

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ
И МЕТРОЛОГИИ (РОСТЕХРЕГУЛИРОВАНИЕ)**

**ФГУП «РОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЦЕНТР
ИНФОРМАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И
ОЦЕНКЕ СООТВЕТСТВИЯ» (ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»)**

Рег. № 2059

Группа МКС 75.080; 75.160.30

**НЕФТЕПРОДУКТЫ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В
ТОПЛИВЕ ДЛЯ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ.
МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ В
УЛЬТРАФИОЛЕТЕ**

**PETROLEUM PRODUCT - DETERMINATION OF SULFUR
CONTENT OF AUTOMOTIVE FUELS – ULTRAVIOLET
FLUORESCENCE METHOD**

**11 февраля 2005 г. создан ФГУП «Российский научно-технический центр
информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия»
(ФГУП «Стандартинформ»).**

**ФГУП «Стандартинформ» является правопреемником ФГУП «ВНИИКИ» по
информации в области технического регулирования, метрологии и оценке
соответствия и выполняет все его уставные функции**

Страна, № стандарта

ISO 20846-2004

Переводчик: Копцов Ю.Ф.

Редактор: Лебедева Е.В.

Кол-во стр.: 23

Перевод аутентичен оригиналу

Кол-во рис.: 1

Кол-во табл.: 4

Перевод выполнен: 07.12.2005

Редактирование выполнено: 08.12.2005

**Москва
2005**

**МЕЖДУНАРОДНЫЙ
СТАНДАРТ**

**ISO
20846**

Первое издание
2004-03-15

Нефтепродукты. Определение содержания серы в топливе для двигателей внутреннего сгорания. Метод с применением флуоресценции в ультрафиолете

Petroleum product - Determination of sulfur content of automotive fuels – Ultraviolet fluorescence method

ЗАРЕГИСТРИРОВАНО

**Федеральное агентство
по техническому регулированию
и метрологии**

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

Номер регистрации: **2059/ISO**

Дата регистрации: **30.12.2005**



Ссылочный номер

ISO 20846:2004

Содержание	Стр.
Предисловие.....	iii
1 Область применения.....	1
2 Нормативные ссылки.....	2
3 Принцип.....	2
4 Реактивы и материалы	3
5 Аппаратура.....	5
6 Отбор проб.....	7
7 Подготовка аппаратуры.....	8
8 Калибровка и поверка аппаратуры.....	8
9 Методика.....	13
10 Расчет.....	14
11 Выражение результатов.....	17
12 Сходимость.....	17
13 Протокол испытания.....	18
Библиография.....	19

Предисловие

ISO (Международная организация по стандартизации) представляет собой всемирную федерацию, состоящую из национальных органов по стандартизации (комитеты-члены ISO). Работа по разработке международных стандартов обычно ведется Техническими комитетами ISO. Каждый комитет-член, заинтересованный в теме, для решения которой образован данный технический комитет, имеет право быть представленным в этом комитете. Международные организации, правительственные и неправительственные, поддерживающие связь с ISO, также принимают участие в работе. ISO тесно сотрудничает с Международной электротехнической комиссией (IEC) по всем вопросам стандартизации в области электротехники.

Международные стандарты разрабатываются в соответствии с правилами, установленными в Части 2 Директив ISO/IEC.

Основное назначение технических комитетов заключается в разработке международных стандартов. Проекты международных стандартов, принятые Техническими комитетами, направляются комитетам-членам на голосование. Для их опубликования в качестве международных стандартов требуется одобрение не менее 75% комитетов-членов, участвовавших в голосовании.

Внимание обращается на тот факт, что отдельные элементы данного документа могут составлять предмет патентных прав. ISO не несет ответственность за идентификацию каких –либо или всех подобных патентных прав.

Международный стандарт ISO 20846 был разработан Техническим комитетом ISO/TC 28 *Нефтепродукты и смазочные материалы*.

МКС 75.080; 75.160.30

Нефтепродукты. Определение содержания серы в топливе для двигателей внутреннего сгорания. Метод с применением флуоресценции в ультрафиолете

ПРЕДОСТЕРЕЖЕНИЕ. Применение положений настоящего международного стандарта на практике может включать работу с опасными материалами, операциями и оборудованием. Данный стандарт не ставит целью рассмотрение всех проблем безопасности, связанных с его применением. Пользователю данного стандарта вменяется в обязанность установление соответствующих мер предосторожности и охраны здоровья, а также определение пригодности нормативных ограничений перед его применением.

1 Область применения

Настоящий европейский стандарт устанавливает метод испытания посредством ультрафиолетовой (УФ) флуоресценции с целью определения содержания серы в автомобильных бензинах, включая содержащие до 2,7% кислорода по массе, и в дизельном топливе, включая содержащие до 5% метилового эфира жирных кислот (FAME) по объему с содержанием в них серы от 3 до 500 мг/кг. В соответствии с настоящим методом испытания можно анализировать другие продукты и другие концентрации серы; вместе с тем, в отношении продуктов, отличных от сортов топлива для двигателей внутреннего сгорания, и в отношении результатов, выходящих за рамки означенного диапазона, данные сходимости не были установлены для настоящего международного стандарта. При концентрациях выше примерно 3 500 мг/кг обнаружению данным методом мешают галогены.

ПРИМЕЧАНИЕ 1. Отдельные технологические катализаторы, используемые для очистки нефти и нефтепродуктов, могут содержать примеси, если в исходном материале содержатся микропримеси серы.

ПРИМЕЧАНИЕ 2. Данный метод испытания может быть использован для определения

содержания серы в технологическом сырье, а также может использоваться для контроля содержания серы в стоках.

ПРИМЕЧАНИЕ 3. В настоящем международном стандарте термины «% по массе» и «% по объему» используются для выражения массовой доли и объемной доли материала соответственно.

2 Нормативные ссылки

Нижеследующие документы, на которые приводятся ссылки, являются обязательными для применения данного стандарта. В отношении жестких ссылок действительно только указанное издание. В отношении плавающих ссылок действительно последнее издание публикации (включая любые изменения), на которую дается ссылка.

ISO 1042:1998 *Посуда лабораторная стеклянная. Мерные колбы с одной меткой*

ISO 3170:2004 *Жидкие нефтепродукты. Ручной отбор проб*

ISO 3171:1988 *Жидкие нефтепродукты. Автоматический отбор проб из трубопроводов*

ISO 3675:1998 *Нефть сырая и жидкие нефтепродукты. Лабораторное определение плотности. Метод с применением ареометра*

ISO 12185:1986 *Нефть сырая и нефтепродукты. Определение плотности. Метод измерения затухания колебаний на приборе с U-образной трубкой (включая Техническую поправку 1:2001)*

3 Принцип

Углеводородную пробу вводят непосредственно в детектор УФ флуоресценции. Проба попадает в трубку для сжигания при высокой температуре (1000 – 1100°C), где сера окисляется в диоксид серы (SO₂) в атмосфере, обогащенной кислородом. Вода, выделяемая во время сжигания пробы, отводится, и газообразные продукты горения пробы подвергаются воздействию ультрафиолетового (УФ) излучения. SO₂ поглощает энергию УФ и преобразуется в возбужденный диоксид серы (SO₂^{*}). Флуоресценция, производимая возбужденным SO₂^{*} при возвращении в стабильное состояние SO₂, обнаруживается трубкой

фотоэлектронного умножителя, и результирующий сигнал представляет собой меру содержащейся в пробе серы.

4 Реактивы и материалы

4.1 Инертный газ, аргон или гелий, высокой степени чистоты, минимальная чистота 99,998% по объему.

4.2 Кислород, высокой степени чистоты, минимальная чистота 99,75% по объему.

ВНИМАНИЕ – Резко ускоряет горение.

4.3 Растворитель

4.3.1 Общие положения

Используют растворитель, установленный в 4.3.2 или 4.3.3, или растворитель, аналогичный тому, который присутствует в анализируемой пробе. Требуется введение поправки на добавление серы со стороны растворителей, использованных при приготовлении стандартных растворов и разбавлении пробы. Альтернативно, использование растворителя с необнаруживаемой примесью серы относительно неизвестной пробы делает внесение поправки в контрольный опыт ненужной.

4.3.2 Толуол, аналитической чистоты.

4.3.3 Изооктан, аналитической чистоты.

ВНИМАНИЕ – Легко воспламеняемые растворители.

4.4 Соединения серы

4.4.1 Соединения минимальной чистоты 99% по массе. Примеры приводятся в 4.4.1.1 – 4.4.1.3. Если чистота указанных соединений менее 99% по массе, концентрации и природа всех примесей подлежат установлению.

ПРИМЕЧАНИЕ. Когда содержание серы точно известно, может применяться поправка на химические примеси.

Аттестованные стандартные образцы веществ (CRM) аккредитованных поставщиков являются приемлемыми альтернативами веществам, перечисленным в 4.4.1.1 – 4.4.1.3.

4.4.1.1 Дибензотиофен (DBT), молекулярной массы 184,26 с номинальным содержанием серы 17,399% по массе.

4.4.1.2 Дибутилсульфид (DBS), молекулярной массы 146,29 с номинальным содержанием серы 21,915% по массе.

4.4.1.3 Тионафтен (бензотиофен) (TNA), молекулярной массы 134,20 с номинальным содержанием серы 23,890% по массе.

4.5 Основной раствор

Готовят основной раствор с содержанием серы приблизительно 1000 мг/л путем точного взвешивания соответствующего количества соединения серы (4.4) в мерной колбе (5.9). Обеспечивают его полное растворение с помощью растворителя (4.3). Вычисляют точную концентрацию серы основного раствора с точностью до 1 мг/л. Данный основной раствор используют для приготовления калибровочных стандартов. В качестве альтернативной методики основной раствор приблизительно с содержанием серы 1000 мг/кг можно приготовить путем точного взвешивания соответствующего количества соединения серы (4.4) в мерной колбе (5.9) и повторного взвешивания в мерной колбе после того, как она была заполнена растворителем до заданной отметки (4.3). Следует соблюдать осторожность в отношении того, чтобы испарение растворителя и/или соединений серы не привело к погрешностям при взвешивании.

ПРИМЕЧАНИЕ 1. Соответствующая масса соединения серы, описанного в 4.4.1.1 – 4.4.1.3, которое добавляют в 100-мл мерную колбу, составляет 0,5748г (DBT), 0,4563г (DBS) или 0,4186г (TNA).

ПРИМЕЧАНИЕ 2. Срок годности основного раствора составляет приблизительно три месяца, если данный раствор хранится при низкой температуре (обычно в холодильнике).

4.6 Калибровочные стандарты

Готовят калибровочные растворы путем разбавления основного раствора (4.5) выбранным растворителем (4.3).

Рассчитывают точное содержание серы в каждом калибровочном стандарте.

Калибровочные стандарты с известной концентрацией серы, в миллиграммах на литр (или содержанием в миллиграммах на килограмм), могут быть получены с

помощью растворения основного раствора в отношении объем/объем (или масса/масса соответственно) при 1000 мг/л (или миллиграммов на килограмм соответственно). Возможны другие методы, но упомянутые выше позволяют избежать введения поправки плотности.

Новые калибровочные стандарты готовят регулярно, в зависимости от частоты и продолжительности использования. В условиях хранения при низкой температуре, обычно в холодильнике, калибровочные стандарты с содержанием серы больше 30 мг/кг (или мг/л) имеют период нормальной эксплуатации, по крайней мере, один месяц. При более низком содержании серы (меньше 30 мг/кг) срок хранения снижается.

4.7 Образцы контроля качества

Это – устойчивые образцы, представительные для анализируемых материалов, содержание серы в которых устанавливают с помощью данного метода испытания в течение значительного периода времени. Альтернативно, в продаже имеются стандартные вещества, имеющие справочное значение (значение, указанное в аттестационном свидетельстве). Перед использованием этих веществ необходимо убедиться, что срок их хранения не истек.

4.8 Кварцевая вата

Следуют рекомендациям изготовителя.

5 Аппаратура

5.1 Печь, включающая электрический нагреватель, которая способна поддерживать температуру, достаточную для пиролиза всей пробы и окисления всей серы в ее диоксид (SO₂).

Печь может быть установлена в горизонтальном или вертикальном положении.

5.2 Трубка для сжигания, изготовленная из кварца, сконструированная таким образом, чтобы осуществлять прямой ввод пробы в нагретую зону окисления печи (5.1).

Трубка для сжигания должна иметь ответвления для введения кислорода и газа-носителя. Секция окисления должна быть достаточно большой для обеспечения полного сжигания пробы. Данную трубку можно устанавливать в горизонтальном или вертикальном положении.

5.3 Регуляторы потока, способные обеспечивать постоянную подачу кислорода и газа-носителя.

5.4 Паровая сушилка, способная удалять водяной пар, образовавшийся во время сжигания, перед измерением с помощью детектора (5.5).

5.5. Детектор УФ флуоресценции, избирательный и количественный детектор, способный измерять свет, испускаемый при флуоресценции диоксида серы под действием ультрафиолета.

ПРЕДОСТЕРЕЖЕНИЕ. Избыточное облучение ультрафиолетовыми лучами (УФ) в опасно для здоровья. Оператор должен избегать воздействия на какую-либо часть его тела, в особенности на глаза, не только прямого УФ света, но также воздействия вторичного или рассеянного излучения, которое может присутствовать.

5.6 Микролитровый шприц, обеспечивающий точно дозированную подачу вещества в количествах от 5 мкл до 50 мкл.

При определении требуемой длины иглы следует руководствоваться инструкциями изготовителя. При вертикальном вводе рекомендуется пользоваться шприцами с политетрафторэтиленовым (ПТФЭ) поршнем.

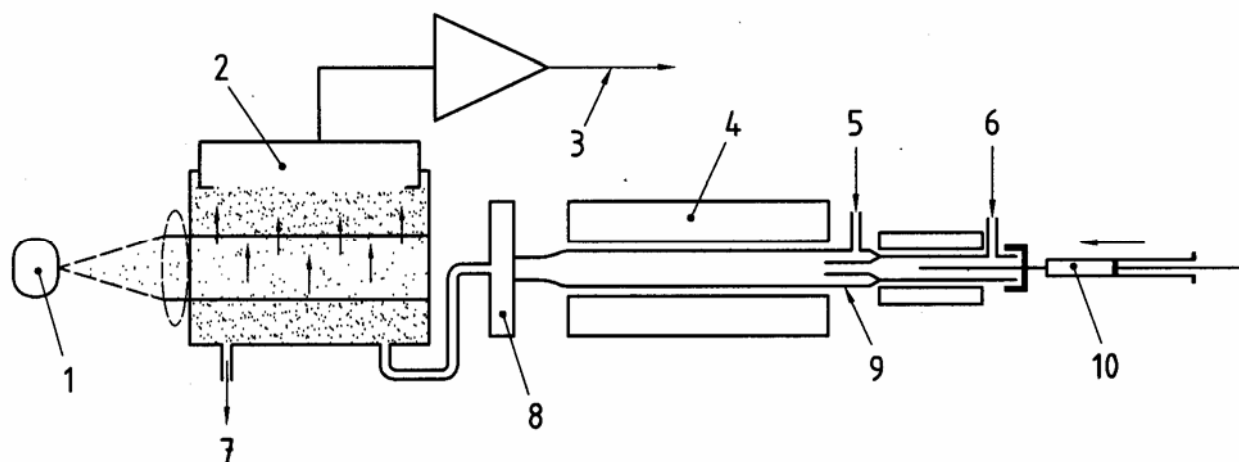
5.7 Система впуска пробы, расположенная вертикально или горизонтально.

Должна состоять из системы прямого ввода, позволяющей выполнять количественную подачу анализируемого материала в поток поступающего носителя, который направляет пробу в зону окисления с контролируемой и повторяемой скоростью. Требуется приводной механизм шприца, который нагнетает пробу из микролитрового шприца с постоянной скоростью приблизительно 1 мкл/с максимум.

ПРИМЕЧАНИЕ. Можно использовать системы ввода с помощью лодочки, если они отвечают рабочим требованиям пункта 12.

5.8 Весы, обеспечивающие взвешивание с точностью не менее 0,1 мг.

5.9 Мерные колбы, мерные колбы класса А с одной меткой, отвечающие требованиям ISO 1042, соответствующей вместимости, включая 100-мл колбы, для приготовления основного раствора (4.5) и калибровочных стандартов (4.6).



Обозначения

1 источник УФ-излучения	6 вход инертного газа
2 фотоэлектронный умножитель	7 выход газов
3 выходной сигнал	8 сушилка
4 печь при температуре 1000 – 1100°C	9 кварцевая трубка для сжигания
5 вход кислорода	10 микролитровый шприц

Рис. 1. Схема устройства аппарата

6 Отбор проб

6.1 Если особо не оговаривается, лабораторную пробу получают согласно методик, описанных в ISO 3170 или ISO 3171. Для сохранности летучих соединений, обнаруживаемых в некоторых пробах, эти пробы следует хранить при пониженной температуре и не открывать их без лишней необходимости.

Пробы подлежат анализу сразу же после их взятия из массового источника для избежания потерь серы или загрязнения вследствие открывания или контакта с контейнером для хранения проб.

ВНИМАНИЕ. Пробы, отбираемые при температурах ниже комнатной, подвержены расширению, которое может разорвать контейнер. В отношении таких проб: не следует заполнять контейнер доверху, следует оставлять достаточное воздушное пространство над пробой, учитывая ее способность к расширению.

6.2 Если проба не используется немедленно, то перед взятием пробы для испытания содержимое контейнера тщательно перемешивают.

7 Подготовка аппаратуры

7.1 Аппарат собирают и проверяют на утечки в соответствии с инструкциями изготовителя.

7.2 Регулируют давление на входе и расход каждого газа в соответствии с инструкциями изготовителя.

7.3 Обращаются к инструкциям изготовителя при установке температуры печи (5.1) на достаточно высоком уровне с целью обеспечения пиролиза и окисления всей серы, обычно 1100°C в случае печи с однотемпературной зоной или 750°C для пиролиза, и от 1000 – до 1100°C для окисления в случае печи с двухтемпературной зоной.

7.4 Регулируют чувствительность прибора и стабильность базовой линии, и выполняют контрольные методики для прибора, следуя рекомендациям изготовителя. Обеспечивают стабильность УФ-излучения перед измерением.

ПРИМЕЧАНИЕ. В отношении УФ света обычно требуется прогрев, по крайней мере, в течение 30мин.

8 Калибровка и поверка аппаратуры

8.1 Многоточечная калибровка

8.1.1 Выбирают одну из предложенных кривых, приведенных в таблице 1. Готовят ряд калибровочных стандартов путем разбавлений основного раствора (4.5) выбранным растворителем (4.3) для охвата всего диапазона применения. Число калибровочных стандартов, используемых для построения калибровочной кривой, может варьироваться, но не должно быть меньше четырех.

Таблица 1. Калибровочные стандарты

Кривая I Содержание серы мг/л или мг/кг	Кривая II Содержание серы мг/л или мг/кг	Кривая III Содержание серы мг/л или мг/кг
0,5	5	50
2	10	150
5	30	350
10	60	500

8.1.2 Промывают микролитровый шприц (5.6) несколько раз анализируемым раствором и убеждаются, что окончательный столб жидкости в шприце не содержит пузырьков.

8.1.3 Используя одну из методик, описанных в 8.1.3.1 или 8.1.3.2, количественно анализируют пробу соответствующего размера согласно условий, установленных изготовителем, перед впрыском в трубку для сжигания с целью проведения анализа.

ПРИМЕЧАНИЕ. Ввод пробы постоянного или примерно одинакового размера для всех веществ, анализируемых в заданном рабочем диапазоне, способствует созданию постоянных условий сжигания.

8.1.3.1 При объемных измерениях заполняют шприц до заданного уровня и перемещают поршень таким образом, чтобы втянуть воздух; при этом нижний мениск жидкости должен попасть на 10%-отметку шкалы. Отмечают объем жидкости в шприце. После ввода вновь отводят поршень таким образом, чтобы нижний мениск поупал на 10%-отметку шкалы, и фиксируют объем жидкости в шприце. Разность между двумя показаниями объема будет представлять собой объем введенной пробы.

ПРИМЕЧАНИЕ. Вместо описанной методики ручного отбора проб можно использовать автоматический отбор проб и инжекторное устройство.

8.1.3.2 При измерении по массе взвешивают шприц вместе с наполненной иглой перед вводом пробы, и шприц и иглу после ввода для определения массы введенной порции для испытания.

ПРИМЕЧАНИЕ. Измерение массы может оказаться более точным, чем измерение объема для менее летучих проб, если используются весы с точностью не менее $\pm 0,01$ мг.

8.1.4 После того как проба соответствующего размера была отмерена в микролитровый шприц, быстро и количественно ее вводят в аппарат.

При прямом введении пробы осторожно вводят шприц во входное отверстие трубки для сжигания (5.2) и привод шприца. Отводят некоторый период времени для выжигания остатков пробы из иглы (пустая игла). После того как стабильная базовая линия снова устанавливается, быстро проводят анализ. После возвращения аппарата к стабильной базовой линии шприц вынимают.

8.1.5 С помощью одного из методов, описанных в 8.1.5.1 и 8.1.5.2, строят каждую калибровочную кривую.

8.1.5.1 При ручном построении анализируют калибровочные стандарты и контрольный (холостой) раствор три раза, используя методики, описанные в 8.1.2 - 8.1.4. Вычитают усредненный отклик на контрольный раствор из каждого анализа стандарта перед определением среднего интегрированного отклика. Строят кривую путем нанесения среднего интегрированного отклика детектора (по оси ординат) относительно величины, Q , в нанограммах, введенной серы (по оси абсцисс). Полученная кривая должна представлять собой линейную зависимость с коэффициентом корреляции, по крайней мере, равным 0,995.

Q вычисляется следующим образом:

$$Q = m_c \times w_{Sc}$$

или

$$Q = V_c \times \rho_S$$

где

m_c - масса введенного калибровочного стандарта, выраженная в миллиграммах, которая измерена непосредственно или вычислена из измеренного введенного объема и плотности с помощью следующего уравнения:

$$m_c = V_c \times D_c$$

где

D_c - плотность калибровочного стандарта при температуре измерения, выраженная в граммах на миллилитр;

V_c - объем введенного калибровочного стандарта, выраженный в микролитрах;

w_{sc} - содержание серы в калибровочном стандарте, выраженное в миллиграммах на килограмм;

ρ_s - концентрация серы в калибровочном стандарте, выраженная в миллиграммах на литр.

8.1.5.2 Если аппарат предусматривает процедуру внутренней поверки, анализируют калибровочные стандарты и контрольный раствор три раза, используя методику, описанную в 8.1.2 – 8.1.4. Если требуется поправка на контрольный раствор, но она отсутствует (см. 4.3), корректируют отклики анализатора, используя средний отклик для каждого стандарта относительно количества, Q (в нанogramмах), серы, полученной согласно 8.1.5.1. Полученная кривая должна быть линейной с коэффициентом корреляции, не менее 0,995.

ПРИМЕЧАНИЕ. В отношении кривой III (Табл. 1) коррекцию контрольного раствора можно опустить.

8.1.6 Калибровка анализатора может проводиться с помощью калибровочной кривой, отличной от тех, которые перечислены в Табл. 1. Хорошо зарекомендовавшая себя практика состоит в построении калибровочной кривой таким образом, чтобы содержание серы анализируемой пробы находилось в середине этой кривой.

8.2 Одноточечная калибровка

8.2.1 Готовят калибровочный стандарт (4.6) с содержанием серы, приближающимся к содержанию анализируемой пробы ($\pm 50\%$ максимум), путем разбавлений основного раствора (4.5). Калибровочный стандарт с концентрацией серы больше, чем на 50% концентрации пробы, может использоваться, если линейность аппарата была предварительно проверена.

Если необходимо, содержание серы калибровочного стандарта может быть скорректировано по содержанию серы в выбранном растворителе (4.3).

ПРИМЕЧАНИЕ. Для измерения содержания серы в выбранном растворителе метод стандартных добавлений растворителя дает удовлетворительные результаты.

8.2.2 Используя методику, описанную в 8.1.2 – 8.1.4, анализируют минимум три раза калибровочный стандарт, используя соответствующий размер пробы, установленный изготовителем.

8.2.3 Вычисляют калибровочный коэффициент, K , для числа подсчетов на нанограмм серы следующим образом:

$$K = \frac{A_c}{m_c \times w_{Sc}}$$

или

$$K = \frac{A_c}{V_c \times \rho w_{Sc}}$$

где

A_c - интегрированный отклик детектора для калибровочного стандарта, в количестве подсчетов;

m_c - масса инжестрированного калибровочного стандарта, выраженная в миллиграммах, которая измерена непосредственно или вычислена из введенного объема и плотности, используя следующее уравнение:

$$m_c = V_c \times D_c$$

где D_c - плотность калибровочного стандарта при температуре измерения, выраженная в граммах на миллилитр;

V_c - объем введенного калибровочного стандарта, выраженный в микролитрах;

w_{Sc} - содержание серы в калибровочном стандарте, выраженное в миллиграммах на килограмм;

ρ_S - концентрация серы в калибровочном стандарте, выраженная в миллиграммах на литр.

Вычисляют среднее значение калибровочного коэффициента и проверяют, чтобы среднее квадратическое отклонение находилось в пределах принятых допусков.

Когда содержание калибровочных стандартов известно в миллиграммах на килограмм и проводятся объемные вводы пробы, необходима поправка на разность плотности между стандартами и пробами.

8.3 Поверка

8.3.1 Поверяют действительность калибровки с помощью пробы контроля качества с известным содержанием серы, в начале серии анализов и, по крайней мере, после каждых 20 анализов в ходе длительной серии анализов.

8.3.2 Сравнивают полученные результаты с известными значениями и соответствующими погрешностями. Выпадающие за установленные границы результаты должны быть исследованы для выявления основных причин.

Контрольные пределы устанавливают из лабораторных статистических контрольных карт, однако исходные значения задают до этого. Целесообразными начальными точками являются пределы повторяемости данного метода или 0,7-кратная воспроизводимость.

9 Методика

9.1 Определяют плотность в соответствии с ISO 3675 или ISO 12185.

Если температура ввода пробы отклоняется более чем на 3°C от температуры определения плотности или если используемая плотность соответствует плотности при контрольной температуре, то для расчета плотности при температуре ввода пробы можно использовать ISO 91-1^[1].

9.2 Оценивают содержание серы в пробе и приготавливают порцию для испытания, которая содержит количество серы в пределах выбранной калибровочной кривой, если выбрана многоточечная калибровка, или близко к содержанию серы калибровочного стандарта ($\pm 50\%$ максимум), если выбрана односточечная калибровка. Если предполагаемое содержание серы выше содержания

калибровочных стандартов, приготавливают раствор разбавленный с помощью выбранного растворителя (4.3) по объему или по массе.

Если содержание серы в пробе превышает 500 мг/кг, разбавляют пробу до наиболее соответствующего уровня.

9.3 Используя методику, описанную в 8.1.2 – 8.1.4, трижды анализируют соответствующий размер пробы согласно инструкциям изготовителя.

9.4 Проверяют трубку для сжигания и другие компоненты пути потока для уточнения полноты окисления порции для испытания. Если отмечаются отложения, следуют методикам, приведенным в 9.4.1 и 9.4.2.

9.4.1 Если отмечается наличие кокса или копоти, очищают все детали трубки для сжигания в соответствии с инструкциями изготовителя. После чистки и/или регулировки собирают аппарат и проверяют его на утечку. Проверка качества калибровки проводится перед проведением повторного анализа.

9.4.2 Используют уменьшенный размер пробы или уменьшают скорость ввода, или выполняют и то и другое.

10 Расчет

10.1 Использование многоточечной калибровки

В отношении анализаторов, калиброванных с помощью стандартной кривой, рассчитывают содержание серы, w_s , пробы, в миллиграммах на килограмм (мг/кг), с помощью следующей формулы:

$$w_s = \frac{(A-Y)}{m \times S_s \times F_g}$$

или

$$w_s = \frac{(A-Y)}{V \times S_s \times F_v}$$

где

m - масса испытываемой порции введенного раствора, выражаемая в миллиграммах, которая измерена непосредственно или рассчитана по введенному измеренному объему и плотности с помощью следующего уравнения:

$$m = V \times D$$

где

- D - плотность испытываемой порции раствора при температуре измерения, выраженная в граммах на миллилитр;
- V - объем испытываемой порции введенного раствора, выраженный в микролитрах;
- A - интегрированный отклик детектора для пробы, выраженный в числе одиночных импульсов (единиц счета);
- S_S - наклон стандартной кривой, выраженный в числе одиночных импульсов на нанограмм серы;
- Y - у-отрезок стандартной кривой, выраженный в числе одиночных импульсов;
- F_g - коэффициент гравиметрического разбавления, отношение массы испытываемой порции к массе испытываемой порции плюс разбавитель, выраженный в граммах на грамм;
- F_v - Коэффициент объемного разбавления, отношение массы испытываемой порции к объему испытываемой порции плюс разбавитель, выраженный в граммах на миллилитр.

10.2 Применение одноточечной калибровки

Вычисляют содержание серы, w_S , в пробе, в миллиграммах на килограмм (мг/кг), используя следующую формулу:

$$w_S = \frac{A}{m \times K \times F_g}$$

или

$$w_s = \frac{A}{V \times K \times F_v}$$

где

K - калибровочный коэффициент, выраженный в числе единичных импульсов (единиц счета) на нанограммы серы;

m - масса испытываемой порции введенного раствора, выражаемая в миллиграммах, которая измерена непосредственно или вычислена по введенному измеренному объему и плотности с помощью следующего уравнения:

$$m = V \times D$$

где

D - плотность испытываемой порции раствора при температуре измерения, выраженная в граммах на миллиметр;

V - объем испытываемой порции введенного раствора, выраженный в микролитрах;

A - интегрированный отклик детектора на пробу, выраженный в числе единичных импульсов (единиц счета);

F_g - коэффициент гравиметрического разбавления, отношение массы испытываемой порции к массе испытываемой порции плюс разбавитель, выраженный в граммах на грамм;

F_v - коэффициент объемного разбавления, отношение массы испытываемой порции к объему испытываемой порции плюс разбавитель, выраженный в граммах на миллилитр.

Если разбавляют вещество с низким содержанием серы, то при расчете вводят поправку на содержание серы в разбавителе.

10.3 Расчет

Рассчитывают среднее содержание серы в пробе по трем определениям.

11 Выражение результатов

Указывают содержание серы в пробе, в миллиграммах на килограмм (мг/кг), с точностью до 1 мг/кг для количества свыше 60 мг/кг и с точностью до 0,12 мг/кг для количества меньше 60 мг/кг.

12 Сходимость (прецизионность)

12.1 Общее положение

Сходимость, определяемая с помощью статистического исследования согласно ISO 4259^{[2], [3]}, приводится в 12.2 и 12.3.

12.2 Повторяемость, r

Расхождение между результатами двух испытаний, полученными одним и тем же оператором на одном и том же оборудовании при одних и тех же постоянных условиях работы на идентичном испытуемом материале должна, в конечном счете, при нормальном и корректном применении данного метода испытания, превышать значения, приведенные в Табл. 2, только в одном случае из 20.

Таблица 2. Данные повторяемости

Содержание серы мг/кг	Автомобильный бензин	Дизельное топливо
3 – 60	$r = 0,0631X + 0,35$	$r = 0,0553X + 0,55$
> 60 – 500	$r = 0,0417X + 1$	$r = 0,0285X + 2$
ПРИМЕЧАНИЕ X – среднее значение сравниваемых результатов, в миллиграммах на килограмм.		

12.3 Воспроизводимость, R

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами испытаний, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях с идентичным испытуемым материалом, должна, в конечном счете (при нормальном и корректном применении данного метода испытания), превышать значения, приведенные в Табл. 3, только в одном случае из 20.

Таблица 3. Данные воспроизводимости

Содержание серы мг/кг	Автомобильный бензин	Дизельное топливо
3 – 60	$R = 0,1749X + 0,96$	$R = 0,1120X + 1,12$
> 60 – 500	$R = 0,1573X + 2$	$R = 0,1080X + 2$
ПРИМЕЧАНИЕ X – среднее сравниваемых результатов, в миллиграммах на килограмм.		

Примеры вышеприведенных оценок точности даны в Табл. 4.

Таблица 4. Повторяемость (r) и воспроизводимость (R)

Содержание серы мг/кг	Повторяемость		Воспроизводимость	
	Автомобильный бензин	Дизельное Топливо	Автомобильный бензин	Дизельное Топливо
10	1,0	1,1	2,7	2,2
30	2,2	2,2	6,2	4,5
50	3,5	3,3	9,7	6,7
100	5	5	18	13
350	16	12	57	40
500	22	16	81	56

13 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать, по крайней мере, следующую информацию:

- a) ссылка на настоящий международный стандарт;
- b) тип и полная идентификация испытанного продукта;
- c) результат испытания (см. раздел 11);
- d) любое отклонение, установленное по соглашению или каким-либо другим способом, от заданной методики;
- e) дата проведения испытания.

Библиография

- [1] ISO 91-1:1992 *Таблицы измерений параметров нефти. Часть 1. Таблицы, основанные на нормальных температурах 15 град. С и 60 град. F*
- [2] ISO 4259:1992 *Нефтепродукты. Определение и применение данных о сходимости методов испытаний*
- [3] ISO 4259:1992 Техническое поправка 1:1993 (касающаяся только текста на английском языке)