

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

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

Рег. № 2060

Группа МКС 75.080; 75.160.30

**НЕФТЕПРОДУКТЫ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В
ТОПЛИВЕ ДЛЯ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ.
РЕНТГЕНОВСКАЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ НА
ОСНОВЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ДИСПЕРСИИ**

**PETROLEUM PRODUCTS – DETERMINATION OF SULFUR
CONTENT OF AUTOMOTIVE FUELS – ENERGY-DISPERSIVE X-
RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY**

**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 20847:2004

Введен

Перевод аутентичен оригиналу

Переводчик: Копцов Ю.Ф.

Редактор: Лебедева Е.В.

Кол-во стр.: 27

Кол-во рис.: -

Кол-во табл.: 1

Перевод выполнен: 09.12.2005

Редактирование выполнено: 10.12.2005

Москва

2005

**Нефтепродукты. Определение содержания серы в топливе
для двигателей внутреннего сгорания. Рентгеновская
флуоресцентная спектрометрия на основе энергетической
дисперсии**

**Petroleum products – Determination of sulfur content of
automotive fuels – Energy-dispersive X-ray fluorescence
spectrometry**

ЗАРЕГИСТРИРОВАНО

**Федеральное агентство
по техническому регулированию
и метрологии
ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»**

Номер регистрации: **2060/ISO**
Дата регистрации: **30.12.2005**



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 20847 был разработан Техническим комитетом ISO/TC 28 *Нефтепродукты и смазочные материалы*.

Введение

Настоящий международный стандарт, в частности, распространяется на нижнюю часть диапазона концентрации, рассмотренного в ISO 8754 (см. [3] в Библиографии), который охватывает значения содержания серы от 0,01 до 5,00% по массе. Путем ограничения типа прибора можно получить более точное отношение сигнал-фон для К-эмиссии серы, и путем использования калибровочных стандартов с совпадающей матрицей или других средств корректировки матрицы (см. описание, приведенное ниже) можно повысить точность и сходимость результатов для проб, имеющих различные значения отношения масс С:Н и содержания кислорода. Для получения наилучших результатов испытания целесообразно знать общий химический состав анализируемой пробы.

Там где не используется матричное согласование и где известно или может быть определено отношение масс С:Н пробы, точность можно повысить, используя уравнение, приведенное в А.2.2, для корректировки полученного результата по отношению масс С:Н калибрующих стандартов, т.е. контрольного масляного разбавителя (4.1).

Некоторые приборы имеют систему отдельного измерения рассеянного излучения от рентгеновской трубки, и в А.2.3 приводится информация в виде примечаний по использованию этого рассеянного излучения для компенсации матричных эффектов в испытываемой пробе.

Нефтепродукты. Определение содержания серы в топливе для двигателей внутреннего сгорания. Рентгеновская флуоресцентная спектрометрия на основе энергетической дисперсии

ВНИМАНИЕ – Применение положений настоящего международного стандарта может включать работу с опасными материалами, операциями и оборудованием. Данный стандарт не ставит цели рассмотреть все проблемы безопасности, связанные с его применением. Пользователю данного стандарта вменяется в обязанность установление соответствующих мер предосторожности и охраны здоровья и определение пригодности нормативных ограничений перед его применением.

1 Область применения

Настоящий международный стандарт устанавливает метод испытания посредством рентгеновской флуоресценции с применением энергетической дисперсии (EDXRF) для определения содержания серы в автомобильных бензинах, включая содержащие до 2,7% кислорода по массе, и в дизельных топливах, включая содержащие до 5% по объему метилового эфира жирных кислот (FAME) с содержанием в них серы от 30 мг/кг до 500 мг/кг. В соответствии с настоящим методом испытания можно анализировать другие продукты и определять другие параметры содержания серы; однако, данных по сходимости результатов в отношении продуктов, отличных от указанных типов топлива для двигателей внутреннего сгорания, и в отношении результатов, выходящих за рамки заданного диапазона, не были установлены для настоящего международного стандарта. По причине перекрытия спектров настоящий международный стандарт не распространяется на этилированный автомобильный бензин, неэтилированный бензин, содержащий от 8 до 20 мг/кг калия, или на продукты и исходные материалы, содержащие свинец, кремний, фосфор, кальций, калий или галиды в концентрациях, превышающих одну десятую концентрации измеренной серы.

ПРИМЕЧАНИЕ 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 являются обязательными для применения данного документа. Для датированных ссылок действительно только указанное издание. В случае недатированных ссылок используется последняя редакция документа, на который дается ссылка.

ISO 3170:2004 *Нефтепродукты жидкие. Ручной отбор проб*

ISO 3171:1988 *Нефтепродукты жидкие. Автоматический отбор проб из трубопроводов*

3 Принцип

Помещают испытываемую порцию в чашке с окошком, прозрачным для рентгеновских лучей, на пути следования луча возбуждающего излучения от рентгеновской трубки. Измеряют интенсивность характеристического рентгеновского излучения серы К и число суммарных единичных импульсов (единиц счета) сравнивают с калибровочной кривой, построенной на основании стандартных растворов с известным содержанием серы, охватывающих исследуемый диапазон.

ПРИМЕЧАНИЕ. Возбуждающее излучение может быть прямым или направленным через вторичную мишень.

4 Реактивы и материалы

4.1 Масло-разбавитель

4.1.1 Эталонное масло-разбавитель представляет собой прозрачное масло (светлое парафиновое масло) высокой степени чистоты с максимальным содержанием серы 1 мг/кг. Однако если анализируется только один тип матрицы (например, автомобильный бензин), точность результатов можно повысить, используя совпадающий с матрицей разбавитель. Эти разбавители должны примерно

соответствовать содержанию ароматических веществ и кислорода в анализируемом материале и должны состоять из компонентов высокой степени чистоты с содержанием серы менее чем 1 мг/кг.

ПРИМЕЧАНИЕ. Соответствующие компоненты для разбавителя с совпадающей матрицей включают гептан, 2,2,4-триметилпентан, толуол, ксилолы, этанол, метил-трет-бутиловый эфир (MTBE), этил-трет-бутиловый эфир (ETBE), третичный амилметиловый эфир (TAME) и метиловый эфир жирной кислоты (FAME).

4.1.2 В отношении анализа дизельного топлива, содержащего FAME более чем 5% по объему, должен использоваться масляный разбавитель с согласованной матрицей из белого (вазелинового) масла и FAME.

4.2 Соединения серы

4.2.1 Общие положения

Для приготовления первичных эталонов должны использоваться соединения серы с известным содержанием серы. Целесообразно использование соединений, приведенных в 4.2.2 – 4.2.5, для которых указано номинальное содержание серы. В тех случаях, где чистота этих соединений составляет менее 99% по массе, либо концентрация и характер всех примесей должны быть известны, либо следует использовать аттестованные стандартные образцы (вещества).

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

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

4.2.4 Тионафтен (Бензотиофен) (TNA), с номинальным содержанием серы 23,890% по массе.

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

4.3 Стандартные образцы

Аттестованные стандартные образцы (CRM) от аккредитованных поставщиков, содержащие определенный диапазон концентраций серы, являются приемлемыми альтернативами соединениям, перечисленным в 4.2, для

использования в качестве калибровочных стандартов.

4.4 Пробы контроля качества

Устойчивые пробы, представительные для анализируемых материалов, содержание серы в которых определено с помощью настоящего метода испытания за достаточно продолжительный период времени, или имеющиеся в продаже с указанным справочным значением. Перед использованием такого материала необходимо убедиться, что срок его хранения не истек.

5 Аппаратура

5.1 Рентгеноспектральный флуоресцентный анализатор с применением метода энергетической дисперсии

5.1.1 Рентгеноспектральный флуоресцентный анализатор с применением метода энергетической дисперсии, имеющий средства для измерения и вычитания фона для получения значений чистой интенсивности серы.

Прибор должен обеспечивать измерение содержания серы в концентрациях 50 мг/кг с погрешностью вследствие статистики счёта 3% относительного среднего квадратического отклонения (RSD) максимум.

5.1.2 Источник рентгеновского возбуждения, имеющий значительный поток рентгеновской энергии выше 2,5 кэВ.

5.1.3 Съёмная чашка для пробы, обеспечивающая глубину пробы не меньше чем 5мм и оснащённая сменной пленкой, прозрачной для рентгеновских лучей.

ПРИМЕЧАНИЕ. Прозрачная пленка обычно является полиэфирной или поликарбонатной и имеет толщину от 2 до 6 мкм. Предпочтительной является полиэфирная пленка, так как пробы с очень высоким содержанием ароматических веществ способны растворять поликарбонатную пленку. В полиэфирной пленке могут присутствовать следы кальция, однако, любые эффекты абсорбции или увеличения будут полностью исключены, когда пробы и эталоны анализируют с помощью одного и того же материала. Для исключения систематической ошибки важно, чтобы пробы, эталоны и холостые растворы измерялись с использованием пленки одной партии.

5.1.4 Рентгеновский детектор, с высокой чувствительностью и разрешающей способностью, не превышающей 800 эВ при 2,3 кэВ.

5.1.5 Средство выделения характеристическим рентгеновским излучением серы К из других рентгеновских излучений более высокой энергии (например, фильтры)

5.1.6 Электронные средства кондиционирования сигнала и обработки данных, включая функции подсчета импульсов и минимум две энергетических области (для коррекции фонового рентгеновского излучения). Когда не используется матричное согласование проб и эталонов, прибор также должен обеспечивать измерение энергетической области, соответствующей рассеянному излучению, и использовать данное измерение для компенсации матричных эффектов (см. Приложение А). Последнее измерение может также использоваться в качестве второй энергетической области, установленной выше, и применяться для вычисления фона.

ПРИМЕЧАНИЕ. Различия в соотношении углерод-водород или в содержании кислорода между пробами и эталонами могут вызвать матричные эффекты, которые обусловят появление систематической ошибки в результатах анализа.

5.2 Аналитические весы, одночашечные и двухчашечные, обеспечивающие взвешивание с точностью до 0,1 мг.

5.3 Смеситель, магнитный смеситель с лопастями, покрытыми ПТФЭ (PTFE).

5.4 Колбы, вместимостью 100 мл, с узким горлышком, конические, изготовленные из боросиликатного стекла.

6 Отбор проб и обращение с пробами

6.1 Если особо не оговаривается, пробы следует отбирать в соответствии с методиками, описанными в ISO 3170 или ISO 3171.

6.2 Пробы, в которых содержатся легкие фракции (например, автомобильный бензин и нефть), хранят в холодильнике.

6.3 Пробы перемешивают, осторожно встряхивая рукой, перед взятием порции для испытания.

6.4 Перед проведением анализа дают порциям для испытания отстояться для достижения ими комнатной температуры.

7 Подготовка аппаратуры

7.1 Анализатор

7.1.1 Анализатор (5.1) налаживают в соответствии с инструкциями изготовителя. Где это представляется возможным, прибор должен оставаться постоянно включенным с целью обеспечения оптимальной стабильности.

7.1.2 Оптическую систему чистят гелием (99% чистоты), следуя рекомендациям изготовителя, в течение минимального периода продувки для обеспечения стабильности измерений.

7.2 Чашки для пробы

Рекомендуется использовать одноразовые чашки. Если одноразовые чашки не используются, то перед использованием их тщательно промывают соответствующим растворителем и высушивают. Одноразовые чашки повторно использовать нельзя. Для каждого ряда проверок и анализа проб используют материал для окошка в чашке, взятый от одной и той же партии (см. примечание к 5.1.3). Манипуляции с материалом окошка следует свести к абсолютному минимуму.

ПРИМЕЧАНИЕ. Различия в толщине материала окна между партиями или даже наличие следов, оставленных от прикосновения пальцами, могут отрицательно повлиять на полученные результаты.

При проведении измерений веществ с низкими концентрациями серы (<100 мг/кг), следуют рекомендациям, приведенным в Приложении В.

8 Калибровка

8.1 Общие положения

В качестве основы для приготовления двух первичных калибровочных стандартов используют аттестованные стандартные образцы (4.3) или первичные эталоны, приготовленные из соединений серы (4.2), растворенных в масляном разбавителе (4.1).

8.2 Приготовление первичных эталонов

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

8.2.2 Берут навеску с точностью до 0,1мг, соответствующее количество масляного разбавителя (4.1) (см. Табл. 1), в колбе (5.4) и добавляют соответствующее количество выбранного соединения серы (4.2) или аттестованного стандартного образца (вещества) (4.3), взвешенного с точностью до 0,1мг. Тщательно перемешивают содержимое колбы при комнатной температуре, используя для этого смеситель (5.3).

Таблица 1. Химический состав первичных эталонов на основе номинального содержания серы

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

8.2.3 Рассчитывают содержание серы, чистое значение которого включено в масляный разбавитель, w_s , в миллиграммах на килограмм с точностью до третьего знака после запятой в каждом отдельном случае, из значений масляного разбавителя и соединения серы, используя следующую формулу:

$$w_s = 10\,000 \times \frac{m_s w_{Sc}}{m_s + m_w}$$

где

m_s - масса соединения серы, выраженная в граммах (г);

w_{Sc} - содержание серы в соединении, выраженное в проценте по массе;

m_w - масса белого масла, выраженная в граммах (г);

8.2.4 Первичные эталоны хранят в плотно закрытой стеклянной посуде в темном прохладном месте, предпочтительно в холодильнике. Перед использованием их

исследуют на разделение фаз или обесцвечивание, энергично встряхивают и дают отстояться для удаления пузырьков воздуха. Бракуют любой эталон, в котором выпал осадок, произошло фазовое разделение или обесцвечивание.

8.3 Калибровочные стандарты

8.3.1 Приготавливают калибровочные стандарты из первичных эталонов (8.2) в выбранном масляном разбавителе (4.1) и рассчитывают точное содержание серы в калибровочном стандарте, используя уравнение, приведенное в 8.2.3. Готовят калибровочные стандарты с номинальным содержанием серы 700 мг/кг и 300 мг/кг из первичного эталона концентрации 5000 мг/кг и калибровочные стандарты с номинальным содержанием серы 500 мг/кг и 100 мг/кг из первичного эталона концентрации 1000 мг/кг. Используют контрольный масляный разбавитель (4.1) в качестве холостого раствора или нулевой точки, а первичный эталон концентрации 1000 мг/кг в качестве верхней точки калибровки. Калибровочные стандарты с аттестованным содержанием серы в заданном масляном разбавителе (например, дизель) пригодны для использования при анализе известных подобных веществ. В тех случаях, где измеряют концентрации меньше чем 100 мг/кг, в калибровку обязательно включают дополнительные стандарты с содержанием серы 25 мг/кг и 50 мг/кг.

8.3.2 Калибровочные стандарты хранят таким же образом, что и первичные эталоны (см. 8.2.4).

ПРИМЕЧАНИЕ. Испытания на стабильность показали, что калибровочные стандарты являются устойчивыми в течение шести месяцев при хранении в холодильнике.

8.4 Методика калибровки

8.4.1 Если измерения проводятся при низком содержании серы (< 100 мг/кг), следуют рекомендациям, приведенным в Приложении В.

8.4.2 Проводят методику калибровки в соответствии с инструкциями изготовителя таким образом, чтобы как линия К серы, так и фоновая интенсивность измерялись и использовались для вычисления чистой интенсивности для линии серы. Если требуется матричная корректировка, то необходимо измерить рассеянное

излучение, (например, от линии рентгеновской трубки) (см. Приложение А).

8.4.3 Готовят чашку для пробы (5.1.3), накрыв основание чашки пленкой для окошка и заполнив на минимальную глубину 50% ее вместимости. Если используются закрытые кюветы, предусматривают вентиляционное отверстие в верхней части для предотвращения прогиба пленки во время анализа летучих проб. Необходимо убедиться в отсутствии пузырьков воздуха между окошком и жидкостью и морщин на пленке, а также в отсутствии прогиба окошка.

ПРИМЕЧАНИЕ. Рассеяние от кюветы для пробы и от самой пробы может меняться в зависимости от глубины пробы, и, таким образом, на матричные корректировки может повлиять то, что глубина не является относительно согласованной.

8.4.4 Получают три показания на каждый калибровочный стандарт в произвольном порядке, отбирая свежую аликвоту пробы и кювету для каждого показания. Задают периоды подсчета для каждого пика К серы и достаточно продолжительный период измерения фона (и рассеянного излучения, если используется) с целью получения общей оценки сходимости лучше чем 3%-е относительное среднее квадратическое отклонение (RSD) при содержании серы 50 мг/кг [т.е. при содержании серы 50 мг/кг результаты должны отклоняться не более чем на 3 мг/кг серы (95% доверительный интервал)]. Масляный растворитель измеряют в качестве контрольного (холостого) опыта.

ПРИМЕЧАНИЕ. Цель при низких уровнях содержания серы заключается в получении адекватного числа одиночных импульсов (единиц счета) для удовлетворения вышеприведенных требований в плане повышения воспроизводимости измерения относительно числа полученных одиночных импульсов. При очень низких уровнях серы это время счета связано со скоростью счета прибора и скоростью счета фона (выводится по пробе, содержащей менее 1 мг/кг серы). Если спецификация изготовителя не рекомендует конкретное время счета, пользователь должен обратиться к изготовителю прибора по вопросу выведения правильного уравнения для оценки требуемого времени счета для каждого уровня содержания серы.

8.4.5 На основании калибровочных стандартов строят калибровочную кривую. Проверяют эту кривую минимум в трех точках с помощью аттестованных стандартных образцов или лабораторных вторичных рабочих стандартов с

соответствующим содержанием серы и типом разбавителя; при этом значения содержания серы либо выводятся из определений на другом приборе либо непосредственно соотносятся с первичным эталоном. Результаты данной проверки должны находиться в контрольных пределах, допустимых для каждого стандарта. Если полученные результаты выпадают за эти пределы (после повторных испытаний), повторяют процедуру первоначальной калибровки (см. 8.4.4).

Контрольные пределы устанавливают по лабораторным статистическим контрольным картам, однако, начальные значения следует установить до накопления определенного опыта. Пределы повторяемости данного метода или 0,7-кратная воспроизводимость, являются приемлемыми исходными точками.

8.4.6 Из графика первичной калибровки назначают установочные стандарты и используют их для обычной повторной стандартизации графика с целью компенсации изменений в стабильности и чувствительности прибора. График регулярно поверяют с помощью калибровочных стандартов. Всякий раз, когда поверки по калибровочным стандартам показывают результаты содержания серы, которые отличаются от присвоенных значений на величину, превышающую пределы сходимости метода, стандартизуют (готовят свежие установочные стандарты) или повторно калибруют анализатор. Если прибор не отвечает минимальным требованиям прецизионности, приведенным в 8.4.4, или если установочные стандарты не дают приемлемых результатов даже после неоднократной повторной калибровки, следует обратиться к изготовителю прибора. При условии, что поверка контроля качества остается в заданных пределах, повторной калибровки не требуется. Если результаты поверки находятся вне этих пределов, следуют методике калибровки, приведенной в 8.4.4.

ПРИМЕЧАНИЕ 1. Установочные стандарты могут быть калибровочными стандартами (8.3), однако, наиболее часто в качестве установочных стандартов пользуются вторичными эталонами, как, например, масла или поставленные изготовителем установочные пробы (SUS).

ПРИМЕЧАНИЕ 2. Температура может оказывать влияние на дрейф прибора.

ПРИМЕЧАНИЕ 3. Обычно частота проверок первичной калибровки является ежедневной,

или же проверку проводят всякий раз, когда прибор используется менее часто.

9 Методика

9.1 Когда проводят измерения при низком содержании серы (< 100 мг/кг), следуют рекомендациям, приведенным в Приложении В.

9.2 Готовят и наполняют чашку для пробы порцией для испытания согласно описания, приведенного в 8.4.3, принимая те же меры предосторожности, которые установлены в отношении объема испытываемой порции, вентилирования и целостности пленки.

9.3. Выполняют измерения для определения линии К серы и фона (а также измерение максимального рассеяния, если проводится), используя то же самое время счета, которое применялось при калибровки. Повторяют измерения, используя свежую порцию для испытания в новой кювете, и вычисляют среднее значение чистого счета.

ПРИМЕЧАНИЕ. Современные приборы могут включать операцию такого расчета.

9.4. После анализа каждых пяти-десяти неизвестных проб анализируют соответствующую пробу контроля качества (4.4). Каждый день анализируют контрольный (холостой) раствор. Если значения проб контроля качества или контрольного раствора выходят за установленные пределы (см. 8.4.5), прибор калибруют заново.

10 Расчет

Считывают содержание серы в пробе с калибровочной кривой, используя средний счет для каждой испытанной порции, или путем прямого считывания с тех анализаторов, которые снабжены средствами вычисления.

11 Выражение результатов

Сообщают содержание серы с точностью до 1 мг/кг.

12 Сходимость

12.1 Общие положения

Сходимость, определенная путем статистического анализа в соответствии с ISO 4259 (см. [1] и [2] в Библиографии) результатов межлабораторных испытаний на восьми пробах автомобильного бензина и семи пробах дизельного топлива, рассматривается 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 должно, в конечном счете, при нормальном и корректном применении данного метода испытания, превышать следующие значения только в одном случае из 20.

Для автомобильного бензина $r = 0,0312 X + 9$

Для дизелей $r = 0,0188 X + 8$

где X – среднее значение сравниваемых результатов, в миллиграммах на килограмм.

12.3 Воспроизводимость, R

Расхождение двух отдельных и независимых результатов испытаний, полученных разными операторами, работающими в разных лабораториях, на идентичном испытуемом материале, должно, в конечном счете (при нормальном и корректном применении данного метода испытания), превышать следующие значения только в одном случае из 20.

Для автомобильного бензина $R = 0,1116 X + 11$

Для дизелей $R = 0,0169 X + 12$

Где X – среднее сравниваемых результатов, в миллиграммах на килограмм.

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 образом, от заданной методики;
- e) дата проведения испытания.

Приложение А

(информативное)

Помехи

А.1 Спектральные интерференции

Спектральные интерференции отмечаются в тех случаях, когда элементы, находящиеся в испытываемой порции, испускают рентгеновские лучи, которые, вследствие перекрытия спектральных пиков, детектор не может отличить от характеристического рентгеновского излучения серы К. В общем, в приборах, где применяется наполненный газом, пропорциональный детектор, мешающие элементы, содержание которых превышает десятую часть измеренного содержания серы, или превышает приблизительно 100 мг/кг, вызовут подобные эффекты. Мешающие элементы включают свинец, кремний, фосфор, кальций, калий и галиды. Испытываемые пробы, содержащие данные элементы, исключены из области применения настоящего международного стандарта.

А.2 Матричные эффекты

А 2.1 Общие положения

Матричные эффекты обуславливаются изменениями концентраций элементов в рамках испытываемой порции. Такие изменения непосредственно влияют на рентгеновское поглощение и, таким образом, приводят к изменению измеренной интенсивности для К-эмиссии серы. Изменения в содержании кислорода и/или массового соотношения С:Н испытываемого нефтепродукта обусловят значительные изменения измеренных значений, и, следовательно, если матричное согласование не используется, матричные эффекты станут критическими, их учитывают и компенсируют.

А.2.2 Выбор разбавителя

А.2.2.1 Эталонным разбавителем (4.1) для производства калибрующих растворов из

сернистых соединений является высоко-парафиновое светлое масло, в то время как испытательные пробы могут содержать различные количества ароматических и ненасыщенных углеводородов, а также кислородосодержащие соединения. Если компенсация не производится на эти изменения, то изменения в одном лишь массовом отношении С:Н могут привести к ошибочно низким значениям до 5%, а значительные концентрации окислителей еще больше увеличат погрешность.

A.2.2.2 Компенсацию матричных эффектов можно провести путем выбора разбавителя для калибровочных стандартов, который хорошо согласуется с химическим составом испытываемых проб. Там где имеется недостаточно полная информация в отношении химического состава пробы, например, содержание ароматики в автомобильном бензине, можно использовать имитирующие разбавители: 2,2,4-триметилпентан и толуол или ксилол, смешанные примерно до аналогичного содержания ароматических веществ. Если известно о присутствии окислителей, матричное согласование калибровочных стандартов для приближенного содержания окислителя является существенным для получения наиболее точных результатов.

A.2.2.3 В тех случаях, где окислители не присутствуют и известно массовое отношение С:Н пробы, или оно может быть вычислено, нижеследующая теоретическая поправка, основанная на фундаментальных параметрах, может быть внесена для получения содержания серы, скорректированного по матричным эффектам, если разбавитель для калибровочных стандартов представляет собой эталонный разбавитель (4.1) (массовое отношение С:Н = 5,698).

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

где

w_{Sx} - скорректированное содержание серы;

w_{Su} - содержание серы, измеренное по калибровочной кривой;

C - массовое отношение С:Н

A.2.2.4 В тех случаях, где пробы неизвестного химического состава испытывают в

разных лабораториях, важно, чтобы разбавитель, использованный для получения калибровочных кривых в этих лабораториях, являлся таким же или, по крайней мере, подобным, для получения наиболее точного сопоставления получаемых результатов. В тех случаях, где не было достигнуто соглашения, в протоколе испытания указывают применяемый разбавитель. Традиционным разбавителем является эталонный масляный разбавитель (4.1).

A.2.3 Матричная коррекция с использованием рассеянного излучения трубки

Многие современные приборы включают в себя функцию коррекции матричных эффектов путем соотнесения измеренной интенсивности для серы с определенной порцией рентгеновского излучения, рассеянного пробой, например, характеристические линии трубки или тормозное излучение. Такой подход может оказаться эффективным при корректировке матричных различий между испытываемой пробой и калибровочными стандартами, однако, если время счета не определено соответствующим образом, этот подход может привести к некоторому снижению сходимости результатов измерения (см. 5.1). Поправки, предусмотренные изготовителями приборов, могут оказаться не универсальными, и каждый пользователь несет ответственность за разработку матричных коррекций, которые окажутся точными для конкретных приложений (т.е. которые охватят весь диапазон продукции, которую можно анализировать с помощью стандартных методов). Рекомендуется проводить регулярную проверку поправок путем использования соответствующих аттестованных стандартных образцов.

Приложение В

(информативное)

Рекомендации по измерению низкого содержания серы (меньше чем 100 мг/кг)

В.1 Приготовление пробы

В.1.1 Приготавливают пробы и кюветы в чистой, не содержащей пыли среде, на определенном расстоянии от прибора и на определенном расстоянии от любых проб или стандартных образцов, содержащих высокие концентрации серы. Кроме того, необходимо убедиться в том, что неиспользованные кюветы и пленка хранятся в чистой, не содержащей пыли среде, когда не используются (например, в запечатанном пластиковом мешке).

В.1.2 Нельзя использовать разовые кюветы повторно.

В.1.3 При сборке кювет необходимо избегать касания пальцами части пленки, которая образует окно ячейки. После окончания сборки кювет проверяют, чтобы окошко не имело морщин и чтобы оно не контактировало с какой-либо поверхностью перед проведением измерений (используют соответствующий штатив для кювет).

В.1.4 Если прибор оснащен вспомогательным окном, меняют его после каждой пробы (соблюдая те же меры предосторожности, которые приведены в В.1.3).

В.1.5 Используют одноразовую пипетку для переноса пробы в кювету (что позволяет исключить потери и возможное загрязнение других частей кюветы).

В.2 Измерение пробы

В.2.1 Переносят пробу в кювету непосредственно перед измерением (для того чтобы минимизировать потенциальную возможность утечки пробы, прогиба окна или испарения пробы).

В.2.2 В отношении летучих проб, например, автомобильного бензина, используют вентиляционный колпачок для минимизации испарения пробы во время измерения.

В.2.3 Проверяют на точечные утечки или прогиб окна кюветы непосредственно перед вводом кюветы с пробой в прибор и сразу же после измерения. В том и другом случае любое измерение не должно засчитываться, и должна быть приготовлена новая кювета перед проведением (или повторением) измерения. Кроме того, проверяют вспомогательное окно сразу же после измерения и исключают любые результаты, если отмечаются какие-либо признаки присутствия жидкости на окне (повторяют измерение, используя новую кювету и новое вспомогательное окно).

В.3 Действительность калибровки

В.3.1 Дополнительно к прогону проверочного стандарта, концентрация серы в котором близка к измеряемым пробам, настоятельно рекомендуется холостой калибровочный раствор, например, светлое масло, анализировать ежедневно. Измеренное содержание серы в холостом растворе должно составлять менее 3 мг/кг.

В.3.2 Если измеренное содержание серы в холостом растворе меньше чем значение, приведенное в В.3.1, повторно калибруют прибор с помощью установочных стандартов (8.4.6) и повторяют измерение холостого раствора (используя новую пробу и новую кювету). Если полученный результат по-прежнему выходит за допустимый интервал значений, выполняют полную калибровку согласно 8.4.

В.3.3 Необходимо отметить, что для получения хорошего согласия калибровки при низких концентрациях может возникнуть необходимость в изменении весового коэффициента в регрессии.

Библиография

- [1] ISO 4259:1992 *Нефтепродукты. Определение и применение данных о сходимости методов испытаний*
- [2] ISO 4259:1992 Техническая поправка 1:1993 (Применительно только к тексту на английском языке)
- [3] ISO 8754:2003 *Нефтепродукты. Определение содержания серы. Рентгеновская флуоресцентная спектрометрия на основе метода энергетической дисперсии*