы, но при этом для продуктов, отличных от автомобильных топлив, и концентраций, выходящих за установленный диапазон, прецизионность не установлена.

Из-за наложения спектров настоящий стандарт неприменим к этилированным моторным бензинам, бензинам с заменителем свинца, содержащим 8—20 мг/кг калия, или к продуктам и исходным сырьевым материалам, содержащим свинец, кремний, фосфор, кальций, калий или галогены в концентрациях более чем 0,1 концентрации измеренной серы.

Примечание — В настоящем стандарте единицы измерения «% масс.» и «% об.» используют для массовой доли и объемной доли соответственно.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты*.

ИСО 3170:2004 Нефтепродукты жидкие. Ручной отбор проб (ISO 3170:2004, Petroleum liquids — Manual sampling)

ИСО 3171:1988 Нефтепродукты жидкие. Автоматический отбор проб из трубопровода (ISO 3171:1988, Petroleum liquids — Automatic pipeline sampling)

* Для датированных ссылок используют только указанное издание стандарта. Для недатированных ссылок — последнее издание стандарта, включая все изменения и поправки.

Издание официальное

3 Сущность метода

Испытуемый образец в кювете с окошком, пропускающим рентгеновские лучи, помещают в пучок излучения от рентгеновской трубки. Измеряют интенсивность характеристического рентгеновского К-излучения серы и число объединенных счетов импульсов, затем сравнивают его с данными калибровочной кривой, построенной в соответствии с концентрациями серосодержащих стандартов, охватывающих исследуемый диапазон концентраций серы.

Примечание — Возбуждающее излучение может быть или направленным (непосредственно от источника излучения), или побочным (полученным косвенно от вторичного анода).

4 Реактивы и материалы

4.1 Масло-разбавитель

4.1.1 Эталонное масло-разбавитель — это белое масло (легкое парафиновое масло) высокой степени очистки с содержанием серы не более 1 мг/кг. Однако если должен быть проанализирован только один тип матрицы (совокупность основных компонентов анализируемого образца, например автомобильный бензин), точность результатов может быть повышена путем использования разбавителя, равноценного матрице. Разбавитель должен приблизительно соответствовать анализируемому образцу по содержанию ароматических и кислородсодержащих компонентов и содержать серу в концентрации менее 1 мг/кг.

Примечание — В качестве компонентов для разбавителя, равноценного матрице образца, можно использовать гептан, 2,2,4-триметилпентан, толуол, ксилолы, этанол, метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ), этил-*трет*-бутиловый эфир (ЭТБЭ), *трет*-амилметиловый эфир (ТАМЭ) и метиловый эфир жирной кислоты (FAME).

4.1.2 Для анализа дизельных топлив, содержащих FAME в концентрации более 5 % об., в качестве разбавителя должно быть использовано белое масло в смеси с FAME.

4.2 Соединения серы

4.2.1 Общие положения

Для приготовления первичных стандартов должны быть использованы соединения с известным содержанием серы. Пригодны соединения, представленные в 4.2.2—4.2.5 с номинальными значениями содержания серы. Если чистота этих соединений менее 99 % масс., тогда концентрации или природа всех примесей должны быть известны или сертифицированы.

4.2.2 Дибензотиофен (DBT) с номинальным содержанием серы 17,399 % масс.

4.2.3 Дибутилсульфид (DBS) с номинальным содержанием серы 21,915 % масс.

4.2.4 Тионафтен (бензотиофен) (TNA) с номинальным содержанием серы 23,890 % масс.

4.2.5 Дибутилдисульфид (DBDS) с номинальным содержанием серы 35,950 % масс.

4.3 Эталонные материалы

В качестве калибровочных стандартов пригодны сертифицированные эталонные материалы, альтернативные соединениям, указанным в 4.2, содержащие серу в том же диапазоне концентраций и доступные у аккредитованных поставщиков.

4.4 Образцы контроля качества — это стабильные представительные образцы анализируемых продуктов с известным содержанием серы, определенным настоящим методом за время, превышающее фактический период времени, или товарные образцы с сертифицированными значениями содержания серы. Перед их использованием следует убедиться в том, что продукт не изменил своих свойств.

5 Аппаратура

5.1 Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр

5.1.1 Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр, имеющий приспособления для измерения и вычитания фона при определении чистой интенсивности излучения серы.

Прибор должен измерять содержание серы 50 мг/кг со статистической ошибкой не более 3 % относительного стандартного отклонения (RSD).

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

5.1.3 Съемная кювета для образца с глубиной заполнения образцом не менее 5 мм, снабженная сменным окошком из пленки, пропускающей рентгеновские лучи.

Примечание — Как правило, используют пленку из полиэфира или поликарбоната толщиной от 2 до 6 мкм. Если образцы содержат большое количество ароматических соединений, которые могут растворять поликарбонатные пленки, предпочтительно использовать полиэфирные пленки. В полиэфирной пленке возможно присутствие следов кальция, но любое поглощение или усиливающие эффекты будут устранены, если анализируемые образцы и стандарты имеют идентичную природу. Во избежание систематической ошибки важно, чтобы при измерении анализируемых образцов, стандартов и образцов для холостых опытов использовали пленки из одной и той же партии.

5.1.4 Детектор рентгеновского излучения с высокой чувствительностью и разрешением, не превышающим 800 эВ при энергии излучения 2,3 кэВ.

5.1.5 Устройства для распознавания характеристического рентгеновского К-излучения серы среди других рентгеновских лучей большей энергии (например, фильтры).

5.1.6 Электронные устройства для преобразования сигнала и обработки данных с функцией счета импульсов и не менее чем с двумя энергетическими диапазонами (для внесения поправки на фоновое рентгеновское излучение). Когда используют матрицу, не соответствующую образцам и стандартам, прибор должен измерять энергию диапазона, относящегося к рассеянному излучению, и использовать это измерение для компенсации эффектов матрицы (приложение А). Последнее измерение также может быть использовано как второй энергетический диапазон, указанный выше, и для расчета фонового сигнала.

Примечание — Расхождения между образцами и стандартами относительно массового соотношения С:Н или содержания кислорода могут вызвать эффекты матрицы, которые приведут к отклонению в результатах анализа.

5.2 Аналитические весы с одной или двумя чашками с точностью взвешивания не менее 0,1 мг.

5.3 Перемешивающее устройство — магнитная мешалка с перемешивающими стержнями, покрытыми политетрафторэтиленом (ПТФЭ).

5.4 Колбы из боросиликатного стекла вместимостью 100 $см^3$, узкогорлые, конические.

6 Отбор и подготовка проб

6.1 Если нет других указаний, пробы отбирают в соответствии с ИСО 3170 или ИСО 3171.

6.2 Пробы, содержащие легкие фракции (например, пробы автомобильного и прямогонного бензинов), хранят в холодильнике.

6.3 Перед отбором испытуемых образцов пробы перемешивают вручную легким встряхиванием.

6.4 Перед анализом испытуемые образцы должны иметь температуру окружающей среды.

7 Подготовка аппаратуры

7.1 Спектрометр

7.1.1 Настраивают спектрометр (5.1) в соответствии с инструкциями изготовителя. Прибор должен по возможности быть постоянно включен, чтобы поддерживать оптимальную стабильность.

7.1.2 Для обеспечения стабильности измерений оптическую систему продувают гелием (99%-ной чистотой) согласно инструкции изготовителя, затрачивая минимальное время на продувку.

7.2 Кюветы для образцов

Рекомендуется использовать одноразовые кюветы для образцов. Перед применением их тщательно очищают подходящим растворителем и сушат. Одноразовые кюветы не используют повторно. Для каждого проведения контроля и анализа проб используют одну и ту же партию материала для окошек (см. примечание к 5.1.3). Количество манипуляций с материалом окошка должно быть минимальным.

Примечание — Расхождение по толщине материала окошек между партиями или наличие следов от пальцев могут привести к искажению результатов.

8 Калибровка

8.1 Общие положения

В качестве основы для приготовления двух первичных калибровочных стандартов используют сертифицированные эталонные материалы (4.3) или первичные стандарты, приготовленные из соединений, содержащих серу (4.2), растворенных в масле-разбавителе (4.1).

8.2 Приготовление первичных стандартов

8.2.1 Готовят два первичных стандарта с содержанием серы приблизительно 5000 и 1000 мг/кг.

8.2.2 Взвешивают в колбе (5.4) с точностью 0,1 мг соответствующее количество масла-разбавителя (4.1) (таблица 1) и добавляют к нему соответствующее количество выбранного соединения, содержащего серу (4.2), или сертифицированного эталонного материала (4.3), взвешенного с точностью 0,1 мг. Содержимое колбы тщательно перемешивают при комнатной температуре, используя мешалку (5.3).

Таблица 1 — Состав первичных стандартов, основанный на номинальном содержании серы

Приблизительное содержание серы, мг/кг	Масса белого масла, г	Масса DBT (4.2.2), г	Масса DBS (4.2.3), г	Масса TNA (4.2.4), г
1000	50,0	0,29	0,23	0,21
5000	50,0	1,48	1,17	1,07

8.2.3 Рассчитывают содержание серы w_S, мг/кг, с точностью до третьего десятичного знака, исходя из количеств масла-разбавителя и серосодержащего соединения

$$w_S = 10000 \frac{m_S w_{Sc}}{m_S + m_w}, \quad (1)$$

где m_S — масса серосодержащего соединения, г;

w_{Sc} — содержание серы в серосодержащем соединении, % масс.;

m_w — масса белого масла, г.

8.2.4 Хранят первичные стандарты в герметично закрытых стеклянных сосудах в холодном темном месте, предпочтительно в холодильнике. Перед использованием их проверяют на расслоение или обесцвечивание, энергично встряхивают, выдерживают некоторое время, чтобы исчезли все пузырьки воздуха. При обнаружении осадка, разделения фаз или обесцвечивания такой стандарт бракуют.

8.3 Калибровочные стандарты

8.3.1 Готовят калибровочные стандарты из первичных стандартов (8.2) в выбранном масле-разбавителе (4.1) и рассчитывают точное содержание серы калибровочного стандарта по формуле (1), приведенной в 8.2.3. Готовят калибровочные стандарты с номинальным содержанием серы 700 и 300 мг/кг из первичного стандарта с содержанием серы 5000 мг/кг, а калибровочные стандарты с номинальным содержанием серы 500 и 100 мг/кг из первичного стандарта с содержанием серы 1000 мг/кг. Используют эталонное масло-разбавитель (4.1) как холостой образец или нулевую точку, а первичный стандарт с содержанием серы 1000 мг/кг как высшую точку калибровки. Калибровочные стандарты с сертифицированным содержанием серы в специальном масле-разбавителе (например, в дизельном масле) пригодны для анализа подобных материалов. При необходимости измерения концентрации серы менее 100 мг/кг в калибровку должны быть включены дополнительные стандарты с содержанием серы 25 и 50 мг/кг.

8.3.2 Калибровочные стандарты хранят так же, как первичные стандарты (8.2.4).

Примечание — Испытания на стабильность показали, что калибровочные стандарты при хранении в холодильнике стабильны до 6 мес.

8.4 Проведение калибровки

8.4.1 При выполнении измерений содержания серы менее 100 мг/кг следуют указаниям, приведенным в приложении В.

8.4.2 Выполняют калибровку в соответствии с инструкциями изготовителя аппаратуры, убедившись в том, что измерены интенсивности К-линии серы и фона, и используют их для расчета чистой интенсивности линии серы. Если для матрицы требуются поправки, также следует измерять рассеянное излучение (например, от линии рентгеновской трубки) (см. приложение А).

8.4.3 Закрывают пленкой основание кюветы (5.1.3) и заполняют ее образцом на глубину не менее 50 % вместимости кюветы. При использовании закрытых кювет для предотвращения прогибания пленки во время испытания образцов легко испаряющихся нефтепродуктов необходимо вентиляционное отверстие в верхней части кюветы. Убеждаются в том, что между окошком и жидкостью отсутствуют пузырьки воздуха, складки и прогибы пленки.

Примечание — В зависимости от глубины заполнения кюветы может изменяться рассеяние от кюветы и самого образца, что может влиять на матричные поправки, если глубина относительно непостоянная.

8.4.4 По каждому калибровочному стандарту и испытательному образцу получают три показания в любой последовательности, используя для снятия каждого показания свежие аликвоты образца и кювету. Время подсчета импульсов для К-пика серы и измерения фонового сигнала (и при использовании рассеянного излучения) устанавливают достаточно продолжительным для получения полной оценки прецизионности на 3 % точнее стандартного отклонения (RSD) при содержании серы 50 мг/кг (то есть при содержании серы 50 мг/кг результаты должны быть в пределах 3 мг/кг с 95%-ной доверительной вероятностью). В качестве холостого опыта проводят измерение масла-разбавителя.

Примечание — При определении уровней малого содержания серы основной целью является получение идентичных подсчетов импульсов, чтобы соответствовать вышеуказанным требованиям с воспроизводимостью, улучшенной в отношении числа объединенных счетов импульсов. При очень низких уровнях содержания серы это время счета связано со скоростью счета прибора и скоростью счета фонового сигнала (оцененными на образцах с содержанием серы менее 1 мг/кг). Если в инструкции изготовителя не указано специальное время счета, пользователь должен обратиться к изготовителю прибора за получением корректировочного уравнения, чтобы оценить требуемое время счета импульсов для каждого уровня содержания серы.

8.4.5 По данным, полученным для калибровочных стандартов, строят калибровочную кривую. Проверяют кривую не менее чем по трем точкам, используя сертифицированные эталонные материалы или лабораторные вторичные рабочие стандарты с соответствующим содержанием серы и типы разбавителя со значением серы, полученным на другом приборе или непосредственно из первичного стандарта. Результаты такой проверки должны находиться внутри контрольных диапазонов, указанных для каждого стандарта. Если результаты выходят за указанные пределы (после повторных испытаний), повторяют процедуру первичной калибровки (8.4.4).

Контрольные пределы установлены на основе лабораторных статистических контрольных карт, но исходные значения должны быть установлены до проведения эксперимента. Пределы повторяемости настоящего метода или 0,7 значения воспроизводимости являются начальными точками.

8.4.6 По первичному калибровочному графику утверждают стандарты и используют их для повторной стандартизации графика, чтобы компенсировать изменения в стабильности работы прибора и его чувствительности. Регулярно проверяют график по калибровочным стандартам. Каждый раз, когда результаты испытаний калибровочных стандартов по содержанию серы отличаются от их принятых значений более чем на пределы повторяемости настоящего метода, стандартизируют (готовят свежие контрольные стандарты) или повторяют калибровку прибора. Если прибор не соответствует минимальным требованиям по прецизионности, указанным в 8.4.4, или контрольные стандарты не дают приемлемых результатов даже после повторной калибровки, следует проконсультироваться с изготовителем прибора. Если проверка контроля качества остается в установленных пределах, повторная калибровка не требуется. Если она выходит за установленные пределы, то следуют процедуре калибровки по 8.4.4.

Примечания

1 Контрольные стандарты могут быть калибровочными стандартами (8.3), но чаще являются вторичными стандартами, такими как масла или поставляемые производителями контрольные образцы (SUS).

2 На дрейф прибора может влиять температура.

3 Типичная частота проведения первичных калибровочных проверок — ежедневно или при редком использовании — каждый раз.

9 Проведение испытания

9.1 При выполнении измерений малых содержаний серы (менее 100 мг/кг) следуют указаниям приложения В.

9.2 Готовят и заполняют испытуемым образцом кювету, как описано в 8.4.3, соблюдая все предосторожности, касающиеся количества испытуемого образца, вентилируемости и однородности толщины пленки.

9.3 Проводят измерения для К-линии серы и фона (и пика рассеяния при применении), используя то же время счета импульсов, которое использовали при калибровке. Повторяют измерения, используя свежие испытуемые образцы в новых кюветах, и рассчитывают среднеарифметическое значение для чистого счета импульсов.

Примечание — Современные приборы могут обеспечивать выполнение такого расчета.

9.4 После каждых пяти или десяти анализов неизвестных образцов анализируют образец контроля качества (4.4). Каждый день анализируют холостой образец. Если значения для этих образцов контроля качества или холостого образца выходят за контрольные пределы (8.4.5), следует повторить калибровку прибора.

10 Расчет

Определяют содержание серы в образце по калибровочной кривой, используя среднеарифметическое значение счета импульсов для каждого испытуемого образца или считывая показания с приборов, оборудованных вычислительными средствами.

11 Оформление результатов

Записывают содержание серы с точностью до 1 мг/кг.

12 Прецизионность

12.1 Общие положения

Прецизионность, определенная статистической обработкой результатов межлабораторных испытаний восьми образцов автомобильного бензина и семи образцов дизельного топлива в соответствии с [1] и [2], представлена в 12.2 и 12.3.

12.2 Повторяемость (сходимость) *r*

Расхождение между двумя результатами испытаний, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянных рабочих условиях на идентичном испытуемом материале при длительной работе и правильном выполнении метода испытания, может превысить указанные ниже значения только в одном случае из двадцати:

для автомобильных бензинов: $r = 0{,}0312X + 9$;

для дизельных топлив: $r = 0{,}0188X + 8$,

где X — среднее значение сравниваемых результатов, мг/кг.

12.3 Воспроизводимость *R*

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами, полученными двумя разными операторами, работающими в разных лабораториях, на идентичном испытуемом материале при длительной работе и правильном выполнении метода испытания, может превысить указанные ниже значения только в одном случае из двадцати:

для автомобильных бензинов: $R = 0{,}1116X + 11$;

для дизельных топлив: $R = 0{,}0169X + 12$,

где X — среднее значение сравниваемых результатов, мг/кг.

13 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать:

a) обозначение настоящего стандарта;
b) тип и идентификацию испытуемого продукта;
c) результаты испытания (раздел 11);
d) любое отклонение от обязательной процедуры;
e) дату проведения испытания.

Приложение А
(справочное)

Помехи

А.1 Спектральные помехи

Спектральные помехи возникают, когда элементы, присутствующие в составе испытуемого образца, излучают рентгеновские лучи, которые детектор из-за наложения спектральных пиков не может отделить от характеристического рентгеновского К-излучения серы. В приборах с газонаполненным пропорциональным детектором мешающие химические элементы при их содержании более чем одна десятая часть измеренного содержания серы или более приблизительно 100 мг/кг будут также вызывать помехи. Мешающие элементы — это свинец, кремний, фосфор, кальций, калий и галогены. Испытуемые образцы, содержащие эти элементы, не включены в область применения настоящего стандарта.

А.2 Эффекты матрицы

А.2.1 Общие положения

Изменения концентрации элементов в составе испытуемого образца вызывают эффекты матрицы. Такие изменения прямо влияют на поглощение рентгеновского излучения и будут изменять, таким образом, измеренную интенсивность К-излучения серы. Изменения содержания кислорода и/или массового соотношения С:Н нефтепродукта в процессе испытания приведут к значительным изменениям измеренных значений и, следовательно, если не используют согласование матрицы, то важно, чтобы матричные эффекты рассматривались и компенсировались.

А.2.2 Выбор разбавителя

А.2.2.1 Эталонным разбавителем (4.1) для приготовления калибровочных растворов из серосодержащих соединений является высокопарафинистое легкое масло, в то время как испытуемые образцы могут содержать различные количества ароматических и ненасыщенных углеводородов и кислородсодержащих соединений. Если эти изменения не учтены, то изменение в массовом соотношении С:Н одно может привести к ошибочным значениям ниже истинных вплоть до 5 %, а значительные концентрации оксигенатов приведут к ошибкам, выходящим за пределы этого значения.

А.2.2.2 Матричные эффекты могут быть компенсированы выбором разбавителя для калибровочных растворов, который близок по составу испытуемому образцу. Если доступная информация по составу образца, такая как содержание ароматических соединений в автомобильном бензине, ограничена, тогда может быть использована смесь 2,2,4-триметилпентана, толуола или ксилола, моделирующая то же содержание ароматических соединений. Если известно о присутствии оксигенатов, то существенным для получения наиболее точных результатов является соответствие матрицы калибровочных стандартов по приблизительному содержанию оксигенатов.

А.2.2.3 Если оксигенаты отсутствуют и известно массовое соотношение С:Н или оно может быть рассчитано, то можно использовать следующую теоретическую поправку, основанную на основных параметрах для получения содержания серы с поправкой на матричный эффект, когда разбавителем для калибровочных стандартов является эталонный разбавитель (4.1) [С:Н = 5,698 (масс.)].

$$w_{Sx} = \frac{w_{Su}}{1{,}076 - 0{,}0139C}, \qquad (2)$$

где w_{Sx} — скорректированное содержание серы;

w_{Su} — содержание серы, определенное по калибровочной кривой;

C — массовое соотношение С:Н.

А.2.2.4 Когда образцы неизвестного состава испытывают в разных лабораториях, важно использовать один и тот же или подобный разбавитель для построения калибровочных кривых, чтобы точнее сравнить результаты. Если соглашение не было достигнуто, разбавитель должен быть указан в отчете по испытанию. Базовым разбавителем является эталонное масло-разбавитель (4.1).

А.2.3 Использование рассеянного излучения трубки

Многие современные приборы способны корректировать матричные эффекты путем соотношения измеренной интенсивности серы с некоторым количеством рассеянного образцом рентгеновского излучения (например, характеристические линии трубки или тормозное излучение). Это может быть эффективно для калибровки матричных различий между испытуемым образцом и калибровочными стандартами, но если при этом не рассчитаны значения времени счета импульсов, то это может привести к снижению точности измерения (см. 5.1 настоящего стандарта). Поправки, представленные изготовителями приборов, могут не быть универсальными в применении. В этом случае каждый пользователь несет ответственность за разработку точных матричных поправок для собственного применения (то есть охватывающих целый диапазон продуктов, которые могут анализироваться повседневно). Рекомендуется проводить регулярные проверки поправок с использованием соответствующих сертифицированных эталонных материалов.

Приложение В
(справочное)

Рекомендации по измерению малых содержаний серы (менее 100 мг/кг)

В.1 Приготовление образцов

В.1.1 Готовят образцы и кюветы в чистом свободном от пыли месте, вдали от прибора и любых образцов или стандартов, содержащих высокие концентрации серы. Когда новые кюветы и пленки не используют, их хранят в чистом и свободном от пыли месте (например, в запломбированном пластиковом пакете).

В.1.2 Одноразовые кюветы никогда не используют повторно.

В.1.3 При сборке кювет следует избегать прикосновения пальцев к той части пленки, которая образует окошко кюветы. Когда кюветы собраны, убеждаются в том, что на пленке отсутствуют складки и она не контактировала с любой поверхностью перед проведением измерения (следует использовать подходящую подставку для кювет).

В.1.4 Если прибор содержит вторичное окошко, его заменяют после каждого образца (принимая те же меры предосторожности, которые приведены в В.1.3).

В.1.5 Используют одноразовую пипетку для переноса образца в кювету (это помогает избежать проливания образца и возможного загрязнения внешних частей кюветы).

В.2 Измерение

В.2.1 Образец переносят в кювету непосредственно перед измерением (для того чтобы свести к минимуму возможность утечки, провисания пленки окошка или испарение образца).

В.2.2 Для летучих образцов (например, для автомобильного бензина) используют вентилируемую крышку над ячейкой, чтобы свести к минимуму испарение образца во время измерения.

В.2.3 Проверяют отсутствие утечек из микроотверстий или складок на окошке кюветы непосредственно перед помещением кюветы с образцом в прибор и сразу же после измерения. При каких-либо отклонениях любое измерение следует забраковать и подготовить новую кювету перед выполнением (или повторением) измерения. Также немедленно после измерения проверяют вторичное окошко и бракуют любые результаты, если на нем присутствует жидкость (повторяют измерение, используя свежую кювету и новое вторичное окошко).

В.3 Проверка калибровки

В.3.1 В дополнение к испытанию контрольного стандарта с близким содержанием серы к испытуемым образцам настоятельно рекомендуется ежедневно проводить холостой опыт (например, испытывать белое масло). Содержание серы в холостом опыте должно быть не более 3 мг/кг.

В.3.2 Если измеренное содержание серы в холостом опыте более значения, указанного в В.3.1, повторно стандартизируют прибор, проводя испытания контрольных стандартов (8.4.6), и повторяют холостой опыт (используя свежие образец и кювету). Если результат все еще выходит за установленные пределы, выполняют полную калибровку, как указано в 8.4 настоящего стандарта.

В.3.3 Для того чтобы получить хороший результат калибровки при малых концентрациях, возможно придется изменить весовой коэффициент в регрессии.

Приложение ДА
(справочное)

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

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ИСО 3170:2004	NEQ	ГОСТ 2517—85 «Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб»
ИСО 3171:1988	NEQ	ГОСТ 2517—85 «Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб»

Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов:
NEQ — неэквивалентные стандарты.

Библиография

[1] ISO 4259:1992, Petroleum products — Determination and application of precision data in relation to methods of test (ИСО 4259:1992 Нефтепродукты — Определение и применение данных о прецизионности методов испытания)*
[2] ISO 4259:1992, Technical Corrigendum 1:1993 (English only) [ИСО 4259:1992 Техническая поправка 1:1993 (только на английском)]
[3] ISO 8754:2003, Petroleum products — Determination of sulfur content — Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (ИСО 8754:2003 Нефтепродукты — Определение содержания серы — Рентгенофлуоресцентная спектрометрия с дисперсией энергии)

* Официальный перевод этого стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

УДК 662.75:543.869:006.354 ОКС 75.160.20 Б19 ОКСТУ 0209

Ключевые слова: нефтепродукты, топлива, автомобильные топлива, дизельные топлива, химический анализ, определение содержания, сера, спектрометрический метод, энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектрометрия

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *В.И. Варенцова*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 01.03.2012. Подписано в печать 21.03.2012. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,25. Тираж 119 экз. Зак. 240.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru