ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 53203— 2008

Нефтепродукты

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ДИСПЕРСИЕЙ ПО ДЛИНЕ ВОЛНЫ

Издание официальное

БЗ 9—2008/315

Москва
Стандартинформ
2009

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 Открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (ОАО «ВНИИ НП») на основе аутентичного перевода стандарта, указанного в пункте 4, 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 25 декабря 2008 г. № 690-ст

4 Настоящий стандарт идентичен стандарту АСТМ Д 2622—05 «Определение серы в нефтепродуктах стандартным методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии с дисперсией по длине волны» (ASTM D 2622—05 «Standard test method for sulfur in petroleum products by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry»).

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

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

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, 2009

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 Значение и применение 3
5 Помехи 3
6 Аппаратура 4
7 Реактивы 4
8 Отбор проб и подготовка образцов 5
9 Калибровка 6
10 Проведение испытания 7
11 Расчет 8
12 Обработка результатов 9
13 Контроль качества 10
14 Прецизионность и отклонение 10
Приложение А (справочное) Сведения о соответствии национальных стандартов Российской Федерации ссылочным стандартам 12
Библиография 13

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Нефтепродукты

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ДИСПЕРСИЕЙ ПО ДЛИНЕ ВОЛНЫ

Petroleum products. Determination of sulfur by method of wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Дата введения — 2010—01—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания общей серы в нефти и нефтепродуктах, которые являются однофазными и подвижными жидкостями при обычных условиях окружающей среды, а также переходящими в жидкое состояние при умеренном нагреве или растворимыми в углеводородных растворителях. Эти продукты могут представлять собой дизельное топливо, реактивное топливо, керосин, другие дистиллятные нефтепродукты, нафту, остаточные топлива, базовое смазочное масло, гидравлическое масло, сырую нефть, неэтилированный бензин, метанольные топлива М-85 и М-100.

1.2 Межлабораторные исследования прецизионности (точностных характеристик) настоящего метода проведены на продуктах с концентрацией серы приблизительно от 3 до $53 \cdot 10^3$ мг/кг (5,3 % масс.). Для группы образцов с концентрацией серы менее 60 мг/кг стандартное отклонение сходимости S_r составляет 1,5 мг/кг. Установленный предел обнаружения равняется $3 \cdot S_r$, а установленный предел количественного определения по [1] равен $10 \cdot S_r$. Поскольку оборудование, используемое в настоящем методе, может отличаться по чувствительности, то возможность использования настоящего метода при концентрации серы менее 20 мг/кг должна определяться в каждом конкретном случае.

1.3 Образцы с содержанием серы более 5 % масс. должны быть разбавлены для того, чтобы концентрация серы разбавленного нефтепродукта находилась в области применимости настоящего метода.

1.4 Летучие образцы (такие как бензины с высоким давлением паров или легкие углеводороды) могут не отвечать установленной прецизионности из-за избирательной потери легких продуктов в процессе анализа.

1.5 Основным предположением в настоящем методе испытания является то, что матрица стандартного образца и матрица испытуемого образца хорошо согласованы. Несогласование матриц может быть вызвано расхождениями в массовых соотношениях углерод/водород (С/Н) испытуемых образцов и стандартных образцов (таблицы 1 и 2) или присутствием других гетероатомов (таблица 3).

Таблица 1 — Сравнение результатов межлабораторных исследований (RR)[1], полученных NIST[2] и ASTM[3]

NIST SRM[4]	Сера, % масс., NIST	Сера, % масс., ASTM (среднее значение)	Массовое отношение С/Н	Кажущееся отклонение, % серы	Относительное отклонение, %	Значимость
1616a	0,0146	0,0148	5,205	0,0002	1,37	Нет
1617a	0,1731	0,1776	5,205	0,0045	2,60	Да
2724a	0,0430	0,0417	5,986	–0,0013	–3,02	Да
1623c	0,3806	0,3661	7,504	–0,0145	–3,81	Да
2717	3,0220	2,948	8,229	–0,0736	–2,44	Да

Издание официальное

Окончание таблицы 1

NIST SRM[4)]	Сера, % масс., NIST	Сера, % масс., ASTM (среднее значение)	Массовое отношение С/Н	Кажущееся отклонение, % серы	Относительное отклонение, %	Значимость
1621e	0,948	0,8973	8,553	–0,0507	–5,35	Да
1624c	—	0,3918	6,511	—	—	—
2723	—	0,0299	5,937	—	—	—

[1)] RR — исследования типа Раунд Робин.
[2)] NIST — Национальный институт по стандартизации.
[3)] ASTM — Американская ассоциация испытаний и материалов.
[4)] SRM — стандартный эталонный образец.

Таблица 2 — Сравнение скорректированных результатов межлабораторных исследований (RR), полученных NIST и ASTM

Примечание — Поправочные коэффициенты были рассчитаны по данным, определенным на XRF-11[1)]. Применение этих поправочных коэффициентов требует отдельного определения массового соотношения С/Н. Значимость определена на основе *t* тестов с использованием функции неопределенности NIST при 1 сигме и стандартном отклонении воспроизводимости для испытаний типа RR. Формула для коррекции результатов испытаний, когда в качестве базового материала калибровочных образцов используеся белое масло, следующая:

$$S \text{ скорректированная} = S \text{ нескорректированная} / (1{,}086 - 0{,}01511 \cdot \text{С/Н}).$$

SRM	RR ID	Сера, % масс., NIST	Сера, % масс., RR скорректированные	Кажущееся отклонение, % серы	Относительное отклонение, %	Значимость
1616a	K 2	0,0146	0,0147	0,0001	0,68	Нет
1617a	K 1	0,1731	0,1763	0,0032	1,85	Нет
2724a	D 2	0,0430	0,0419	–0,0011	–2,56	Нет
1623c	R 1	0,3806	0,3763	–0,0043	–1,13	Нет
2717	R 4	3,0220	3,065	0,0430	1,42	Нет
1621e	R 3	0,948	0,9382	–0,0098	–1,03	Нет
1624c	D 3	—	0,397	—	—	—
2723	D 4	—	0,0300	—	—	—

1.6 Значения показателей, установленные в единицах СИ или в ангстремах, следует рассматривать как стандартные.

1.7 Разработка мер по обеспечению техники безопасности, связанных с использованием настоящего стандарта, не является целью настоящего стандарта. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за разработку соответствующих мер по технике безопасности и охране здоровья персонала, а также определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

АСТМ Д 4057 Руководство по ручному отбору проб нефти и нефтепродуктов

АСТМ Д 4177 Руководство по автоматическому отбору проб нефти и нефтепродуктов

АСТМ Д 4294 Определение серы в нефтепродуктах методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с дисперсией по энергии

АСТМ Д 4927 Определение элементного анализа компонентов смазочных материалов и присадок к ним: бария, кальция, фосфора, серы и цинка методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии с дисперсией по длине волны

АСТМ Е 29 Руководство для применения значащих цифр в результатах испытаний для определения соответствия спецификациям

[1)] Используют XRF-11, Criss Software, Largo, MD.

3 Сущность метода

3.1 Образец помещают в пучок рентгеновских лучей и измеряют интенсивность пика линии серы K_α при длине волны 5,373 Å. Интенсивность фона, измеренную при рекомендуемой длине волны 5,190 Å (5,437 Å для трубки с мишенью из родия), вычитают из интенсивности пика. Для получения концентрации серы в процентах по массе результирующую скорость счета импульсов сравнивают с ранее построенной калибровочной кривой или уравнением (**Предостережение** — Воздействие избыточного рентгеновского излучения вредно для здоровья. Лаборант должен предпринять соответствующие меры, чтобы избежать воздействия не только первичного рентгеновского излучения, но и вторичного или возможно присутствующей рассеянной радиации на любую часть тела. Работать с рентгеновским спектрометром следует в соответствии с государственными правилами по использованию ионизирующего излучения).

4 Значение и применение

4.1 Настоящий метод испытания обеспечивает быстрое и точное измерение общей серы в нефти и нефтепродуктах с минимальной подготовкой образца. Обычное время анализа составляет от 1 до 2 мин на образец.

4.2 Качество многих нефтепродуктов зависит от количественного содержания серы. Знание концентрации серы необходимо для процессов переработки. Также существуют нормы, установленные федеральными, государственными и местными организациями, которые ограничивают количество серы в некоторых топливах.

4.3 Настоящий метод испытания дает возможность определения содержания серы в нефти или нефтепродукте и таким образом позволяет оценить, находится ли содержание серы в рамках спецификации или регламентированных ограничений.

4.4 Когда настоящий метод испытания применяют к нефтепродуктам с матрицами, значительно отличающимися от калибровочных образцов на основе белого масла, стандартизованных в настоящем методе испытания, то при интерпретации результатов следует соблюдать предостережения и рекомендации, указанные в разделе 5.

Примечание — По сравнению с другими методами испытания по определению содержания серы метод испытания по настоящему стандарту характеризуется высокой пропускной способностью, минимальной подготовкой образца и высокой прецизионностью и обеспечивает определение серы в широком диапазоне концентраций. Оборудование, требуемое для данного метода испытания, является более дорогостоящим, чем для альтернативных методов, таких как метод АСТМ Д 4294. За поиском альтернативных методов испытания следует обращаться к указателю стандартов АСТМ[1)].

5 Помехи

5.1 Когда элементный состав (за исключением серы) испытуемых образцов значительно отличается от стандартных образцов, могут возникать ошибки в определении серы. Например, расхождения в соотношении углерод—водород испытуемого образца и калибровочных стандартных образцов вносят ошибки в определение. В таблице 3 приведены некоторые другие мешающие элементы и допустимые уровни их концентрации.

5.2 М-85 и М-100 — топлива, содержащие 85 % и 100 % метанола соответственно. Они имеют высокое содержание кислорода, приводящее к значительному поглощению излучения K_α серы. Однако такие топлива можно анализировать, используя настоящий метод или с применением коррекции результатов (при калибровке по белому маслу), или с применением калибровочных стандартных образцов, приготовленных на той же матрице, что и матрица испытуемого образца.

[1)] Информацию по стандартам АСТМ, ссылки на которые приведены в настоящем стандарте, можно получить на ASTM website, gost.e-ecolog.ru STM Customer Service на gost.e-ecolog.ru

Таблица 3 — Концентрация мешающих элементов и веществ

Элемент	Допустимое содержание, % масс.
Фосфор	0,3
Цинк	0,6
Барий	0,8
Свинец	0,9
Кальций	1
Хлор	3
Этанол (примечание 2, 10.8.1)	8,6
Метанол (примечание 2, 10.8.1)	6

5.3 Обычно нефтепродукты с элементным составом, отличающимся от белых масел, как указано в 9.1, могут быть проанализированы с помощью стандартных образцов, приготовленных из базовых материалов с тем же самым или аналогичным составом. Так, бензин можно приготовить смешением изооктана и толуола в соотношении, которое почти равно предполагаемому содержанию ароматических углеводородов анализируемого образца. Стандартные образцы, приготовленные из такого бензина, могут дать результаты более точные, чем результаты, полученные при использовании стандартных образцов на основе белого масла.

5.4 Для определения серы в смазочных маслах и присадках рекомендуется использовать метод АСТМ Д 4927, так как он учитывает межэлементные поправочные коэффициенты.

6 Аппаратура

6.1 Рентгенофлуоресцентный спектрометр с дисперсией по длине волны, способный к детектированию в области 5,37Å. Для обеспечения оптимальной чувствительности к сере в комплектацию прибора должны входить:

6.1.1 Оптическая дорожка (оптический путь), среда гелия.

6.1.2 Амплитудный анализатор импульсов или другие устройства разделения энергии.

6.1.3 Детектор, предназначенный для детектирования длинноволновых рентгеновских лучей.

6.1.4 Анализирующий кристалл, способный к дисперсии рентгеновских лучей K_α серы в угловом диапазоне применяемого спектрофотометра. Чаще используют пентаэритрит и германий, хотя можно использовать другие вещества, такие как EDDT, ADP, графит и кварц.

6.1.5 Рентгеновская трубка, способная испускать излучение K_α серы. Наиболее часто применяют трубки с анодом из родия, хрома и скандия, хотя можно применять и другие аноды.

7 Реактивы

7.1 Чистота реактивов

Во всех испытаниях должны применяться химически чистые (х. ч.) реактивы. При отсутствии специальных указаний все реактивы должны отвечать требованиям спецификаций Комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества, где эти спецификации можно получить[1)]. Можно использовать другие реактивы при условии, что они имеют достаточно высокую степень чистоты, чтобы их использование не снизило точность определения.

7.2 Ди-н-бутил сульфид, стандартный образец высокой чистоты с установленным значением содержания серы. Применяют установленное значение содержания серы при расчете точных значений концентраций калибровочных стандартных образцов (9.1).

Примечание — Важно знать концентрацию серы в ди-н-бутил сульфиде, а не чистоту, так как примеси также могут быть серосодержащими соединениями.

[1)] Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications, American Chemical Society, Washington, DC. За предложениями по испытанию реактивов, не перечисленных Американским химическим обществом, следует обратиться к Analar Standards for Laboratory Chemicals, BDH Ltd., Pool, Dorset, U.K. и к United States Pharmacopeia and National Formulary, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

7.3 Контрольные стандарты (мониторы) коррекции дрейфа (произвольные)

Установлено, что несколько различных материалов пригодны для использования в качестве контрольных стандартов коррекции дрейфа. Примерами серосодержащих материалов, признанных пригодными, являются обновляемые жидкие нефтепродукты, почти неизменные твердые вещества, спрессованные порошковые материалы, металлические сплавы или сплавленные стеклянные диски. Скорость счета импульсов контрольного стандарта в сочетании со временем счета импульсов должна быть достаточной для того, чтобы давать относительную ошибку счета импульсов менее 1 %. Скорость счета импульсов контрольного стандарта определяют во время калибровки (9.4) и еще раз во время анализа (10.1). Эти скорости счета импульсов используют для расчета поправочного коэффициента коррекции дрейфа (11.1).

7.3.1 Коррекцию дрейфа обычно автоматически включают в программное обеспечение, хотя расчет можно постоянно делать вручную. Для рентгеновских приборов с высокой стабильностью значение поправочного коэффициента коррекции дрейфа не должно сильно отличаться от единицы.

Примечание — Для этой цели можно использовать калибровочные стандартные образцы. Так как после каждого определения необходимо уничтожать стандартные образцы, то для ежедневного применения целесообразно использовать более дешевые материалы.

7.4 Белое масло или другой пригодный базовый материал с содержанием серы менее 2 мг/кг

При ожидаемом низком (менее 200 мг/кг) содержании серы следует содержание серы базового материала (при любом его значении) включить в расчет концентрации калибровочного стандартного образца (9.1).

7.5 Прозрачная для рентгеновских лучей пленка

Можно использовать любую пленку, устойчивую к воздействию образца, не содержащую серу и достаточно прозрачную для рентгеновских лучей. Пленки могут быть из полиэфира, полипропилена, поликарбоната и полиамида. Однако образцы с высоким содержанием ароматических углеводородов могут растворять пленки из полиэфира и поликарбоната.

7.6 Газ гелий чистотой не менее 99,9 %.

7.7 Газ для счета импульсов, для приборов, снабженных проточными пропорциональными счетчиками потока.

7.8 Кюветы для образца, совместимые с образцом и требованиями к геометрии спектрометра. Предпочтительны легко удаляемые кюветы.

7.9 Образцы для проверки калибровки, порции одного или более жидкого нефтепродукта или стандартные образцы с известным содержанием серы и не использованные при построении калибровочной кривой. Стандартные образцы должны быть использованы для определения точности начальной калибровки (9.5).

7.10 Образцы контроля качества (образцы QC), стандартные образцы нефти или нефтепродуктов, представительные для образцов, регулярно используемых для проверки того, что система находится под статистическим контролем (раздел 13).

Примечание 1 — Должна проводиться проверка системы контроля с помощью образцов QC и построения контрольных таблиц. Подразумевается, что процедуры контроля качества находятся в компетенции отдельной лаборатории.

Примечание 2 — Подходящие образцы контроля качества можно приготовить, комбинируя части стандартных образцов.

8 Отбор проб и подготовка образцов

8.1 Отбор проб следует проводить по возможности в соответствии с инструкциями, изложенными в руководствах АСТМ Д 4057 и АСТМ Д 4177.

8.2 При использовании многоразовых кювет перед каждым применением их очищают и сушат. Нельзя повторно использовать одноразовые кюветы. Для каждого образца требуется новый (неиспользованный) кусочек рентгеновской пленки для кюветы. Избегают касания руками внутренней

поверхности кюветы, части пленки внутри кюветы или окна прибора, через которое проходит рентгеновское излучение.

При анализе низких концентраций серы отпечатки пальцев могут повлиять на показание прибора. Морщины на пленке влияют на интенсивность пропускаемых рентгеновских лучей. Поэтому для обеспечения достоверных результатов важно, чтобы пленка была натянутой и чистой. Требуется повторная калибровка анализатора, если заменены тип или толщина пленки окна прибора. После заполнения кюветы образцом рекомендуется оставить маленькое вентиляционное отверстие.

8.3 При измерении низких концентраций серы на показания прибора влияние оказывают примеси или неоднородность по толщине полиэфирных пленок, различающаяся от партии к партии. Поэтому перед использованием каждого нового рулона или партии пленки необходимо проверять калибровку.

9 Калибровка

9.1 Калибровочные стандартные образцы готовят, тщательно разбавляя (по массе) стандартный ди-н-бутил сульфид белым маслом или другим пригодным базовым материалом (5.3). Стандартные образцы с известными концентрациями серы должны примерно соответствовать концентрациям, указанным в таблице 4, для интересующих диапазонов концентраций серы. Следует учитывать любую серу в базовом материале при расчете концентрации стандартных образцов менее 0,02 % масс.

Примечание 1 — При необходимости могут быть использованы дополнительные стандартные образцы с концентрациями, которые находятся между концентрациями, указанными в таблице 4.

Примечание 2 — Имеющиеся в продаже стандартные образцы могут быть использованы при условии, что концентрации серы точно известны и примерно соответствуют концентрациям, указанным в таблице 4.

Таблица 4 — Стандартные образцы по содержанию серы

Концентрация серы, % масс.		
0,0000[A)] 0,001 0,010 0,025 0,050 0,075	0,100 0,250 0,500	1,0 2,0 3,0 4,0 5,0
[A)] Базовый материал.		

9.2 Тщательно измеряя интенсивность испускаемого излучения серы каждым калибровочным стандартным образцом по процедуре, изложенной в разделах 10 и 11, определяют данные для построения калибровочного графика.

9.3 Строят калибровочный график одним из следующих способов:

9.3.1 С помощью программного обеспечения и алгоритмов, поставляемых производителем прибора.

9.3.2 Вычислением данных по следующим формулам:

$$S = (D + ER)(1 + \alpha S) \text{ или} \quad (1)$$

$$S = aR + bR^2 + c, \quad (2)$$

где S — концентрация серы, % масс.;

D — пересечение калибровочной кривой;

E — угол наклона калибровочной кривой;

R — общая интенсивность излучения серы;

α — фактор коррекции (поправочный коэффициент влияния серы на результат определения),

a, b, c — установленные константы.

Примечание — Фактор коррекции α в формуле (1) может быть определен эмпирически или теоретически. Поставщики оборудования часто дают теоретические значения коэффициента α.

9.3.3 Построением графика с осями координат: скорректированная общая интенсивность, выраженная в импульсах в секунду, и концентрация серы.

Чтобы свести к минимуму эффекты нелинейности, строят график небольшими диапазонами.

Примечание — Графики калибровки линейны при концентрации серы менее 0,10 % масс. Лаборант должен выбрать другие диапазоны построения графика в целях соответствия требованиям измерений. Отклонение от линейности может увеличиваться при увеличении концентрации серы.

9.4 При использовании контрольных стандартов коррекции дрейфа определяют интенсивность их излучения в течение процедуры калибровки. Полученная величина будет соответствовать коэффициенту А в формуле (4), 11.1.

9.5 Сразу после завершения калибровки определяют концентрацию серы одного или нескольких образцов для проверки проведенной калибровки (7.9). Измеренное значение должно находиться в диапазоне, определенном как установленная концентрация ± повторяемость (сходимость) настоящего метода. Если этого не произошло, то калибровка или калибровочные образцы вызывают сомнения и следует предпринять корректирующие меры и повторить калибровку. При оценке калибровки следует также принимать во внимание степень несоответствия матрицы испытуемых образцов и стандартных образцов.

10 Проведение испытания

10.1 При использовании контрольных стандартов коррекции дрейфа до начала анализа текущих образцов в данный день анализируют контрольные стандарты коррекции дрейфа и определяют скорость счета импульсов, применяя то же самое вещество, что и во время калибровки. Определенное значение соответствует коэффициенту В в формуле (4), 11.1.

10.1.1 Когда в формуле (5), раздел 11, применяют коэффициент F', то для его определения регулярно проводят холостой опыт. На образце, не содержащем серы, таком как базовый материал, определяют скорость счета импульсов при соответствующем пике серы и углах фона.

10.2 Помещают образец в соответствующую кювету согласно инструкции по эксплуатации используемого конкретного прибора. Хотя излучение серы проникает только на маленькую глубину в образце, рассеяние от кюветы и самого образца может меняться. Персонал лаборатории должен убедиться в том, что кювета заполнена выше минимальной метки, последующее добавление образца перестает заметно влиять на счет импульсов. Обычно кювету заполняют не менее чем на 3/4 вместимости. В кювете необходимо оставить маленькое вентиляционное отверстие.

10.3 Образец помещают в пучок рентгеновских лучей и дают рентгеновской оптической дорожке уравновеситься.

10.4 Определяют интенсивность излучения K_α серы при 5,373 Å, проводя измерения скорости счета импульсов при точных угловых положениях для данной длины волны.

Примечание — Предполагается, что должно быть получено достаточное количество счетов (одиночных импульсов), чтобы обеспечить по крайней мере 1,0 % ожидаемого коэффициента вариации (% квадратичного отклонения) на практике. Если чувствительность или концентрация, или то и другое препятствуют сбору достаточного количества счетов импульсов для достижения 1,0 % коэффициента вариации, применяют технические приемы, позволяющие добиться наибольшей статистической прецизионности при проведении каждого анализа. Коэффициент вариации рассчитывают следующим образом

$$\text{коэффициент вариации, \%} = 100\sqrt{N_s + N_b}/N_s - N_b, \quad (3)$$

где N_s — количество счетов импульсов, собранное для линии серы;

N_b — количество счетов импульсов, собранное на длине волны фона в тот же самый временной интервал, что и для сбора счетов N_s.

10.5 Измеряют скорость счета импульсов фона при предварительно выбранном фиксированном угловом положении, соответствующем пику серы K_α.

Примечание — Пригодность любого положения фона будет зависеть от типа применяемого анода рентгеновской трубки. При применении хрома и скандия рекомендуется длина волны 5,190 Å, тогда как для родия пригодна длина волны 5,437 Å; 2θ, пики и фоновые углы для различных кристаллов приведены в таблице 5.

Таблица 5 —2θ углы для различных кристаллов

Кристалл	2*d* (Å)	$S K_\alpha$ (5,373 Å)	Фон	
			(5,190 Å)	(5,437 Å)
NaCl (200)	5,6406	144,56	133,89	149,12
EDDT (020)	8,806	75,18	72,21	76,24
ADP (101)	10,640	60,65	58,39	61,46
Пентаэритрит (002)	8,742	75,85	72,84	76,92
Кварц (101)	6,5872	106,93	101,81	106,97
Ge (111)	6,532	110,68	105,23	112,68
Графит (002)	6,706	106,45	101,38	106,29
Графит (002) (PG)	6,74	105,72	100,71	107,55

10.6 Определяют скорректированную скорость счета импульсов и рассчитывают концентрацию серы в образце, как указано в разделе 11.

10.7 Если в результате измерений, проведенных по 10.2—10.6, скорость счета импульсов оказалась выше скорости счета наивысшей точки на калибровочной кривой, то образец разбавляют базовым материалом, используемым для приготовления калибровочных стандартных образцов до тех пор, пока скорость счета серы не будет находиться в пределах калибровочной кривой, и повторяют процедуру, изложенную в 10.3—10.6.

10.8 Когда известно или предполагается, что испытуемый образец содержит вещества, влияющие на результат определения в концентрациях, выше перечисленных в таблице 3, то образец разбавляют (по массе) базовым материалом до концентраций меньших, чем приведены в таблице 3.

Примечание — Концентрации веществ, представленных в таблице 3, были определены посредством расчета суммы массовых коэффициентов поглощения, умноженных на массовую долю каждого присутствующего элемента. Этот расчет проводился для разбавлений представительных образцов, содержащих примерно 3 % мешающих веществ и 0,5 % серы.

10.8.1 Полученные данные показывают приемлемые результаты рентгеновского излучения, если рассчитанная сумма массовых коэффициентов поглощения, умноженных на массовые доли образцов, была не более чем на 4 %—5 % выше суммы массовых коэффициентов поглощения, умноженных на массовые доли для калибровочных образцов. Помехи по поглощению полностью устранить невозможно, так как они являются аддитивными, а методикой разбавления можно только свести к минимуму концентрацию мешающих элементов или веществ. Поэтому таблицу 3 следует использовать в качестве руководства по концентрациям, которые допустимы без большой погрешности, но не как абсолютные величины.

Примечание 1 — Влияние помех матрицы также может быть скорректировано эмпирически или теоретически. За исключением газохола (смесь бензина и 10 %—20 % этанола), эти корректировки не находятся в рамках области применения настоящего метода испытания.

Примечание 2 — Концентрации этанола и метанола были рассчитаны с использованием теоретической смеси углеводородов и ди-бутилсульфида, к которой был добавлен этанол (или метанол) до тех пор, пока сумма массовых коэффициентов, умноженных на массовые доли, не увеличилась на 5 %. Другими словами, было рассчитано количество этанола (или метанола), явившееся причиной отрицательной 5%-ной ошибки в измерении серы. Эти сведения включены в таблицу 3, чтобы информировать о природе включенной ошибки тех, кто хочет использовать настоящий метод для определения серы в газохоле (или М-85 и М-100).

10.8.2 Смесь тщательно перемешивают для обеспечения однородности и переносят в прибор для измерения.

10.8.3 Определяют содержание серы в смеси обычным способом, как указано в 10.2—10.6, и рассчитывают содержание серы в исходном образце согласно разделу 11.

11 Расчет

11.1 При использовании контрольных стандартов коррекции дрейфа, описанного в 7.3, рассчитывают поправочный коэффициент коррекции ежедневных изменений чувствительности прибора по формуле

$$F = A / B, \quad (4)$$

где A — скорость счета контрольного стандарта коррекции дрейфа, определенная во время калибровки (9.4);

B — скорость счета контрольного стандарта коррекции дрейфа, определенная во время испытания (10.1).

Примечание — При применении отдельных типов аппаратуры, возможно, нет необходимости или нецелесообразно включать этот коэффициент в формулу (5). В этом случае F принимают равным единице. Рекомендуется, чтобы пользователь при построении диаграммы использовал коэффициент F и разрабатывал критерий для его применения, основанный на стабильности работы аппаратуры и принципах стандартных образцов контроля качества.

11.2 Определяют скорректированную суммарную скорость счета импульсов по следующей формуле

$$R = [(C_к / S_1) - (C_в F' / S_2)] F, \quad (5)$$

где $C_к$ — суммарные одиночные импульсы, собранные при 5,373 Å;

$C_в$ — суммарные одиночные импульсы, собранные для положения фона, выбранного в 10.5;

S_1 и S_2 — время, с, необходимое для сбора одиночных импульсов C;

R — скорректированная суммарная скорость счета;

F' — (одиночные импульсы/с при 5,373 Å) / (одиночные импульсы/с фона, выбранного в 10.5, на образце, не содержащем серу).

11.2.1 Применение фактора коррекции F в формуле (5) является произвольным (см. примечание к 11.1).

11.2.2 Включение коэффициента F' в формулу (5) является произвольным. Вообще он необходим для многоканальных спектрометров, которые используют различные каналы спектрометра для измерения интенсивностей пика и фона.

Примечание — Построение диаграммы с коэффициентом F', даже если он не использовался в формуле (5), заставит пользователя обратить внимание на изменения в работе прибора из-за загрязнения элементов системы, таких как кристаллы, коллиматоры и фиксированные окна.

11.3 Рассчитывают содержание серы в образце, подставляя скорректированную суммарную скорость счета импульсов из формулы (5) в выбранную калибровочную модель из раздела 9. Во многих случаях поставщик (продавец) оборудования предоставляет программное обеспечение или необходимые расчеты.

11.4 Рассчитывают концентрацию серы в разбавленных образцах по следующей формуле

$$S = S_b [(W_s + W_o) / W_s], \quad (6)$$

где S_b — содержание серы, % масс., в разбавленной смеси;

W_s — масса исходного образца, г;

W_o — масса разбавителя, г.

Поставщик оборудования должен предоставить программное обеспечение для выполнения этого расчета при введении требуемых масс.

12 Обработка результатов

12.1 Для образцов, проанализированных без разбавления, записывают результат, рассчитанный в 11.3. В случае разбавленных образцов записывают результат, рассчитанный в 11.4. Результат записывают как общее содержание серы (% масс.): до трех значащих цифр — для концентраций более 0,0100 %; до двух значащих цифр — для концентраций в пределах от 0,0010 % до 0,0099 % и до одной значащей цифры — для концентраций менее 0,0010 %. В качестве руководства правильного округления значащих цифр используют метод округления, изложенный в руководстве АСТМ Е 29. Указывают, что результаты получены по настоящему методу испытания.

12.2 При анализе топлив М-85 и М-100 с калибровкой, определенной со стандартными образцами на основе белого масла, делят результат, полученный в 11.3, следующим образом (примечание 2, 10.8.1):

$$S \text{ (в М-85), \% масс.} = S, \text{ \% масс.}/0,59; \quad (7)$$

$$S \text{ (в М-100), \% масс.} = S, \text{ \% масс.}/0,55. \quad (8)$$

Корректировка не требуется, если стандартные образцы готовят на той же самой матрице, что и испытуемые образцы, как описано в 5.2.

Примечание — Одна лаборатория сравнила чувствительность по сере для топлив М-85 и М-100 с чувствительностью по сере для парафинистых масел (настоящий метод испытания) с помощью теоретического расчета[1)]. Данная лаборатория совместно с другой получили хорошую согласованность между теоретическим и измеренным коэффициентами и вывели эти поправочные коэффициенты.

12.3 Когда концентрация серы в образцах, рассчитанная в 11.3 и 11.4, ниже 0,01 % масс. (т. е. 100 мг/кг), то результаты можно записывать в миллиграммах на килограмм. Округляют результаты до ближайшего значения, используя руководство АСТМ Е 29, и констатируют, что результаты получены в соответствии с настоящим методом испытания.

13 Контроль качества

13.1 Рекомендуется каждой лаборатории установить программу по статистическому контролю измерительной системы по настоящему методу. Одной из частей такой программы должно быть регулярное использование и графическое построение кривых для образцов контроля качества (7.10). Рекомендуется проанализировать не менее одного типа образца контроля качества, представительного для типичных лабораторных образцов.

14 Прецизионность и отклонение

14.1 Прецизионность настоящего метода испытания определена статистическим анализом результатов, полученных тремя отдельными межлабораторными исследованиями. Первое межлабораторное исследование (Случай I) включало дистилляты, керосины, остаточные масла и сырые нефти. Второе межлабораторное исследование (Случай II) включало ряд из 21 бензина. Не включались ни М-85, ни М-100. Третье межлабораторное исследование (Случай III) включало 16 образцов, каждый из которых представлял бензин с низким уровнем содержания серы и образец типа дизельных топлив, проанализированные в 28 лабораториях. Реальный диапазон содержания (PLOQ), равный ≈20 мкг/г серы, был определен для образцов типа бензина. Прецизионность для образцов дизельных топлив не могла быть рассчитана, так как PLOQ, равный ≈14 мкг/г серы, был выше средних значений, определенных для большинства образцов, анализируемых в настоящем исследовании. Диапазоны концентраций серы, представленные наборами образцов, а также прецизионность приведены в 14.1.1 и 14.1.2.

Примечание — Диапазон концентраций серы в бензинах, включенных в межлабораторное исследование, объединенное со Случаем III, попадает в расширенный диапазон концентраций серы для бензина, определенного в Случае II межлабораторного исследования. Для концентраций серы в бензинах, определенных в диапазоне от 0,0024 % масс. до 0,0080 % масс., рекомендуется применять значения прецизионности для Случая III.

14.1.1 Повторяемость (сходимость)

Расхождение между последовательными результатами испытания, полученными одним и тем же оператором на одном и том же аппарате с использованием идентичных материалов в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода испытания, может превышать следующие значения только в одном случае из двадцати:

Случай	Диапазон, % масс.	Повторяемость (сходимость)
I	0,006—5,3	$0{,}02651\ X^{0,9}$
II	0,0003—0,093	$0{,}00736\ (X + 0{,}0002)^{0,4}$
III	0,0024—0,0080	$0{,}02438\ (X + 0{,}012469)$,

где X — концентрация серы, % масс.

14.1.2 Воспроизводимость

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами испытаний, полученными разными исполнителями в разных лабораториях с использованием идентичных материалов в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода испытания, может превышать следующие значения только в одном случае из двадцати:

[1)] Используют XRF-11, Criss Software, Largo, MD.

Случай	Диапазон, % масс.	Воспроизводимость
I	0,006—5,3	$0,0913\ X^{0,9}$
II	0,0003—0,093	$0,0105\ (X + 0,0002)^{0,4}$
III	0,0024—0,0080	$0,04795\ (X + 0,012469)$,

где X — концентрация серы, % масс.

14.2 Отклонение (смещение)

Одно межлабораторное исследование (Случай I) включало восемь NIST-стандартных эталонных образцов. В таблице 1 представлены сертифицированное значение серы, межлабораторное значение RR серы, измеренное соотношение С/Н, кажущееся отклонение (смещение) и относительное отклонение (смещение). В таблице 2 указаны сравнительные данные значений содержания серы NIST, скорректированные на соотношение С/Н. Предполагается, что белое масло имеет соотношение С/Н, равное 5,698 ($C_{22}H_{46}$).

14.2.1 Изменение относительной чувствительности серы как функция массового соотношения С/Н графически показано на рисунке 1.



1 — изооктан; *2* — белое масло; *3* — толуол

Рисунок 1 — Изменение относительной чувствительности серы

14.2.2 Для Случая III, основанного на анализе трех NIST-стандартных эталонных образцов (SRM_s), отсутствовало заметное отклонение (смещение) между сертифицированными значениями и результатами, полученными в настоящем межлабораторном исследовании, хотя все три образца имели значения меньше PLOQ — значений, определенных для каждого типа образца. Анализированными SRM-бензинами были SRM 2298 (4,7 мкг/г *S*) и SRM 2299 (13,6 мкг/г *S*). Образец SRM 2723a (10 мкг/г *S*) анализировали вместе с образцами дизельного топлива.

Приложение А
(справочное)

Сведения о соответствии национальных стандартов Российской Федерации ссылочным стандартам

Таблица А.1

Обозначение ссылочного стандарта	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
АСТМ Д 4057	ГОСТ 2517—85 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб ГОСТ Р 52659—2006 Нефть и нефтепродукты. Методы ручного отбора проб
АСТМ Д 4177	ГОСТ 2517—85 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб
АСТМ Д 4294	ГОСТ Р 51947—2002 Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии
АСТМ Д 4927	*
АСТМ Е 29	*

* 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.

Библиография

[1] Analytical Chemistry, v. 55, 1983, p. 2210—2218

УДК 662.753.1:006.354 ОКС 75.080 Б29 ОКСТУ 0209

Ключевые слова: нефть и нефтепродукты, спектрометрия, сера, рентгеновское излучение, анализ, дизельное топливо, бензин, реактивное топливо, керосин

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *Т.И. Кононенко*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 24.03.2009. Подписано в печать 13.05.2009. Формат 60 × 84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 1,50. Тираж 213 экз. Зак. 303.

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