ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 52660— 2006 (ЕН ИСО 20884: 2004)

ТОПЛИВА АВТОМОБИЛЬНЫЕ

Метод определения содержания серы рентгенофлуоресцентной спектрометрией с дисперсией по длине волны

EN ISO 20884:2004
Petroleum products — Determination of sulfur content of automotive fuels — Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry
(MOD)

Издание официальное

БЗ 11—2006/300

Москва
Стандартинформ
2007

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 «ВНИИНП») на основе собственного аутентичного перевода стандарта, указанного в пункте 4

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 2006 г. № 427-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к европейскому стандарту ЕН ИСО 20884:2004 «Нефтепродукты. Определение содержания серы в автомобильных топливах. Рентгенофлуоресцентная спектрометрия с дисперсией по длине волны» (EN ISO 20884:2004 «Petroleum products — Determination of sulfur content of automotive fuels — Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry») путем изменения его структуры.

Сравнение структуры настоящего стандарта со структурой указанного европейского стандарта приведено в дополнительном приложении Б.

При этом дополнительные положения, учитывающие потребности национальной экономики Российской Федерации, приведены в разделах 2 и 6 и выделены курсивом.

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

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, 2007

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 1
4 Реактивы 2
5 Аппаратура 2
6 Отбор проб 2
7 Приготовление калибровочных растворов 2
8 Подготовка к испытанию 3
9 Калибровка 4
10 Проведение испытания 4
11 Обработка результатов 5
12 Прецизионность 5
Приложение А (обязательное) Факторы, влияющие на результаты измерений и матричные эффекты 6
Приложение Б (справочное) Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем европейского стандарта 7
Библиография 7

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ТОПЛИВА АВТОМОБИЛЬНЫЕ

Метод определения содержания серы рентгенофлуоресцентной спектрометрией с дисперсией по длине волны

Automotive fuels.
Method for determination of sulfur content by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Дата введения — 2008—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на жидкие гомогенные автомобильные бензины, массовая концентрация кислорода в которых не более 2,7 %, и дизельные топлива, содержащие не более 5 % (об.) метилового эфира жирной кислоты (МЭЖК), и устанавливает метод определения содержания серы в диапазоне от 5 до 500 мг/кг рентгенофлуоресцентной спектрометрией с дисперсией по длине волны.

Соединения с более высокой массовой концентрацией кислорода, например такие, как МЭЖК, используемый как добавка биологического происхождения к дизельному топливу, обнаруживают значительные матричные эффекты. Однако МЭЖК может быть проанализирован данным методом при соблюдении условий, изложенных в 4.3 и 7.1.

Факторы, влияющие на результаты измерений и матричные эффекты, изложены в приложении А.

Настоящий метод применим к другим продуктам, однако прецизионность для них не установлена.

Настоящий стандарт не устанавливает требования безопасности, связанные с применением метода. Пользователь настоящего стандарта должен разработать соответствующие правила техники безопасности.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 8.580—2001 Государственная система обеспечения единства измерений. Определение и применение показателей точности методов испытаний нефтепродуктов (ИСО 4259:1992 «Нефтепродукты. Определение и применение показателей прецизионности методов испытания», МОД)

ГОСТ 2517—85 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб

3 Сущность метода

Испытуемый образец, помещенный в кювету, облучают потоком первичного излучения рентгеновской трубки. Измеряют скорость счета импульсов от S-Kα-рентгенофлуоресцентного излучения и скорость счета импульсов фоновой радиации. Содержание серы определяют по калибровочной кривой, построенной для измеряемого диапазона серы.

Примечание — В настоящем стандарте используют обозначение рентгеновской спектральной линии по Сигбану — S-Kα, соответствующее обозначение для рентгеновской спектральной линии в системе IUPAC — SK-$L_{2,3}$.

Издание официальное

4 Реактивы

4.1 Дибутилсульфид с содержанием серы 21,92 % (масс.) или дибутилдисульфид с содержанием серы 35,95 % (масс.), используемые в качестве калибровочного вещества для определения серы.

Примечание — Вещества, указанные в 4.1, — летучие, поэтому при обращении с ними необходимо соблюдать определенные меры предосторожности (приложение А, А.5).

4.2 Масло белое (на основе парафина) высокой степени чистоты с содержанием серы менее 1 мг/кг.

Используют в качестве холостого раствора, который перед применением проверяют спектрометром (5.1) на содержание в нем серы. Характерный для серы сигнал не должен обнаруживаться.

4.3 Метилолеат с содержанием серы менее 1 мг/кг.

Используют в качестве холостого раствора при анализе МЭЖК, который перед применением проверяют спектрометром (5.1) на содержание в нем серы. Характерный для серы сигнал не должен обнаруживаться.

В качестве холостых растворов можно использовать другие кислородсодержащие соединения, свободные от серы, например октанол.

5 Аппаратура

5.1 Спектрометр рентгенофлуоресцентный с дисперсией по длине волны, способный измерять скорости счета S-Kα-рентгенофлуоресцентного излучения и фонового излучения. В таблице 1 представлен минимальный объем требований к прибору.

Таблица 1 — Характеристика спектрометра

Компонент спектрометра	Требования	Рекомендации
Анод	Родий, скандий или хром	—
Напряжение*	Не менее 30 kV	30 kV
Ток*	Не менее 50 мА	100 мА
Коллиматор	Крупнозернистый	—
Анализирующий кристалл	Германий, пентаэритрит или графит	Германий
Оптический контур	Гелий	—
Окошечко кюветы для образца**	Полиэфирная пленка, не содержащая серы, толщиной 4 мкм	Полиэфирная пленка, 3,5 мкм
Детектор	Пропорциональный счетчик с высокоамплитудным анализатором	—

* Могут быть использованы системы малой мощности с подтверждением соответствия требованиям по прецизионности, указанным в разделе 12.

** Могут быть также использованы другие материалы для окошечек кюветы для образца с такими же или лучше прозрачностью для рентгеновских лучей, чистотой и стабильностью.

5.2 Весы аналитические с точностью взвешивания не менее 0,1 мг.

6 Отбор проб

Если отсутствуют другие указания, пробы отбирают в соответствии с процедурами, представленными в [1] или [2].

Отбор проб можно проводить в соответствии с ГОСТ 2517.

7 Приготовление калибровочных растворов

7.1 Холостой раствор

В качестве холостого раствора используют белое масло (4.2).

При анализе МЭЖК, чтобы свести к минимуму возможные матричные эффекты (приложение А, А.5), в качестве холостого используют раствор по 4.3.

7.2 Исходный раствор

Раствор с известным содержанием серы, равным (1000 ± 1) мг/кг.

Для его приготовления рассчитывают и при комнатной температуре взвешивают с точностью 0,1 мг требуемое количество калибровочного вещества (4.1) и добавляют холостой раствор по 4.2 или 4.3 в таком количестве, чтобы получить раствор с указанным выше содержанием серы. Соблюдают меры предосторожности из-за летучести полученного раствора (приложение А, А.5).

7.3 Калибровочные растворы

Взвешивают исходный раствор (7.2) с точностью 0,1 мг в колбе необходимой вместимости и добавляют холостой раствор (4.2 или 4.3) в количестве, необходимом для получения стандартных растворов с концентрацией серы, указанной в таблицах 2 и 3. Перемешивают полученные растворы при комнатной температуре.

Концентрацию серы в калибровочных растворах записывают в миллиграммах на килограмм, округляя значения с точностью до 0,1 мг/кг.

Таблица 2 — Концентрация серы в калибровочных растворах (низкий диапазон)

Номер калибровочного раствора	Концентрация серы, мг/кг
0 (холостой опыт)	0,0
2,1	5,0
2,2	10,0
2,3	25,0
2,4	50,0

Таблица 3 — Концентрация серы в калибровочных растворах (высокий диапазон)

Номер калибровочного раствора	Концентрация серы, мг/кг
0 (холостой опыт)	0,0
3,1	50,0
3,2	100,0
3,3	200,0
3,4	350,0
3,5	500,0

Примечание — В то время, как исходные растворы могут быть стабильными продолжительное время, калибровочные растворы не стабильны.

7.4 Хранение и стабильность калибровочных растворов

Калибровочные растворы, приготовленные в соответствии с таблицей 2, имеют ограниченную стабильность, их используют в тот же день.

Калибровочные растворы, приготовленные в соответствии с таблицей 3, стабильны не более одной недели при их хранении в прохладном месте, например в холодильнике.

8 Подготовка к испытанию

8.1 Оптимальные параметры измерения представлены в таблице 1.

8.2 Спектрометр должен быть подготовлен в соответствии со спецификациями изготовителя таким образом, чтобы достигалось оптимальное соотношение «сигнал — фон». Для оптимизации рекомендуют использовать калибровочный раствор с содержанием серы 50 мг/кг.

Время счета импульсов должно быть отрегулировано таким образом, чтобы для калибровочного раствора с содержанием серы 50 мг/кг при оптимальном соотношении «сигнал — фон» и оптимальной площади сигнала получалось, например, 40000 импульсов. Это оптимальное время счета должно быть использовано и при калибровке (раздел 9), и при измерениях (раздел 10).

8.3 Проверяют правильность работы спектрометра перед проведением серии измерений (калибровка и/или измерение), но в любом случае не реже одного раза в день, используя спецификации изготовителя прибора, чтобы гарантировать проведение подготовки к работе на высшем уровне.

Проверки прибора следует проводить регулярно, так как они позволяют получить важную информацию о состоянии и стабильности работы спектрометра.

9 Калибровка

9.1 Перед калибровкой проводят мероприятия, гарантирующие, что спектрометр находится в оптимальных условиях после проведения проверки по 8.3 и работает стабильно.

Для диапазонов содержания серы от 5 до 60 мг/кг и от 60 до 500 мг/кг калибровки должны быть проведены отдельно.

9.2 Калибровочные растворы (7.3) наливают в соответствующие кюветы до определенного уровня (см. примечание настоящего подраздела).

В зависимости от диапазона концентраций все калибровочные растворы, приготовленные в соответствии с таблицами 2 и 3, должны быть измерены последовательно по возрастанию концентрации серы. Последовательно измеряют скорость счета импульсов I_S для рентгенофлуоресцентного излучения S-Kα на длине волны 0,5373 нм и скорости счетов импульсов I_B для фонового излучения на длине волны 0,545 нм.

Примечание — Слишком малое количество испытуемого образца при анализе летучих образцов может дать сомнительные результаты или соответственно оказать большое влияние за счет испарения образца, в то время, как слишком большое количество образца будет вызывать большое выгибание окошечка кюветы, особенно при измерении образцов на основе легкой ароматики.

9.3 Чистую скорость счета импульсов R_0 рассчитывают по формуле (1). Используя калибровочные растворы таблиц 2 и 3, строят две калибровочные кривые зависимости чистой скорости счета импульсов R_0 от концентрации серы в калибровочном растворе. При построении обеих калибровочных кривых используют формулу (2):

$$R_0 = I_S - I_B; \quad (1)$$

$$R_0(x) = a + bx + cx^2, \quad (2)$$

где R_0 — чистая скорость счета импульсов S-Kα рентгенофлуоресцентного излучения при длине волны 0,5373 нм;

I_S — скорость счета импульсов S-Kα рентгенофлуоресцентного излучения при длине волны 0,5373 нм;

I_B — скорость счета импульсов фонового излучения при длине волны 0,545 нм;

$R_0(x)$ — чистая скорость счета импульсов, полученная из регрессии для концентрации серы, равной (x) в калибровочном растворе;

x — содержание серы в испытуемом калибровочном растворе, мг/кг;

a, b, c — параметры регрессии.

Расчеты, связанные с регрессией, выполняют отдельно или с помощью калькулятора в спектрометре.

9.4 Проверка калибровочных кривых

Регулярно, не реже одного раза в шесть месяцев, проверяют не менее двух точек на каждой калибровочной кривой. Для таких проверок используют образцы для контроля качества результатов испытания с известным содержанием серы. При использовании новой партии пленки для окошечка кюветы проверку проводят в обязательном порядке. Если результаты проверки отличаются от данных калибровочной кривой на значение, превышающее значение повторяемости настоящего стандарта, снова проводят калибровку. При возникновении сомнений относительно состояния прибора необходимо провести повторную калибровку.

10 Проведение испытания

10.1 Испытания образцов с содержанием серы в диапазоне от 5 до 60 мг/кг

Помещают достаточное количество испытуемого образца в кювету в соответствии с 9.1. Облучают образец рентгеновским излучением. Последовательно измеряют скорость счета импульсов I_S S-Kα рентгенофлуоресцентного излучения при длине волны 0,5373 нм и скорость счета импульсов I_B фоново-

го излучения при длине волны 0,545 нм. Рассчитывают чистую скорость счета импульсов R_0 в соответствии с формулой (1). По калибровочной кривой (9.3) определяют содержание серы (мг/кг) для измеряемого диапазона.

Если содержание серы выше, чем 60 мг/кг, тогда измеряют новый образец в новой кювете и используют калибровочную кривую для измеряемого диапазона от 60 до 500 мг/кг.

10.2 Испытания образцов с содержанием серы в диапазоне от 60 до 500 мг/кг

Помещают достаточное количество испытуемого образца в кювету в соответствии с 9.1. Облучают образец рентгеновским излучением. Последовательно измеряют скорость счета импульсов I_S S-Kα рентгенофлуоресцентного излучения при длине волны 0,5373 нм и скорость счета импульсов I_B фонового излучения при длине волны 0,545 нм. Рассчитывают чистую скорость счета импульсов R_0 в соответствии с формулой (1).

По калибровочной кривой (9.3) определяют содержание серы (мг/кг) для измеряемого диапазона.

Если содержание серы выше 500 мг/кг, образец анализируют другим подходящим методом [3].

11 Обработка результатов

11.1 Записывают массовую концентрацию серы в образце с точностью до 0,1 мг/кг для диапазона содержания серы от 5 до 99 мг/кг и с точностью 1 мг/кг для диапазона содержания серы от 100 до 500 мг/кг.

11.2 Отчет по испытанию должен содержать следующую информацию:

- ссылку на настоящий стандарт;
- тип испытуемого продукта и его полную идентификацию;
- результат испытания (11.1);
- любое отклонение от установленной процедуры;
- дату испытания.

12 Прецизионность

12.1 Общие положения

Прецизионность определяют статистическим исследованием в соответствии с *ГОСТ Р 8.580*.

12.2 Повторяемость *r*

Расхождение между двумя результатами испытаний, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре в постоянном рабочем режиме на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода испытания, может превышать значения, приведенные в таблице 4, только в одном случае из двадцати.

Таблица 4 — Показатели прецизионности

Массовая концентрация серы, мг/кг	Повторяемость *r*, мг/кг	Воспроизводимость *R*, мг/кг
От 5 до 60	1,7 + 0,024 8*X* *	1,9 + 0,1201*X*
Св. 60 » 500	4,0	4,6 + 0,075*X*
* *X* — среднее значение результатов, мг/кг.		

12.3 Воспроизводимость *R*

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами испытаний, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода испытания, может превышать значения, приведенные в таблице 4, только в одном случае из двадцати.

Примечание — Указанные показатели прецизионности применимы только для продуктов с массовой концентрацией кислорода не более 2,7 % (масс.).

Приложение А
(обязательное)

Факторы, влияющие на результаты измерений и матричные эффекты

А.1 Если образцы содержат воду или механические примеси, результаты могут быть неправильными. Поэтому, образцы, которые не прозрачны, должны быть профильтрованы через бумажный фильтр, чтобы удалить воду и механические примеси.

А.2 Жир, оставленный пальцами при соприкосновении с внутренней стенкой кюветы для образца, или образец на пленке окошечка кюветы, могут оказывать влияние на результат при анализе низкого содержания серы. Этих факторов следует избегать.

А.3 Кюветы для образца должны готовиться на чистой поверхности; можно использовать бумагу для печати.

А.4 Окошечки кювет для образцов должны быть проверены на герметичность; следует избегать складок на пленке.

А.5 Кюветы, содержащие летучие образцы, должны быть накрыты, чтобы свести к минимуму испарение и изменение концентрации.

А.6 Измерение (большого числа) летучих образцов может повлиять на чувствительность прибора отрицательным образом.

А.7 Использованные кюветы для образцов не следует применять повторно в том случае, когда предполагают получить большие значения. Те же результаты могут быть получены при длительном времени измерения.

Приложение Б
(справочное)

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем европейского стандарта

Таблица Б.1

Структура европейского стандарта ЕН ИСО 20884:2004	Структура настоящего стандарта
1 Область применения	1 Область применения (1)
2 Нормативные ссылки	2 Нормативные ссылки (2)
3 Сущность метода	3 Сущность метода (3)
4 Реактивы	4 Реактивы (4)
5 Аппаратура	5 Аппаратура (5)
6 Отбор проб	6 Отбор проб (6)
7 Калибровочные растворы	7 Приготовление калибровочных растворов (7)
8 Установочные положения	8 Подготовка к испытанию (8)
9 Калибровка	9 Калибровка (9)
10 Проведение испытания	10 Проведение испытания (10)
11 Запись результатов	11 Обработка результатов (11 и 13)
12 Прецизионность	12 Прецизионность (12)
13 Отчет по испытанию	*
Приложение А Помехи и матричные эффекты	Приложение А Факторы, влияющие на результаты измерений и матричные эффекты (приложение А)
—	Приложение Б Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем европейского стандарта
Библиография	Библиография

* Данный раздел исключен, т. к. его положения размещены в других разделах настоящего стандарта.

Примечание — После заголовков разделов настоящего стандарта приведены в скобках номера аналогичных им разделов европейского стандарта.

Библиография

[1] ИСО 3170:2004* Нефтяные жидкости. Ручной отбор проб
[2] ИСО 3171:1988* Нефтяные жидкости. Автоматический отбор проб
[3] ИСО 14596:1998* Нефтепродукты. Определение содержания серы. Рентгенофлуоресцентная спектрометрия с дисперсией по длине волны

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

УДК 631.829.543.06:006.354 ОКС 75.160.20 Б19 ОКСТУ 0209

Ключевые слова: автомобильные топлива, топливо для двигателей, концентрация серы, рентгенофлуоресцентная спектрометрия, дисперсия волны

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *М.В. Бучная*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 13.04.2007. Подписано в печать 14.05.2007. Формат 60 × 84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 0,85. Тираж 254 экз. Зак. 412. С 4023.

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.

Изменение № 1 ГОСТ Р 52660—2006 (ЕН ИСО 20884:2004) Топлива автомобильные. Метод определения содержания серы рентгенофлуоресцентной спектрометрией с дисперсией по длине волны

Утверждено и введено в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 25.03.2015 № 162-ст

Дата введения — 2015—07—01

Титульный лист, предисловие, текст стандарта. Заменить обозначение: «ЕН ИСО 20884:2004» на «ИСО 20884:2011».

Предисловие. Пункт 4. Первый абзац. Заменить слово: «европейскому» на «международному»;

второй и четвертый абзацы. Заменить слово: «европейского» на «международного».

Содержание. Приложение Б. Заменить слово: «европейского» на «международного».

По всему тексту стандарта заменить обозначения: «МЭЖК» на «FAME»,

«S-Kα» на «S K-$L_{2,3}$».

Раздел 1 изложить в новой редакции:

«1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на жидкие гомогенные автомобильные топлива, содержание кислорода в которых не более 3,7 % масс., включая дизельные топлива с содержанием метиловых эфиров жирных кислот (FAME) не более 10 % об. и автомобильные бензины с содержанием этанола не более 10 % об., и устанавливает метод определения содержания серы в диапазоне от 5 до 500 мг/кг рентгенофлуоресцентной спектрометрией с дисперсией по длине волны (WDXRF).

Примечание 1— Содержание серы более 500 мг/кг можно определить после разбавления образца, однако для разбавленных образцов прецизионность не установлена.

Продукты с более высоким содержанием кислорода, например такие, как FAME, используемые как биодизельное топливо, проявляют значительные матричные эффекты. Настоящий стандарт может быть применен для анализа FAME при соблюдении условий, изложенных в 4.3 и 7.1.

Настоящий метод применим к другим продуктам, однако прецизионность для них не установлена.

Применение настоящего стандарта может быть связано с использованием опасных материалов, процедур и оборудования. В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех проблем безопасности, связанных с его применением. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за установление соответствующих мер по технике безопасности и охране здоровья, а также определяет возможности применения законодательных ограничений перед его применением.

Примечание 2 — В настоящем стандарте для массовой доли используется обозначение «% масс.», а для объемной доли соответственно — «% об.».

Раздел 2. Заменить ссылку: «ГОСТ 2517—85» на «ГОСТ 2517—2012».

Раздел 3 изложить в новой редакции:

«3 Сущность метода

Испытуемый образец, помещенный в кювету, облучают потоком первичного излучения рентгеновской трубки. Измеряют скорость счета импульсов от S K-$L_{2,3}$ рентгенофлуоресцентного излучения и, при необходимости, скорость счета импульсов фонового излучения. Содержание серы определяют по калибровочной кривой, построенной для измеряемого диапазона серы.

Примечание — В настоящем стандарте используют обозначение рентгеновской спектральной линии по IUPAC — S K-$L_{2,3}$, соответствующее обозначение для рентгеновской спектральной линии по Сигбану (S-Kα) не используется».

Пункт 5.1 изложить в новой редакции:

«5.1 Спектрометр рентгенофлуоресцентный с дисперсией по длине волны, способный измерять скорости счета S K-$L_{2,3}$, рентгенофлуоресцентного излучения и фонового излучения. При использовании приборов, в которых для возбуждения применяют монохроматическое излучение, не обязательно измерять фоновое излучение в связи с его очень низким уровнем. В таблице 1 представлен минимальный объем требований к прибору.

Таблица 1— Требования к спектрометру

Компонент спектрометра	Спектрометр	
	с полихроматическим возбуждением	с монохроматическим возбуждением
Анод	Родий, скандий или хром	Родий, скандий, хром или титан
Напряжение[a], кВ, не менее	30	30
Ток[a], мА, не менее	50	0,1
Коллиматор или оптический датчик	Крупнодисперсный коллиматор	Монохроматор
Анализирующий кристалл	Германий, пентаэритрит или графит	Германий, пентаэритрит или графит
Оптический путь[b]	Вакуум или гелий	Вакуум или гелий
Окошко кюветы для образца[c]	Полиэфирная пленка толщиной не более 4 мкм	Полиэфирная пленка толщиной не более 4 мкм
Детектор	Пропорциональный счетчик с амплитудным анализатором	Пропорциональный счетчик с одноканальным анализатором
Длины волн	S K-$L_{2,3}$ при 0,5373 нм Фоновое излучение при 0,545 нм	S K-$L_{2,3}$ при 0,5373 нм

[a] Могут быть использованы системы меньшей мощности при условии соответствия требованиям прецизионности, приведенным в разделе 12.

[b] В приборах, использующих вакуум, образец не подвергается непосредственно воздействию вакуума оптического пути, он отделен вторичным окошком.

[c] Предпочтительно использовать полиэфирную пленку, т. к. образцы с очень высоким содержанием ароматических веществ могут растворить поликарбонатную пленку. В некоторых видах пленки возможно присутствие следовых количеств кремния, кальция и серы. Эти эффекты должны быть исключены при испытаниях образцов и стандартов с использованием пленки из одной партии. Следует испытывать образцы, стандарты и холостые пробы с использованием пленки из одной партии, чтобы избежать смещения результатов. Можно использовать другие материалы окошка с поглощающей способностью, чистотой и стабильностью не ниже чем для полиэфирной пленки.

Пункт 7.2. Второй абзац. Заменить слова: «с точностью 0,1 мг» на «с точностью до 0,1 мг».

Пункт 7.3. Первый абзац. Заменить слова: «с точностью 0,1 мг в колбе» на «с точностью до 0,1 мг в бутылках»;

примечание исключить.

Пункты 9.1—9.4 изложить в новой редакции:

«9.1 Перед калибровкой необходимо убедиться, что рабочие характеристики спектрометра после проведения подготовки по разделу 8 оптимальны.

Для диапазонов содержания серы от 5 до 60 мг/кг и от 60 до 500 мг/кг проводят отдельные калибровки.

9.2 Переносят калибровочные растворы (см. 7.3) в соответствующие кюветы до минимального уровня. В зависимости от диапазона содержания серы все калибровочные растворы, приготовленные в соответствии с таблицами 2 и 3, должны быть испытаны последовательно по возрастанию содержания серы. Последовательно измеряют скорость счета импульсов I_s для рентгенофлуоресцентного излучения S K-$L_{2,3}$ при длине волны 0,5373 нм и скорости счетов импульсов $I_в$ для фонового излучения при длине волны 0,545 нм. При использовании приборов, в которых для возбуждения применяют монохроматическое излучение, фоновое излучение не измеряют (см. 5.1).

Слишком малый объем низкокипящего образца при испытании может дать заниженные результаты, обусловленные испарением легколетучих компонентов (изменение содержания), большой объем образца может привести к деформации окошка кюветы, особенно при испытании образцов легких ароматических соединений. Определяют минимальный объем образца следующим образом. Измеряют общую скорость счета импульсов, начиная с объема образца 1 мл, добавляют жидкость, снова измеряют скорость счета импульсов. Повторяют данную процедуру до получения постоянной скорости счета импульсов для больших объемов жидкости. Строят график зависимости общей скорости счета импульсов от объема жидкости и выбирают больший объем, чем в точке, в которой кривая становится горизонтальной.

9.3 Общую скорость счета импульсов S K-$L_{2,3}$ рентгенофлуоресцентного излучения при длине волны 0,5373 нм R_0 вычисляют по формуле (1) при измерении фонового излучения или формуле (2) для приборов с монохроматическим возбуждением без измерения фонового излучения. Строят калибровочные гра-

фики зависимости общей скорости счета R_0 от соответствующего содержания серы. Используют программное обеспечение спектрометра или программу обработки электронных таблиц для регрессионного анализа данных по формуле (3):

$$R_0 = I_S - I_B; \quad (1)$$

$$R_0 = I_S; \quad (2)$$

$$R_0(x) = a + bx + cx^2, \quad (3)$$

где I_S — скорость счета импульсов S K-$L_{2,3}$ рентгенофлуоресцентного излучения при длине волны 0,5373 нм;

I_B — скорость счета импульсов фонового излучения при длине волны 0,545 нм;

$R_0(x)$ — общая скорость счета импульсов, полученная при регрессионном анализе, для содержания серы x в калибровочном растворе;

x — содержание серы в калибровочном растворе, мг/кг;

a, b, c — параметры уравнения регрессии.

Примечание — Параметр c может быть равен нулю, когда калибровочная кривая является линейной.

9.4 Периодически, но не реже одного раза в шесть месяцев, проверяют не менее двух точек на каждой калибровочной кривой. Для этого используют образцы контроля качества с известным содержанием серы. Обязательную проверку проводят, если для окошка кюветы используют пленку новой партии. Если результаты проверки отличаются от данных калибровочной кривой, калибровку проводят заново. Контрольные пределы устанавливают по лабораторным статистическим контрольным картам, но начальные значения должны быть установлены заранее. Приемлемыми являются предел повторяемости или 0,7 предела воспроизводимости по настоящему стандарту. При изменении состояния оборудования (например дрейф) проводят повторную калибровку».

Пункты 10.1 и 10.2 изложить в новой редакции:

«10.1 Испытания образцов с содержанием серы от 5 до 60 мг/кг

Помещают достаточное количество испытуемого образца в кювету в соответствии с 9.2. Подвергают образец воздействию рентгеновского излучения.

Последовательно измеряют скорость счета импульсов I_s S K-$L_{2,3}$ рентгенофлуоресцентного излучения при длине волны 0,5373 нм и скорость счета импульсов I_B фонового излучения при длине волны 0,545 нм. При использовании приборов, в которых для возбуждения применяют монохроматическое излучение, фоновое излучение не измеряют (см. 5.1).

Вычисляют общую скорость счета импульсов R_0 по формулам (1) или (2). Определяют содержание серы, мг/кг, по калибровочной кривой для диапазона от 5 до 60 мг/кг (см. 9.3). Если содержание серы более 60 мг/кг, испытывают новый образец в новой кювете и используют калибровочную кривую для измеряемого диапазона от 60 до 500 мг/кг.

Некоторые образцы, например выходящие потоки с технологической установки, могут содержать мелкодисперсные частицы сульфида железа, которые при попадании на окошко камеры дадут ошибочно высокие результаты. В таких случаях перед испытанием рекомендуется профильтровать образец через мембранный фильтр с размером пор 0,2 мкм.

10.2 Испытания образцов с содержанием серы от 60 до 500 мг/кг

Помещают достаточное количество испытуемого образца в кювету в соответствии с 9.2. Подвергают образец воздействию рентгеновского излучения. Последовательно измеряют скорость счета импульсов I_sS K-$L_{2,3}$ рентгенофлуоресцентного излучения при длине волны 0,5373 нм и скорость счета импульсов I_B фонового излучения при длине волны 0,545 нм. При использовании приборов, в которых для возбуждения применяют монохроматическое излучение, фоновое излучение не измеряют (см. 5.1).

Вычисляют общую скорость счета импульсов R_0 по формулам (1) или (2). Определяют содержание серы, мг/кг, по калибровочной кривой для диапазона от 60 до 500 мг/кг (см. 9.3). При содержании серы более 500 мг/кг используют другой подходящий метод (например, по стандарту [3]).

Примечание — Содержание серы более 500 мг/кг можно определить после разбавления образца. Для разбавленных образцов прецизионность не установлена».

Раздел 11 изложить в новой редакции:

«11 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать:

- обозначение настоящего стандарта;
- тип испытуемого продукта и его идентификацию;
- результат испытаний;
- любое отклонение от процедуры настоящего стандарта;
- дату проведения испытаний.

Записывают содержание серы в образце с точностью до 0,1 мг/кг для диапазона от 5 до 99 мг/кг и с точностью до 1 мг/кг для диапазона от 100 до 500 мг/кг».

Пункт 12.1 дополнить абзацем:

«Прецизионность для приборов, в которых для возбуждения применяют монохроматическое излучение (5.1), действительна только при содержании серы в диапазоне от 5 до 60 мг/кг».

Пункт 12.3. Исключить примечание.

Приложение А. Пункт А.7 изложить в новой редакции:

«А.7 Не следует повторно применять ранее использованные кюветы для образцов, т. к. при этом можно получить завышенные результаты содержания серы. Слишком длительное время измерения также может оказать аналогичное влияние на результат измерения».

(ИУС № 7 2015 г.)

gost.e-ecolog.ru