

не подлежит раскрытию
не уполномоченному на это персоналу,
не подлежит копированию полностью или
частично.

ISO 14596-1998 (E) I

не подлежит тиражированию
и другим лицам
без разрешения ОАО "ВНИИ НП"

ЕВРОПЕЙСКИЙ СТАНДАРТ EN ISO 14596-1998

Июнь 1998

IP 447/99
ISO 14596-1998
BSI BS EN ISO 14596-1998
BS 2000 Часть 447 1998

НЕФТЕПРОДУКТЫ.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ
МЕТОДОМ ДЛИННОВОЛНОВОЙ ДИСПЕРСИОННОЙ
РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

(ISO 14596-1998)

ТЕХНИЧЕСКИЙ СТАНДАРТ
СТАНДАРТИЗАЦИИ
Аудиторский отдел
Исследования и разработки
Специальные материалы
Июнь 1998

Сообщение о подтверждении.

Текст Международного Стандарта ISO 14596 - 1998 был одобрен CEN в качестве Европейского стандарта без какой-либо модификации.

МЕЖДУНАРОДНЫЙ СТАНДАРТ ISO

НЕФТЕПРОДУКТЫ.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ
МЕТОДОМ ДЛИННОВОЛНОВОЙ ДИСПЕРСИОННОЙ
РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ.

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

(ISO 14596-1998)

Предупреждение - Стандарт может включать опасные вещества, операции, оборудование. Стандарт не ставит целью указать все меры техники безопасности, связанные с его применением. Пользователь стандарта должен проконсультироваться и установить соответствующие меры техники безопасности и обязательные ограничения до применения стандарта.

1 НАЗНАЧЕНИЕ

Настоящий международный стандарт устанавливает метод определения содержания серы в жидких нефтепродуктах, присадках к нефтепродуктам и полутвёрдых и твёрдых нефтепродуктах, которые или разжижаются при умеренном нагревании, или растворимы в органических растворителях с незначительным или точно известным содержанием серы.

Метод применим к продуктам или присадкам с содержанием серы в диапазоне от 0,001 % (по массе) до 2,5 % (по массе). Более высокие содержания можно определить с помощью соответствующего разбавления. Другие элементы не мешают в концентрациях, ожидаемых в испытуемом материале.

Примечание 1 - В настоящем международном стандарте термин «% (по массе)» используется для представления массовой доли.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

Настоящий международный стандарт включает положения стандартов, на которые сделаны ссылки.

На время опубликования указанное издание обосновано. Все стандарты пересматриваются и заинтересованные стороны для достижения соглашений на основе настоящего международного стандарта применяют самое последнее издание нижеприведённого стандарта. Члены ISO и МЭК имеют перечни действующих международных стандартов.

ISO 3170-1988 Жидкости нефтяные. Отбор проб вручную.

ISO 3171-1988 Жидкости нефтяные. Автоматический отбор проб из трубопровода.

3 СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Массу для испытания и раствор циркония в качестве внутреннего стандарта смешивают в заданном массовом соотношении и выставляют в кювете для образца на первичное ~~облучение~~ рентгеновской трубки.

Измеряют интенсивность импульсов флуоресценции K_{α} серы при 0,5373 нм L_{21} циркония при 0,6070 нм, интенсивность счёта импульсов радиоактивного фона при 0,545 нм и рассчитывают соотношение этих результирующих скоростей счёта импульсов. Содержание серы в образце определяют по калибровочной кривой, подготовленной на основе калибровочных стандартов серы.

4 РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

4.1 Светлое масла (лёгкое парафиновое масло) сорта высокой чистоты, максимальное содержание серы - 1 мг/кг.

4.2 Соединения серы, с известным (с точностью 0,01 % масс.) содержанием серы, для приготовления первичных стандартов.

Примечание 2 - Пригодны соединения, указанные в 4.2.1-4.2.3, и даны их номинальные содержания серы. Если чистота этих соединений менее 99 %, требуются сертифицированные материалы или должна быть известна природа всех загрязнений и их концентрации с точностью 0,01 % масс.

4.2.1 Дибензотиофен (DBT) - номинальное содержание серы - 17,399 % масс.

4.2.2 Дибутил сульфид (DBS) - номинальное содержание серы - 21,915 % масс.

4.2.1 Тионафтен (бензотиофен) (TNA) - номинальное содержание серы - 23,890 % масс.

4.3 Сертифицированные эталоны серы.

Используют материалы из организации национальных стандартов или от аккредитованного поставщика, если такой имеется.

4.4 Раствор циркония А.

Раствор октоата циркония с содержанием циркония в диапазоне 12-18 % масс. или другое малорастворимое соединение циркония, растворённое в светлом масле (4.1), чтобы получить содержание циркония в диапазоне 12-18 % масс.

4.5 Раствор циркония Б.

Растворяют раствор циркония А (4.4) в светлом масле (4.1), чтобы получить концентрацию циркония ~ 1 % масс.

5 АППАРАТУРА

17 мг масла + 12 мл Zn
34 масла + 22 Zn

5.1 Рентгенофлуоресцентный длинноволновый дисперсионный спектрометр.

Применяют любой соответствующий спектрометр при условии, что конструкция включает параметры, указанные в таблице 1. Его следует установить согласно инструкциям изготовителя.

2.18
36 = 1

Таблица 1 Общие требования к спектрометру

Анод	Родий, скандий или хром
Напряжение ¹⁾	30 - 50 кВ
Ток ¹⁾	30 - 70 мА
Коллиматор	Крупнозернистый
Анализирующий кристалл	Германий, пентаэритрит или графит
Оптическая дорожка	Гелий
Окно кюветы	Плёнка из полиэфира или полипропилена, не содержащая серу, толщиной 2-6 мкм.
Детектор	Газовый проточно-пропорциональный счётчик с анализатором высоты импульса
¹⁾ Можно использовать системы меньшей мощности при условии, что они отвечают требованиям, указанным в 8.3 и разделе 12.	

5.2 Аналитические весы для взвешивания с точностью 0,1 мг.

5.3 Гомогенизатор, не вызывающий аэрацию, с высокой скоростью сдвига или нагреваемый магнитный или ультразвуковой смеситель.

5.4 Колбы вместимостью 50 мл с узким горлом конической формы, изготовленные из боросиликатного стекла, с притёртыми пробками. Для исходных растворов используются колбы большей вместимостью (7.2).

6 ОБРАЗЦЫ И ОТБОР ПРОБ

6.1 Если нет никаких указаний, то образцы отбирают в соответствии с методикой, указанной в ISO 3170 и ISO 3171.

6.2 Порции нефтепродукта для испытания отбирают из лабораторных образцов после тщательного перемешивания и деления. Вязкие образцы нагревают до температуры, при которой образец превращается в жидкость, и гомогенизируют с помощью гомогенизатора (5.3), если необходимо.

Примечание 3 - В данной методике термин «образец» включает также растворы, приготовленные из присадок, полутвёрдых и твёрдых нефтепродуктов, соответственно предварительно нагретых и/или разбавленных.

7 КАЛИБРОВОЧНЫЕ РАСТВОРЫ

7.1 Общее.

Используют или сертифицированные эталонные материалы (4.3), или первичные стандарты, приготовленные из соединений серы (4.2), растворённых в светлом масле (4.1), как основу для приготовления исходных растворов серы соответствующего диапазона.

7.2 Приготовление исходных растворов.

Взвешивают с точностью 0,1 мг некоторое количество соединения серы (4.2) или сертифицированного эталонного материала (4.3), чтобы приготовить исходные растворы с приблизительным содержанием серы 2,5 % и 0,10 % масс., рассчитанным с точностью 0,001 % масс., и растворяют в светлом масле (4.1) при комнатной температуре. Тщательно перемешивают содержимое. гомогенизатором (5.3).

Примечание 4 - Чтобы приготовить исходные растворы, следует к 100 г светлого масла (4.1) добавить соединение серы (4.2) в количестве приблизительно:

DBT (4.2.1)	16,75 г (2,5 % масс.)	и	0,56 г (0,1 % масс.);
DBS (4.2.2)	12,85 г (2,5 % масс.)	и	0,45 г (0,1 % масс.);
TMA (4.2.3)	11,65 г (2,5 % масс.)	и	0,40 г (0,1 % масс.).

Примечание 5 - Рекомендуется перемешивать содержимое колбы смесителем или перемешивающим устройством, покрытыми политетрафторэтиленом или стеклом.

Рассчитывают точное содержание серы, $W_{S,2}$, как % масс. до трёх десятичных знаков в каждом случае из количеств светлого масла и используемого соединения серы следующим образом:

$$W_{S,2} = \frac{m_c \times W_{S,1}}{m_c + m_o}$$

где m_c - масса соединения серы, г;

$W_{S,1}$ - содержание серы в соединении серы, % масс.;

m_o - масса светлого масла, г.

7.3 Приготовление стандартных растворов.

7.3.1 Высокий диапазон.

В колбы вместимостью 50 мл (5.4) взвешивают с точностью 0,1 г соответствующее количество 2,5 % масс. исходного раствора (7.2), чтобы получить приблизительно 25 г каждого стандартного раствора с содержанием серы приблизительно 2,0; 1,5; 1,0; 0,7 и 0,4 % масс. Добавляют светлого масла (4.1), чтобы получить приблизительно 25 г, и снова взвешивают с точностью 0,1 мг. Рассчитывают содержание серы в стандартном растворе, $W_{S.3}$, с точностью до 0,001 % масс. по уравнению:

$$W_{S.3} = \frac{(m_2 - m_1) \times W_{S.2}}{m_3 - m_1}$$

где m_1 - масса колбы, г;

m_2 - масса колбы плюс исходный раствор, г;

m_3 - масса колбы плюс исходный раствор плюс светлое масло, г;

$W_{S.2}$ - содержание серы в исходном растворе, % масс.

7.3.2 Низкий диапазон.

Готовят стандартные растворы тем же способом, как указано в 7.3.1, используя 0,1 % масс. исходный раствор (7.2), чтобы получить стандартные растворы с содержанием серы приблизительно 0,075 %; 0,05 %; 0,025 %; 0,010 %; 0,005 % и 0,001 % масс. Рассчитывают содержание серы с точностью 0,0001 % масс. по формуле, приведённой в 7.3.1.

7.4 Приготовление калибровочных растворов.

7.4.1 Высокий диапазон.

Взвешивают $20,00 \pm 0,01$ г каждого стандартного раствора (7.3.1) и два исходных раствора (7.2) в отдельные колбы (5.4) и добавляют $5,00 \pm 0,01$ г раствора циркония А (4.4). Тщательно перемешивают при комнатной температуре ($18^\circ\text{C} \div 28^\circ\text{C}$) гомогенизатором (5.3).

7.4.2 Низкий диапазон. 10

Взвешивают $20,00 \pm 0,01$ г исходного раствора с низким содержанием серы и каждого стандартного раствора (7.3.2) в отдельные колбы (5.4) и добавляют $2,00 \pm 0,01$ г раствора циркония Б (4.5). Тщательно перемешивают при температуре ($18^\circ\text{C} \div 28^\circ\text{C}$) гомогенизатором (5.3).

7.5 Хранение стандартов.

Хранят сертифицированные эталонные стандарты в соответствии с инструкциями сертифицирующей организации и используют в пределах установленного срока.

Хранят стандарты, приготовленные из светлого масла и соединения серы, в тёмных склянках с притёртыми пробками в прохладном тёмном месте.

Примечание 6 - Выяснено, что стабильность приготовленных растворов в вышеуказанных условиях хранения сохраняется не менее 6 месяцев.

8 КАЛИБРОВКА

8.1 Общее.

После установки и проверки спектрометра (5.1) оптическую дорожку тщательно продувают гелием.

8.2 Калибровочная кривая высокого диапазона.

Переносят каждый калибровочный раствор (7.4.1) в кювету для образца и последовательно помещают их в спектрометр для выдержки под первичным облучением.

Измеряют интенсивность импульсов I_S и I_{Zr} флуоресцентного излучения испускаемого $S - K_{\alpha}$ (0,5373 нм) и $Zr - L_{\alpha 1}$ (0,6070 нм). Рассчитывают суммарное соотношение импульсов, R , по формуле:

$$R = \frac{I_S}{I_{Zr}}$$

Строят калибровочную кривую (см. примечание 7), нанося на график суммарное соотношение импульсов, R , в зависимости от содержания серы (% масс.) калибровочных растворов между 0,1 и 2,5 % масс.

8.3 Калибровочная кривая низкого диапазона.

Проводят испытание, как указано в 8.2, используя калибровочные растворы низкого диапазона (7.4.2), а также измеряют фоновое излучение I_U при 0,545 нм. Так как флуоресцентное излучение ослабляется окошечком кюветы для образца (см. таблицу 1), то следует использовать тонкую плёнку приблизительно 2 мкм для калибровочных растворов и порций нефтепродукта для испытания (9.2) с низким содержанием серы. Установка спектрометра должна быть такой, чтобы в течение всего периода измерения для линии $Zr - L_{\alpha 1}$ считывалось не менее 50000 импульсов.

Рассчитывают результирующее соотношение импульсов, R_0 , по формуле:

$$R_0 = \frac{I_S - I_U}{I_{Zr} - I_U}$$

Строят калибровочную кривую (см. примечание 7), нанося на график результирующее соотношение импульсов, R_0 , в зависимости от содержания серы (% масс.) калибровочных растворов между 0,001 % масс. и 0,1 % масс.

8.4 Контроль калибровки.

Калибровочные кривые проверяют регулярно. При регулярном применении проверяют, по крайней мере, две точки на каждой калибровочной кривой не реже 6 месяцев. Если результат проверки превышает значение сходимости этого международного стандарта, то следует построить новую калибровочную кривую.

9 ПРОЦЕДУРА

9.1 Образцы с содержанием серы между 0,1 и 2,5 % масс.

Взвешивают $20,00 \pm 0,01$ г анализируемого образца (см. примечание 3) в колбу (5.4) и добавляют $5,00 \pm 0,01$ г раствора циркония А (4.4). Тщательно гомогенизируют; нагревая, если необходимо, до температуры 80°C максимально.

После охлаждения до $18^\circ\text{C} \div 28^\circ\text{C}$ проводят операции согласно 8.2 и рассчитывают суммарное соотношение импульсов, R .

9.2 Образцы с содержанием серы между 0,0010 и 0,1 % масс.

Взвешивают $20,00 \pm 0,01$ г анализируемого образца (см. примечание 3) в колбу (5.4) и добавляют $2,00 \pm 0,01$ г раствора циркония Б (4.5). Тщательно гомогенизируют, нагревая, если необходимо, до температуры 80°C максимально.

После охлаждения до $18^\circ\text{C} \div 28^\circ\text{C}$ проводят операции согласно 8.3 и рассчитывают чистое соотношение импульсов, R_0 .

10 РАСЧЁТ

Считывают содержание серы с калибровочных кривых, построенных по 8.2 или 8.3. Если содержание серы более 2,5 % масс., образец разбавляют светлым маслом (4.1) и повторяют процедуру, установленную в 9.1.

Примечание 7 - Многие современные приборы включают микропроцессор, который сохраняет калибровочную кривую и обеспечивает цифровое снятие показаний.

11 ВЫРАЖЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Записывают содержание серы в % масс., округлённое с точностью до 0,0001 % масс. между 0,001 и 0,0099 % масс.; до 0,001 % масс. между 0,010 и 2,50 % масс.

12 ТОЧНОСТЬ

Точность метода, полученная статистическим исследованием межлабораторных результатов, следующая:

12.1 Сходимость.

Расхождение между двумя результатами испытания, полученное одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянно действующих условиях испытания на идентичном исследуемом материале при обычном и правильном выполнении метода испытания, превышает значение, указанное в таблице 2, только в одном случае из двадцати.

12.2 Воспроизводимость.

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами, полученное различными операторами, работающими в различных лабораториях на идентичном исследуемом материале при нормальном и правильном выполнении метода испытания, превышает значение, указанное в таблице 2, в одном случае из двадцати.

Таблица 2 Точностные характеристики

Содержание серы, % масс.	Сходимость, % масс.	Воспроизводимость, % масс.
0,0010 - 0,0029	0,0003	0,0005
0,0030 - 0,0049	0,0006	0,0010
0,0050 - 0,0099	0,0010	0,0020
0,010 - 0,029	0,002	0,005
0,030 - 0,049	0,003	0,005
0,050 - 0,099	0,005	0,010
0,10 - 0,99	0,01	0,2
1,00 - 2,50	0,02	0,04

13 ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЯ

Протокол испытания должен содержать следующее:

- a) ссылку на данный международный стандарт или национальный стандарт;
- b) тип и идентификацию испытуемого продукта;
- c) процедуру отбора проб (раздел 6);
- d) результат испытания (раздел 11);
- e) любое отклонение по соглашению или по другим документам от установленной методики;
- f) дату испытания.