



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

СТАНДАРТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ В НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТАХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ НА ОСНОВЕ ЭНЕРГИИ ДИСПЕРСИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

СТ РК АСТМ Д 4294–2011

(ASTM D 4294 - 10, IDT)

Издание официальное

Данный государственный стандарт КазИнСт основан на ASTM D 4294-2010 «Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry», авторское право принадлежит АСТМ Интернешнел, 100 Барр Харбор Драйв, Вест Конекшен, Штат Пенсильвания, 19428, США. Переиздается с разрешением АСТМ Интернешнел

**Комитет технического регулирования и метрологии
Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан
(Госстандарт)**

Астана

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН республиканским государственным предприятием «Казахстанский институт стандартизации и сертификации» и Товариществом с ограниченной ответственностью «Sonar Consulting and Trading Company Ltd»

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Председателя Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан от 11 ноября 2011 г. № 605-од.

3 Настоящий стандарт идентичен Американскому национальному стандарту ASTM D 4294 – 10 Standard test method for sulfur in petroleum and petroleum products by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (Стандартный метод определения содержания серы в нефти и нефтепродуктах с помощью энергодисперсионной рентгеновской люминесцентной спектрометрии).

Американский национальный стандарт разработан подкомитетом D02.03 "По основному анализу" Комитета ASTM D02 "По нефтепродуктам и смазочным материалам".

Перевод с английского языка (en).

Официальный экземпляр Американского национального стандарта ASTM D 4294-10, на основе которого подготовлен настоящий государственный стандарт, и стандартов, на которые даны ссылки, имеется в Государственном фонде технических регламентов и стандартов.

В разделе «Нормативные ссылки» и тексте стандарта ссылочные стандарты и документы актуализированы.

Степень соответствия – идентичная (IDT)

4 В настоящем стандарте реализованы нормы закона Республики Казахстан «О техническом регулировании» от 9 ноября 2004 года № 603-ІІ

**5 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ**

2018 год
5 лет

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом указателе «Нормативные документы по стандартизации Республики Казахстан», а текст изменений и поправок - в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Государственные стандарты Республики Казахстан». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Государственные стандарты Республики Казахстан»

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен без разрешения Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан

Содержание

1	Область применения	1
2	Нормативные ссылки	2
3	Краткое описание метода испытания	3
4	Значение и использование	3
5	Помехи (интерференции)	3
6	Аппаратура	5
7	Реагенты	5
8	Подготовка кюветы для образца	7
9	Градуировка	8
10	Подготовка аппарата	11
11	Отбор образцов	11
12	Методика	11
13	Расчет	12
14	Отчет	12
15	Контроль качества	12
16	Точность и погрешность	13
	Приложение X1 (информационное) Дополнительные положения по точности	16
	Приложение X2 (информационное) Дополнительные положения по точности относительно бензина	17
	Приложение X3 (информационное) Обращение с оксигенированными топливами	18

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
СТАНДАРТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ В НЕФТИ И
НЕФТЕПРОДУКТАХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ
СПЕКТРОМЕТРИИ НА ОСНОВЕ ЭНЕРГИИ ДИСПЕРСИОННОГО
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Дата введения 2013-01-01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания общей серы в нефти и нефтепродуктах, находящихся при условиях окружающей среды в состоянии однофазной или другой жидкости, легко разжижаемой при умеренном нагреве или растворяемой углеводородными растворителями. К данным материалам относятся дизельное топливо, топливо для реактивных двигателей, керосин, другие дистиллятные нефтепродукты, сырая нефть, нефтяные остатки, смазочное базовое масло, турбинное масло, неочищенная нефть, неэтилированный бензин, бензоспирт, биодизельное топливо (см. Примечание 2) и аналогичные нефтепродукты.

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Содержание серы в кислородсодержащих видах топлива с этанолом или метанолом, содержание которых превышают значения, указанные в Таблице 1, может определяться с помощью настоящего стандарта, при этом положения по его сходимости и систематической погрешности (см. Приложение ХЗ) будут неприменимы.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2 Для получения точных результатов при испытании образцов с высоким содержанием кислорода (массовая доля более 3 %) должно производиться их разбавление по 1.3 или согласование связующих веществ.

Таблица 1 - Концентрации интерферирующих веществ^А

Элемент	Допустимая массовая доля, %
Фосфор	0,3
Цинк	0,6
Барий	0,8
Свинец	0,9
Кальций	1,0
Хлор	3,0
Этанол (см. Примечание к 12.4)	8,6
Метанол (см. Примечание к 12.4)	6,0
Метилэфир жирной кислоты (FAME)	5,0

^А Концентрации веществ в данной таблице определены посредством расчета суммы коэффициентов массового поглощения, умноженных на массовую долю каждого присутствующего элемента. Данный расчет проводился для разбавления представительных образцов, содержащих приблизительно 3 % интерферирующих веществ и 0,5 % серы.

1.2 Межлабораторные исследования сходимости показали, что область применения метода испытания составляет от 17 мг/кг до 4,6 % (по массе). Объединенный предел количественной оценки (PLOQ) содержания серы по ASTM D 6259 составляет 16,0 мг/кг. Поскольку контрольно-измерительная аппаратура, используемая в настоящем методе испытаний, может иметь различную чувствительность, то применимость настоящего метода испытания при концентрациях серы менее 20 мг/кг должна устанавливаться на индивидуальной основе.

Оценка для предела выявления составляет утроенное значение воспроизводимости стандартного отклонения, а оценка предела количественно оценки должна быть принята равной 10 воспроизводимым стандартным отклонениям.

1.3 Допускается разбавлять образцы, содержащие серы более 4,6 % (по массе), для доведения концентрации серы в разбавленном материале до значения в пределах диапазона применения настоящего стандарта. Разбавленные образцы могут давать большие погрешности, чем неразбавленные образцы (см. Раздел 16).

1.4 Образцы, обладающие летучестью (бензин с высоким давлением паров или легкие углеводороды) могут не соответствовать установленной точности из-за селективной потери при анализе легких составляющих.

1.5 Основное предположение в настоящем методе испытаний состоит в том, что контрольный образец и основа образца соответствующим образом подобраны между собой, или их различия в основах (матрицах) хорошо поддаются учету (см. 5.2). Неправильный подбор основ (матриц) может быть вызван различиями в соотношении углерода/водорода между образцами и стандартными образцами (см. Раздел 5) или наличием других гетероатомов.

1.6 Значения, установленные в Международной системе единиц СИ, считаются стандартными. Другие единицы измерения не могут быть включены в настоящий стандарт.

1.7 В настоящем стандарте не рассматриваются все требуемые меры техники безопасности, связанные с его применением. Перед использованием настоящего стандарта пользователь должен установить соответствующие правила техники безопасности и охраны труда, и определить применимость нормативных ограничений.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные документы. Для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного документа (включая все его изменения):

СТ РК 1.9-2007 Государственная система технического регулирования Республики Казахстан. Порядок применения международных, региональных и национальных стандартов иностранных государств, других нормативных документов по стандартизации в Республике Казахстан.

ASTM D 4057-06 (2011)* Standard practice for manual sampling of petroleum and petroleum products (Стандартная инструкция по ручному отбору проб нефти и нефтепродуктов).

ASTM D 4177-95 (2010)* Standard Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products (Стандартная инструкция по автоматическому отбору проб нефти и нефтепродуктов).

ASTM D 6259-98 (2010)* Standard practice for determination of a pooled limit of quantitation (Стандартная практика по определению суммарного предела количественного анализа).

ASTM D 6299 - 10* Standard Practice for Applying Statistical Quality Assurance and Control Charting Techniques to Evaluate Analytical Measurement System Performance (Стандартная инструкция по применению статистических методов по поддержке качества для осуществления системы оценки аналитического измерения).

* Применяется в соответствии с СТ РК 1.9.

ASTM D 7343 - 07* Standard practice for optimization, sample handling, calibration and validation of X-ray fluorescence spectrometry methods for elemental analysis of petroleum products and lubricants (Стандартная методика по оптимизации, обращению с образцами, калибровке и утверждению методов рентгенофлуоресцентной спектromетрии для проведения элементного анализа нефтепродуктов и смазочных материалов).

ASTM E 29 - 08* Standard practice for using significant digits in test data to determine conformance with specifications (Стандартная методика использования значащих цифр в данных по испытаниям для определения соответствия техническим условиям).

ПРИМЕЧАНИЕ При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по ежегодно издаваемому информационному указателю «Нормативные документы по стандартизации Республики Казахстан», по состоянию на текущий год и соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться замененным (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Краткое описание метода испытания

3.1 Образец помещают в пучок лучей, испускаемых источником рентгеновского излучения. Измеряют характеристики энергии возбуждения от рентгеновского излучения, а суммарные вычисления сравнивают с вычислениями предварительно подготовленных контрольных (эталонных) образцов, определяя концентрацию серы в % (по массе) и/или мг/кг. Требуется не менее трех групп контрольных образцов для измерения диапазона концентрации: от 0,0 % до 0,1 % (по массе), от 0,1 % до 1,0 % (по массе) и от 1,0 % до 5,0 % (по массе) (см. ASTM D 7343).

4 Значение и использование

4.1 Настоящий метод испытаний обеспечивает быстрое и точное измерение содержания общей серы в нефти и нефтепродуктах при минимальной подготовке образца. Время проведения анализа составляет от 1 мин до 5 мин на образец.

4.2 Качество многих нефтепродуктов связано с количеством присутствующей серы. Знание концентрации серы необходимо для производственных целей. Также существуют требования об ограничении количества серы, присутствующей в некоторых видах топлива.

4.3 Настоящий стандарт обеспечивает возможность определения степени соответствия содержания серы в нефти и нефтепродуктах техническим требованиям или нормативным ограничениям.

4.4 Если настоящий стандарт применяется к веществам нефтепродуктов, матрицы которых существенно отличаются от градуировочных образцов, определенных в 9.1, то необходимо принимать во внимание рекомендации и предупреждения по интерпретации результатов, изложенные в Разделе 5.

5 Помехи (интерференции)

5.1 Спектральные помехи (перекрывание спектральных пиков) возникают, когда закрываются характеристические рентгеновские линии элементов, присутствующих в образце, и когда ограничены возможности детектора для полного их устранения. В

* Применяется в соответствии с СТ РК 1.9.

результате линии выпускают спектральные пики, которые накладываются друг на друга. Спектральные помехи возникают, если испытуемый образец содержит алкилы свинца, кремний, фосфор, кальций, калий, галоидные соединения и частицы катализатора при концентрациях, превышающих одну десятую анализируемой концентрации серы или более чем несколько сот миллиграмм на килограмм. Для устранения помех необходимо руководствоваться инструкциями производителя прибора.

5.2 Существуют помехи, вызванные изменениями концентрации элементов в образце. Данные колебания влияют на поглощение рентгеновских лучей и изменяют измеренную интенсивность каждого элемента.

ПРИМЕР Присадки, улучшающие эксплуатационные свойства нефтепродукта, такие как оксигенаты в бензине, влияют на очевидные показания серы.

Другие помехи, связанные с матрицами, возникают из-за тяжелых металлических присадок, алкилов свинца и таких элементов, как кремний, фосфор, кальций, калий и галоидных соединений, если они присутствуют в концентрациях, превышающих одну десятую анализируемой концентрации серы или более чем несколько сот миллиграмм на килограмм. Такие типы помех всегда присутствуют при проведении рентгеновского, флуоресцентного анализа и не связаны со спектральными помехами.

5.3 Помехи, приведенные в 5.1 и 5.2, компенсируются в современных приборах использованием встроенного программного обеспечения для нахождения оригинала спектра или корректировки (поправки) наложения и межэлементной поправки путем множественной регрессии или других математических методов.

5.4 Допускается анализировать нефтепродукты с составом, отличающимся от масел, приведенных в 9.1, с помощью стандартных образцов, приготовленных из основных веществ с таким же или со схожим составом. Например, бензин моделируется путем смешивания изоктана и толуола в соотношении приблизительно к истинному содержанию ароматических соединений в анализируемом образце. Результаты, полученные с помощью стандартных образцов, приготовленного из смоделированного бензина, являются более точными, чем данные, полученные при использовании белого масла. Предложения приведены в Таблице 2.

ПРИМЕЧАНИЕ В случае применения нефтяных материалов, которые содержат грунтовую воду, рекомендуется удалить воду до проведения испытания или гомогенизировать образец и сразу же подвергнуть испытанию. Помехи являются наибольшими, если вода создает слой над прозрачной пленкой, который будет уменьшать интенсивность рентгеновского излучения для серы. Одним из способов удаления воды является центрифугирование образца в условиях защиты от внешнего воздействия для сохранения целостности образца.

Таблица 2 – Разбавители матрицы

Матрица (основное вещество)	Разбавитель матрицы	Альтернативный разбавитель
Дизельное топливо № 2	Дизельное топливо № 2	Керосин
Нафта	Керосин	-
Керосин	Керосин	Дизельное топливо № 2
Остаточные продукты	Смазочное масло	MOWH ^A
Базовое масло	Смазочное масло	MOWL ^B
Гидравлическое масло	Смазочное масло	MOWL ^B
Сырая нефть	Смазочное масло	MOWH ^A
Топливо для реактивных двигателей	Керосин	-
Бензин	Бензин	-
^A MOWH – минеральное масло, светлое, тяжелое		
^B MOWL - минеральное масло, светлое, легкое		

6 Аппаратура

6.1 Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализатор

Можно использовать любой дисперсионный рентгенофлуоресцентный анализатор, конструкция которого включает, по меньшей мере, следующие детали:

6.1.1 Источник рентгеновского излучения: рентгеновская трубка с энергией возбуждения более 2,5 кэВ (килоэлектрон-вольт).

6.1.2 Съёмная чашка (кювета) для образца, оснащённая с заменяемым окном из прозрачной для рентгеновских лучей полимерной пленки, обеспечивающая глубину загрузки образца не менее 4 мм и диаметром не менее 10 мм.

6.1.3 Детектор рентгеновского излучения с высокой чувствительностью и разрешающей способностью (полная ширина на половине максимума, FWHM) не более 800 эВ при 2,3 кэВ.

6.1.4 Фильтры или другие средства, позволяющие отделить K_{α} -излучение серы от прочих рентгеновских лучей с более высокой энергией.

6.1.5 Электронное оборудование для преобразования сигналов и обработки данных, которое включает:

- подсчет интенсивности рентгеновского излучения, как минимум, по двум энергетическим зонам для коррекции по фону;
- корректировку (поправку) спектральных наложений;
- перевод интенсивности рентгеновского излучения серы в ее процентную концентрацию.

6.1.6 Анализатор, имеющий чувствительность при оптимальных условиях измерения для определения концентрации серы на уровне 0,05 % с погрешностью подсчитывания статистики с одним стандартным отклонением не более 0,5 % относительно уровня 500 мг/кг. Данное требование относится к измерениям образцов менее 1000 мг/кг.

6.1.7 Дисплей или принтер, регистрирующий показания содержания серы в % (по массе) или мг/кг.

6.2 Лабораторные весы с точностью $\pm 0,1$ мг, способные взвешивать до 100 г.

ПРИМЕЧАНИЕ Эксплуатацию анализаторов с использованием трубки с радиоактивным источником необходимо выполнять с соблюдением инструкций по безопасности от производителя.

7 Реагенты

7.1 Чистота реагентов

При проведении всех испытаний необходимо использовать чистые для анализа реагенты. Если не предусмотрено иное, все реагенты должны соответствовать техническим условиям Комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества (ACS), которое устанавливает подобные требования¹⁾. Допускается применение реактивов другой квалификации при условии, что они не снижают точность определения.

7.2 Ди-н-бутил сульфид (DBS)

Стандартный образец с высоким уровнем чистоты, сертифицированный по содержанию серы. Используют подтвержденное (сертифицированное) значение

¹⁾ Химические реагенты, Спецификации Американского химического общества, Американское химическое сообщество, Вашингтон, Округ Колумбия. Для предложений по испытанию реактивов, не перечисленных Американским химическим сообществом, см. Стандарты Analag Лаборатории химикатов, BDH Ltd., Пул, Дорсет, Великобритания, а также Фармакопея и национальный формуляр США, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Роквилль, Мериленд.

содержания серы и чистоту материала при расчете точных концентраций градуировочных образцов (см. 9.1).

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Ди-н-бутил сульфид является горючим и токсичным веществом.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Необходимо знать концентрацию серы в ди-н-бутил сульфиде, не только чистоту, так как примеси также могут быть серосодержащими соединениями.

7.3 Регулятор поправки за смещение нуля-пункта (дополнительно)

Соответствующие образцы, регулирующие смещение нуля-пункта, должны быть постоянными веществами, устойчивыми по отношению к повторяющемуся рентгеновскому облучению. Рекомендуются использовать стабильные жидкости, такие как полисульфидное масло, стеклянный или металлический образцы. Не следует использовать жидкости, компактную пудру и твердые вещества, которые снижают свое качество при повторяющемся воздействии рентгеновских лучей. К примерам серосодержащих подходящих материалов относятся восстанавливаемая жидкая нефть, металлический сплав или расплавленный стеклянный диск. Скорость счета регулятора в сочетании со временем счета должна быть достаточной для получения относительной погрешности счета менее 1 %. Скорость счета регулятора определяется во время градуировки (см. 9.2.1) и снова во время проведения анализа (см. 12.2). Эти скорости счета используются для расчета коэффициента поправки за смещение нуля-пункта (см. 15.6).

7.3.1 Поправка за смещение нуля-пункта обычно выполняется в программном обеспечении автоматически, расчет можно провести вручную. Для рентгеновских приборов, которые имеют высокую стабильность, величина коэффициента поправки за смещение нуля-пункта несильно отличается от единицы.

7.4 Полисульфидное масло

Обычно нонил полисульфид, содержащий известное процентное содержание серы, растворенной в углеводородной матрице.

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Предупреждение - может вызвать кожные аллергические реакции.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Полисульфидными маслами являются масла с высокой молекулярной массой, которые содержат высокую концентрацию серы до 50 % (по массе). Они проявляют превосходные физические свойства, такие, как низкая вязкость, низкая летучесть, и длительный срок хранения при полном растворении в белом масле. Полисульфидные масла легкодоступны для приобретения. Содержание серы в концентрате полисульфидного масла определяется посредством разбавления массы в белом масле, не содержащим серы, с последующим прямым анализом сравнения против эталонного материала NIST (Национального института стандартов и технологий США).

7.5 Минеральное масло, белое (MOW)

Чистый для анализа реактив класса ACS, содержащий серы менее 2 мг/кг или другой подходящий базовый материал, содержащий серы менее 2 мг/кг. При незначительном присутствии серы (меньше 200 мг/кг) в базовом материале, содержание серы необходимо включить в расчет концентрации градуировочного образца (см. 9.1). Когда содержание серы в растворителе или реактиве не подтверждено, проверяют растворитель или реактив на отсутствие серы. Используют реагенты наивысшего класса чистоты, которые будут применяться для приготовления градуировочных образцов.

7.6 Пленка, прозрачная для рентгеновских лучей

Допускается использовать любую пленку, которая является стойкой к воздействиям образца, не содержит серы и достаточно прозрачной для рентгеновских лучей. Типы пленок включают в себя полиэфирные, полипропиленовые, поликарбонатные и полиимидные пленки. Образцы с высоким содержанием ароматических соединений могут растворять полипропиленовую, поликарбонатную и полиэфирную пленки.

7.7 Гелий газообразный для продувки (дополнительно)

При использовании гелиевого газа для продувки необходимо руководствоваться рекомендациями производителя.

7.8 Газ для счетчиков

Применяется в приборах, оснащенных проточными пропорциональными счетчиками. Чистота газа для счетчиков должна соответствовать техническим условиям, предоставляемым производителем прибора.

7.9 Кюветы для образцов.

Кюветы, соответствующие образцу и геометрическим требованиям спектрометра. Для очень низкого содержания серы (<50 мг/кг) уровнях серы предпочтительно использовать одноразовые кюветы вместо многоразовых.

7.10 Градуировочные контрольные образцы, часть одного или нескольких стандартных образцов жидкой нефти или нефтепродуктов с известным или сертифицированным содержанием серы (включая полисульфидные масла, ди-н-бутил сульфид, тиофены и т.д.) и не используемых в формировании градуировочной кривой. Градуировочные контрольные образцы должны быть использованы для определения точности и правильности первоначальной градуировки (см. Раздел 9).

7.11 Контрольные (эталонные) образцы (QC).

Стабильные пробы нефти или нефтепродуктов или твердые образцы интересующих проб, которые анализируются на регулярной основе с целью определения нахождения системы на статистическом контроле (см. Раздел 15).

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Настоятельно рекомендуется проверка управления системой посредством использования контрольных образцов и контрольных карт. Процедуры контроля качества являются компетенцией отдельной лаборатории.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Подходящие контрольные образцы часто могут быть подготовлены путем комбинирования остатков обычных образцов, если они являются устойчивыми. Для регуляторов рекомендуется применение твердых веществ. Контрольные образцы должны быть устойчивыми на протяжении долгого периода времени.

8 Подготовка кюветы для образца

8.1 При использовании многоразовых кювет для образца, их необходимо почистить и просушить, перед повторным использованием. Одноразовые кюветы для образцов, повторно не используются. Материалом окна обычно является полиэфирная или поликарбонатная пленка, толщиной менее 10 мкм (см. 7.6). Поликарбонат является более предпочтительным из-за его высокого коэффициента пропускания рентгеновских лучей. Для измерения каждого образца необходимо обновлять окно кюветы. Избегают соприкосновения с внутренней стороной кюветы, части пленки окна кюветы, окна прибора, подвергающегося воздействию рентгеновских лучей. Масляные отпечатки пальцев могут повлиять на показания, при проведении анализа для низких значений серы. Складки на пленке влияют на интенсивность проходящих рентгеновских лучей. Для обеспечения надежных результатов должна быть обеспечена гладкость и чистота пленки. Если тип и толщина пленки окна изменились, необходимо повторно отградуировать анализатор.

8.2 В полиэфирной пленке присутствуют примеси, которые влияют на измерение низких значений серы и варьируются от партии к партии. При использовании полиэфирной пленки необходимо проверять градуировку перед началом каждого нового рулона пленки.

8.3 Образцы с высоким содержанием ароматических соединений могут растворить полиэфирную, полипропиленовую и поликарбонатную пленки. В этих случаях, для рентгеновских окон, допускается использовать другие материалы, при условии, что они не содержат каких-либо элементных примесей. Дополнительным материалом для окна является полиимидная пленка толщиной 6 мкм. Полиимидная пленка поглощает больше

рентгеновских лучей серы, чем другие пленки, намного устойчивей к химическому воздействию ароматических соединений и имеет более высокую механическую прочность.

9 Градуировка

9.1 Подготавливают градуировочные образцы посредством аккуратного разбавления массы сертифицированного ди-н-бутил сульфида (DBS) белым маслом, не содержащим серу, или другим подходящим базовым материалом (см. 7.5). Значения концентрации неизвестных проб должно находиться в пределах используемого градуировочного диапазона. Образцы с рекомендуемой номинальной концентрацией серы приведены в Таблице 3 по диапазону концентрации серы. При расчете концентрации стандартных образцов менее 0,02 % (по массе) (200 мг/кг) по Формуле 1, учитывают любое присутствие серы в базовом материале. Точно взвешивают DBS и разбавитель матрицы до рекомендуемого значения массы. Необходимо знать точную массу для расчета точной концентрации подготовленного стандартного образца и введения его в прибор с целью проведения градуировки. Концентрация серы может быть рассчитана с помощью Формулы (1).

$$S = \frac{(DBS \times S_{DBS}) + (MOW \times S_{MOW})}{(DBS + MOW)}, \quad (1)$$

где S – содержание серы в подготовленных стандартных образцах, % (по массе).

DBS – фактическая масса DBS, г.

S_{DBS} – содержание серы в DBS, % (по массе), обычно 21,91 %.

MOW – фактическая масса белого масла, г.

S_{MOW} – содержание серы в белом масле, % (по массе).

Для любого характерного источника серы используется Формула (2).

$$S = \frac{(M_{SC} \times S_{SC}) + (M_D \times S_D)}{(M_{SC} + M_D)}, \quad (2)$$

где S – доля серы в стандартном образце, % (по массе).

M_{SC} – масса соединения серы, г.

S_{SC} – доля серы в серосодержащих соединениях, % (по массе).

M_D – масса разбавителя, г.

S_D – доля серы в разбавителе, % (по массе).

Таблица 3 – Состав первичных образцов

Содержание серы, % (по массе)	Масса разбавителя матрицы, г	Масса ди-н-бутил сульфида, г
5,0	48,6	14,4
0,1	43,6	0,2

9.1.1 Градуировочные образцы могут быть приготовлены путем аккуратного смешивания сертифицированных эталонных материалов (CRM) одной и той же матрицы, при условии, что значение серы получившихся смесей и их неопределенности подтверждается органом по сертификации.

9.1.2 Допускается, в качестве альтернативы, приготовить стандартные образцы путем разбавления полисульфидного масла (см. Примечание 2 к 7.2) с белым маслом, не

содержащим серы. Свежеприготовленную градуировочную кривую полисульфидного масла следует проверить при помощи CRM (сертифицированных эталонных материалов), имеющих прослеживаемость к NIST (Национальному институту стандартов и технологий), или к другому органу метрологии уполномоченный в измерении содержания серы в интересующих матрицах. После установления градуировочной кривой все градуировочные растворы на основе полисульфидного масла необходимо хранить в темном прохладном месте в темных стеклянных бутылках. Стандартные образцы полисульфидного масла можно приготовить в широком диапазоне концентраций от низких значений содержания серы в мг/кг до высоких в % (по массе). Они готовятся в большом количестве и образуют превосходные контрольные образцы. Перед отбором свежей аликвотной пробы, для обеспечения равномерного смешивания стандартного образца рекомендуется потрясти стандартные образцы полисульфидного масла. Высокая молекулярная масса данных серных соединений серы приводит к образованию очень низкого давления насыщенных паров, которое препятствует диффузии рентгеновской пленки. В связи с чем в процессе измерения может быть использован автоматический пробоотборник. Градуировочные кривые, подготовленные на основе полисульфида, показывает линейность и дает химику-аналитику наглядное представление о полном динамическом диапазоне аналитического метода.

ПРИМЕЧАНИЕ Допускается использование стандартных образцов, доступных в продаже, при условии, что их концентрация серы известна и они равны номинальным концентрациям, перечисленным в Таблице 3.

9.1.3 Взвешивают соответствующее количество разбавителя матрицы, представленного в Таблице 3, в подходящем сосуде с узким горлом и затем взвешивают соответствующее количество совершенно чистого ди-н-бутил сульфида. Тщательно перемешивают при комнатной температуре, применяя магнитную мешалку, покрытую политетрафлуорэтиленом (PTFE).

9.1.4 Готовят серию градуировочных образцов, используя один или более из трех диапазонов, представленных в Таблице 4, в зависимости от ожидаемого уровня серы в исследуемом образце, путем разбавления первичных стандартных образцов соответствующим разбавителем матрицы. Допускается приготовление стандартных образцов путем смешивания сертифицированных эталонных материалов (в соответствии с 9.1.1) или разбавления полисульфидных масел (в соответствии с 9.1.2).

ПРИМЕЧАНИЕ При необходимости, могут быть приготовлены и проанализированы дополнительные стандартные образцы, концентрация которых находится в пределах диапазона концентраций, представленных в Таблице 4, см. 9.1.1.

Таблица 4 – Предложенные диапазоны градуировочных образцов

Диапазоны содержания серы		
от 0 мг/кг до 1000 мг/кг	от 0,10 % до 1,00 % (по массе)	от 1,0 % до 5,0 % (по массе)
Содержание серы в градуировочных образцах		
0,0 ^{А,В}	0,10	1,0
5,0 ^В	0,25	2,0
10,0 ^В	0,50	3,0
100,0 ^В	1,00	4,0
250,0		5,0
500,0		
750,0		
1000,0		
^А Основной материал.		
^В При проведении градуировки эти образцы анализируют в двух повторениях и используют либо оба отдельных значения, либо среднее значение.		

9.1.5 В качестве альтернативы, допускается использование приготовленных для вышеупомянутых матриц стандартных образцов, доступных в продаже.

9.1.6 Если разбавитель матрицы, используемый для приготовления стандартных образцов, содержит серу, то прибавляют ее значение к расчетному содержанию серы приготовленных стандартных образцов, согласно Формуле 1 (необходимо проконсультироваться с поставщиком относительно точной концентрации серы или провести испытания минерального масла, используя другой метод анализа низкого уровня содержания серы).

9.2 Сертифицированные градуировочные образцы

9.2.1 Допускается использование градуировочных образцов, сертифицированных уполномоченным органом сертификации, если они применимы к исследуемому образцу. Данные градуировочные образцы включают в себя стандартные эталонные материалы (SRM), подготовленные и сертифицированные Национальным институтом стандартов и технологии (NIST), а также стандартный образец серы в остаточном топочном мазуте, сертифицированном Японским институтом нефтяной промышленности или другим институтом метрологии, уполномоченном в измерении содержания серы в исследуемой матрице.

9.2.2 Стандартные образцы с содержанием общей серы в 100 мг/кг и менее должны быть проанализированы в двух повторениях. При градуировке используют либо оба отдельных значения, либо среднее значение этих измерений.

9.3 Градуировка прибора

Градуируют прибор для соответствующего диапазона, приведенного в Таблице 4, следуя инструкциям производителя. Процедура градуировки включает в себя настройку прибора на считывание интенсивности рентгеновских лучей чистой серы с последующим измерением известного градуировочного образца. Получают показание по каждому градуировочному образцу, используя рекомендуемое время подсчета для прибора, согласно Таблице 5. В случае, если градуировочный образец содержит серу менее 100 мг/кг, повторяют измерение, используя свежеприготовленную кювету и свежую порцию образца. Немедленно повторяют процедуру, используя свежеприготовленную кювету и свежую порцию образца. После проведенных анализов всех образцов необходимо руководствоваться инструкциями производителя для создания оптимальной градуировочной кривой на основе расчета чистой серы для каждого стандартного образца.

ПРИМЕЧАНИЕ Необходимо избегать пролива горючих жидкостей внутри анализатора.

Таблица 5 – Типичное время подсчета для определения содержания серы

Диапазон содержания серы, % (по массе)	Время подсчета, с
От 0,0000 до 0,1000	От 200 до 300
От 0,1 до 5,0	100
От 1,0 до 5,0	100

9.4 Контрольные образцы

Контрольные образцы, приготовленные согласно 9.1, можно использовать также, как и соответствующие сертифицированные стандартные образцы согласно 9.2. Концентрация контрольных образцов должна быть равна ожидаемой концентрации образцов, подлежащих анализу.

9.5 Хранение образцов

До использования все образцы хранят в темных стеклянных бутылках с навинчивающейся крышкой с химически стойкой уплотнительной прокладкой, в прохладном темном месте. При проявлении осадка или изменения концентрации образец списывают.

10 Подготовка аппарата

10.1 Устанавливают аппарат в соответствии с инструкциями производителя. По возможности прибор после включения оставляют непрерывно работающим для обеспечения оптимальной стабильности.

11 Отбор образцов

11.1 Отбор образцов производят в соответствии с ASTM D 4057 или ASTM D 4177. Образцы необходимо проанализировать сразу после заливки в кювет для образцов и исчезновения воздушных пузырьков, вызванных перемещением.

12 Методика

12.1 Для подтверждения того, что метод испытания не выходит за установленные предельные значения, перед испытанием неизвестного образца, проводят анализ контрольного образца. Он одинаково применяется к любому неизвестному образцу. Если сходимость выбранного контрольного образца изменяется более, чем на значение сходимости, ожидаемое для данной концентрации (приемочное число, полученное из Таблицы 6), то процедура считается вышедшей за установленные пределы и прибор следует повторно отградуировать перед проведением последующего анализа. Синтетический твердый контрольный образец может использоваться вместо жидких образцов (см. Раздел 15).

12.2 Анализ неизвестных образцов

Кювет наполняется образцом, подлежащим анализу, приблизительно на 75 % от емкости кювета. Перед наполнением кюветы потребуются нагрев вязких образцов для облегчения их налива в кювету. Между окном пробирки и жидким образцом не должно быть воздушных пузырей. Каждый образец измеряется (анализируется) единожды. Если концентрация серы по результатам первого анализа составляет менее 100 мг/кг, то измерение повторяют, используя свежеподготовленную кювету для образцов и свежую часть образца, и получают среднее число показаний для содержания серы в неизвестном образце.

12.3 Контрольный образец анализируется в конце каждой партии, но не менее чем через каждые 10 неизвестных образцов, для определения того, что метод находится в установленных пределах. Если показания контрольных образцов меняются больше, чем сходимость, ожидаемая для данной концентрации (см. Таблица 6), следует остановить анализ и принять корректирующие меры с целью обнаружения источника ошибки. Используется контрольный образец с содержанием серы, близким к концентрации серы в неизвестных образцах (см. Раздел 15).

12.4 Для образцов с общим содержанием серы в 100 мг/кг и менее, необходимо проводить повторный анализ. Каждый анализ необходимо проводить на новой порции образца в соответствии с 12.1 и 12.2. Разница между параллельными анализами должна быть равна или меньше чем значения повторяемости, указанные в Таблице 6. Если разница больше, необходимо изучить подготовку образца для определения любого возможного источника загрязнения образца и повторить анализ. Параллельные анализы проводятся для установления проблем, связанных с загрязнением образца и для улучшения точности результатов при низких уровнях содержания серы.

ПРИМЕЧАНИЕ Концентрации этанола и метанола рассчитаны с обеспечением теоретической смеси углеводородов и ди-бутил сульфида, к которому добавляли этанол (или метанол) до тех пор, пока сумма коэффициентов массовой абсорбции, умноженных на массовые доли, не увеличилась на 5 %. Другими

словами, рассчитывалось количество этанола (или метанола), которое привело к отрицательной 5 % погрешности в измерении серы. Данная информация включена в Таблицу 1, для предоставления информации лицам, желающим использовать настоящий метод испытания для определения серы в бензоспирте (или М-85 и М-100).

Таблица 6 – Значения точности для всех видов образцов

X, мг/кг	Сходимость, <i>r</i> , мг/кг Значения из Формулы (3)	Воспроизводимость, <i>R</i> , мг/кг Значения из Формулы (4)
16,0	2,6	11
25,0	3,4	15
50,0	5,4	24
100,0	8,5	37
500,0	24,0	105
1000,0	37,0	165
5000,0	105,0	465
10000,0	165,0	727
46000,0	440,0	1943

13 Расчет

13.1 Концентрация серы в образце рассчитывается по градуировочной кривой.

14 Отчет

14.1 Для концентрации более 0,01 % в отчете результаты регистрируются как общее содержание серы в % (по массе) до трех значимых единиц. Для концентрации менее или равной 0,01 % результаты записываются в отчете в мг/кг. Результаты записываются до двух значимых единиц при концентрации от 100 мг/кг до 10 мг/кг и до одной значимой единицы при концентрации менее 10 мг/кг. В отчете указывается, что результаты были получены в соответствии с настоящим стандартом. ASTM E 29 используется в качестве руководства, применяемого в целях округления.

14.1.1 Для образцов с общим содержанием серы менее 100 мг/кг вычисляется среднее значение результатов параллельных анализов и в отчете записывается это значение по 14.1.

15 Контроль качества

15.1 В каждой лаборатории рекомендуется создать программу, обеспечивающую, что система измерений, изложенная в настоящем стандарте, подпадает под статистическое управление. Частью такой программы является регулярное использование и составление карты¹⁾ контрольных образцов (см. 7.11). Рекомендуется, чтобы, анализировалось не менее одного вида контрольного образца, который является представительным из типичных лабораторных образцов, определенных в ASTM D 6299.

15.2 В дополнение к анализу контрольного образца (7.11), необходимо проводить каждый день анализ градуировочной холостой пробы (например, разжижающее масло).

¹⁾ ASTM MNL 7, Руководство по представлению данных и анализу контрольной карты, раздел 7, Контрольная карта для отдельных лиц, ASTM International, В. Коншохокен, штат Пенсильвания.

15.2.1 Измеренная концентрация холостой пробы должна быть менее 2 мг/кг (0,0002 % (по массе)) серы. Если измеренная концентрация холостой пробы превышает 2 мг/кг (0,0002 % (по массе)), проводят повторную градуировку прибора и повторяют анализ холостой пробы (используя свежий образец и свежую кювету). Если результаты выходят за пределы допустимого диапазона, проводят полную градуировку. При загрязнении загрузочного отверстия для образца, особенно при анализе образцов с уровнем содержания серы менее 20 мг/кг, перед дальнейшим его использованием, необходимо открыть и прочистить в соответствии с рекомендациями производителя.

15.2.2 Для получения хорошего соответствия градуировки при низких концентрациях серы необходимо изменить весовой коэффициент в регрессии.

15.3 Подтверждение результатов

После испытания стандартного образца и анализируемого образца необходимо провести процедуру для подтверждения результатов анализа. От оператора требуется проверить на отсутствие очевидных признаков повреждения кюветы для образца, например, протекающая кювета, смятое окно кюветы, а также требуется осмотр какой-либо вторичной пленки.

15.4 Исследование суммарного результата

Если результат находится за пределами установленных пороговых значений, необходимо провести повторный анализ с целью подтверждения результата, отклоняющийся от нормы.

15.5 Необходимо проводить регулярные проверки для подтверждения того, что характеристики продувочного газа отвечают техническим условиям производителя прибора.

15.6 Стандартные образцы/регуляторы смещения и контрольные образцы необходимо регулярно анализировать. Допустимый уровень данных проверок, выполняемых с использованием регуляторов, должен быть таким, чтобы в случае, если результаты выходят за рамки этих уровней, составлялся протокол либо повторной градуировки поправки за смещение нуля-пункта, либо полной повторной градуировки. Если текущее измерение регулятора окажется вне допустимых уровней, необходимо повторить все измерения от последнего принятого результата регулятора до точки несоответствия.

16 Точность и погрешность ¹⁾

16.1 Точность

Точность метода испытаний была определена статистическим анализом результатов, полученных при межлабораторных исследованиях, включающие 27 образцов, таких как дистиллят, бензин с или без оксигенатов, керосин, дизельное топливо, биотопливо Е-85, остаточные нефтепродукты и сырая нефть. Лабораторное исследование по точности охватило множество материалов с концентрацией серы в диапазоне от 1 мг/кг до 4,6 % (по массе). Общий предел количественного анализа (PLOQ) 16,0 мг/кг серы был определен для всех видов образцов. Отдельные положения по точности для образцов дизельного топлива и бензина включены в Приложение X1. Диапазоны концентраций серы, представленные сериями образцов, вместе с точностями приведены в 16.1.1 и 16.1.2. Данные статистические данные применяются только к образцам, имеющих уровень интерферирующих материалов меньше, чем указан в Таблице 1.

¹⁾ Вспомогательные данные хранятся в главном офисе ASTM и могут быть получены по отчету об исследовании RR: D02-1635.

ПРИМЕЧАНИЕ Летучие вещества могут не соответствовать указанной точности метода, т.к. до и во время проведения анализа данным методом возможны селективные потери легких материалов. Другим возможным механизмом является обогащение серой окна кюветы для образцов, приводящее к более высоким значениям серы.

16.1.1 Сходимость

Разница между последовательными результатами испытаний, полученными одним и тем же оператором, при использовании одного и того же аппарата при постоянных условиях функционирования на одинаковом испытательном материале, при нормальной и правильной эксплуатации настоящего метода испытаний, будет превышать следующие значения только в одном случае из двадцати. Сходимость, r , мг/кг, рассчитывается по Формуле (3) для всех материалов, охватывая полную область применения настоящего стандарта. См. Таблицу 6 касательно рассчитанных значений.

**Таблица 7 – Сравнение результатов лабораторий
межлабораторного исследования (RR) ASTM и NIST**

Номер SRM NIST	Сера, мг/кг, NIST	Номер образца RR	Основное вещество	Сера, мг/кг, ASTM RR	Абсолютная погрешность, мг/кг	Относительная погрешность, %	Имеется ли существенная погрешность?
2296	40,0	2	Бензин улучшенного состава (номинал 13% ЕТВЕ)	46,3	+6,3	+15,8	Нет
2299	13,6	3	Бензин улучшенного состава	18,1	+4,5	+33,1	Нет
2770	41,6	7	Дизельное топливо	49,4	+7,8	+18,8	Нет
2724b	426,5	8	Дизельное топливо	430,8	+4,3	+1,01	Нет
2721	15832	9	Сырая нефть (светлая, высокосернистая)	16118	+288	+1,82	Да
2722	2104	10	Сырая нефть (тяжелая, бессернистая)	2082	минус 21	минус 1,00	Нет
1619b	6960	12	Остаточный топочный мазут	6654	минус 306	минус 4,40	Да
1620c	45610	13	Остаточный топочный мазут	45801	+191	+0,42	Нет

$$r = 0,4347 \times X^{0,6446}, \quad (3)$$

$$r = \frac{0,4347 \times (Y \times 10000)^{0,6446}}{10000}, \quad (4)$$

где X – концентрация серы в мг/кг общего содержания серы;

Y – концентрация серы в массовых % общего содержания серы.

16.1.2 Воспроизводимость

Разница между двумя, отдельными и независимыми результатами, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на одинаковом испытательном материале, при нормальной и правильной эксплуатации настоящего метода испытаний, будет превышать следующие значения только в одном случае из двадцати. Воспроизводимость, R , мг/кг рассчитывается по Формуле (5), для всех материалов, охватывая полную область применения настоящего стандарта. См. Таблицу 6 касательно вычисленных значений.

$$R = 1,9182 \times X^{0,6446}, \quad (5)$$

$$R = \frac{1,9182 \times (Y \times 10000)^{0,6446}}{10000}, \quad (6)$$

где X – концентрация серы в мг/кг общего содержания серы;

Y – концентрация серы в % (по массе) от общего содержания серы.

16.1.3 Значения повторяемости и воспроизводимости для дизельного топлива в вышеупомянутом межлабораторном исследовании¹⁾ отражены в Приложении X1.

16.2 Погрешность

Межлабораторное исследование¹⁾ включало десять стандартных эталонных материалов (SRM's) NIST. Данные по подтвержденному значению серы, значение межлабораторного контроля (RR), абсолютная погрешность и относительная погрешность приведены в Таблице 7. Белое масло было принято, как масло, имеющее отношение масс C/H 5,698 (C₂₂H₄₆). Погрешность, которая относится к соотношению C/H, отсутствует.

16.2.1 Основываясь на анализе 10 стандартных эталонных материалов (SRM's) NIST, не имелось значительной погрешности между подтвержденными значениями и результатами, полученными в данном межлабораторном исследовании для какого-либо вида образца.

¹⁾ Вспомогательные данные хранятся в главном офисе ASTM и могут быть получены по отчету об исследовании RR: D02-1635.

Приложение X1 (информационное)

Дополнительные положения по точности

X1.1 Точность по дизельному топливу

В межлабораторных исследованиях анализировались шесть образцов дизельного топлива, которые содержали приблизительно между 20 мг/кг и 5500 мг/кг общего содержания серы:

Номер 5 – Дизельное топливо;

Номер 7 – NIST SRM 2770;

Номер 8 – NIST SRM 2724b;

Номер 15 – Дизельное топливо;

Номер 17 – Дизельное топливо;

Номер 22 – Дизельное топливо В-5, содержащее 5 % биотоплива.

X1.1.1 Сходимость, r

Разница между последовательными результатами испытания, полученными одним и тем же оператором, при использовании одного и того же аппарата в постоянных условиях функционирования на одинаковом испытательном материале, при нормальной и правильной эксплуатации испытательного метода, будет превышать следующие значения только в одном случае из двадцати. Сходимость, r , мг/кг, рассчитывается по Формуле (X1.1) для шести образцов дизельного топлива. См. Таблицу X1.1 касательно рассчитанных значений.

$$r = 1,6658 \times X^{0,3300}, \quad (X1.1)$$

$$r = \frac{1,6658 \times (Y \times 10000)^{0,3300}}{10000}, \quad (X1.2)$$

где: X – концентрация серы в мг/кг общего содержания серы;

Y – концентрация серы в массовых % общего содержания серы.

X1.1.2 Воспроизводимость, R

Разница между двумя, отдельными и независимыми результатами, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на одинаковом испытательном материале, при нормальной и правильной эксплуатации метода испытаний, будет превышать следующие значения только в одном случае из двадцати. Воспроизводимость, R , мг/кг, рассчитывается по Формуле (X1.3) для всех материалов, охватывая полную область применения настоящего стандарта. См. Таблицу X1.1 касательно рассчитанных значений.

$$r = 8,9798 \times X^{0,3300}, \quad (X1.3)$$

$$r = \frac{8,9798 \times (Y \times 10000)^{0,3300}}{10000}, \quad (X1.4)$$

где: X – концентрация серы в мг/кг общего содержания серы;

Y – концентрация серы в массовых % общего содержания серы.

Таблица X1.1 – Значения точности, дизельное топливо

Общее содержание серы, мг/кг	Сходимость, r , мг/кг, значения Формулы (X1.1)	Воспроизводимость, R , мг/кг значения Формулы (X1.3)
25	4,8	26
100	7,6	41
500	13	70
1000	16	88
5500	29	154

Приложение X2 (информационное)

Дополнительные положения по точности относительно бензина

X2.1 Точность по бензину

В межлабораторных исследованиях анализировалось пять образцов бензина, которые содержали приблизительно общего содержания серы между 11 мг/кг и 5500 мг/кг:

Номер 2 – Бензин с 13 % ЕТВЕ;

Номер 3 – Бензин улучшенного состава;

Номер 4 – Бензин с 5 % этанола;

Номер 11 – Бензин;

Номер 20 – Е-85.

X2.1.1 Сходимость, r

Разница между последовательными результатами испытания, полученными одним и тем же оператором, при использовании одного и того же аппарата в постоянных условиях функционирования на одинаковом испытательном материале, при нормальной и правильной эксплуатации испытательного метода, будет превышать следующие значения только в одном случае из двадцати. Сходимость, r , мг/кг, рассчитывается по Формуле (X2.1) для шести образцов дизельного топлива. См. Таблицу X2.1 касательно рассчитанных значений.

$$r = 1,4477 \times X^{0,3661}, \quad (X2.1)$$

$$r = \frac{1,4477 \times (Y \times 10000)^{0,3661}}{10000}, \quad (X2.2)$$

где: X – концентрация серы в мг/кг общего содержания серы;

Y – концентрация серы в массовых % общего содержания серы.

X2.2 Воспроизводимость, R

Разница между двумя, отдельными и независимыми результатами, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на одинаковом испытательном материале, при нормальной и правильной эксплуатации метода испытаний, будет превышать нижеследующие значения только в одном случае из двадцати. Воспроизводимость, R , мг/кг, рассчитывается по Формуле (X2.3) для всех материалов, охватывая полную область применения настоящего стандарта. См. Таблицу X2.1 касательно рассчитанных значений.

$$r = 7,1295 \times X^{0,3661}, \quad (X2.3)$$

$$r = \frac{7,1295 \times (Y \times 10000)^{0,3661}}{10000}, \quad (X2.4)$$

где: X – концентрация серы в мг/кг общего содержания серы;

Y – концентрация серы в массовых % общего содержания серы.

Таблица X2.1 – Значения точности, бензин

Общее содержание серы, мг/кг	Сходимость (r), мг/кг, значения по Формуле (X2.1)	Воспроизводимость (R), мг/кг значения по Формуле (X2.3)
50	6,0	30
100	7,8	38
500	14	69
1000	18	89
5500	34	167

Приложение X3
(информационное)

Обращение с оксигенированными топливами

X3.1 М-85 и М-100 являются топливами, содержащими 85 % и 100 % метанола, соответственно. Е-85 содержит 85 % этанола. Сами по себе они имеют высокое содержание кислорода, а следовательно и поглощение. Они имеют более высокое содержание кислорода и высокое поглощение серой излучения Ка. Такие топлива могут быть проанализированы с помощью настоящего стандарта, при условии, что градуировочные образцы совпадают с матрицей образца. Может наблюдаться потеря чувствительности и точности. Сходимость, воспроизводимость и погрешность, полученные в настоящем стандарте не включают образцы М-85 и М-100.

X3.2 При проведении анализа топлив М-85 или М-100 с градуировкой, определяемой стандартными образцами на основе белого масла, разделяют результаты, полученные в 12.3, по Формулам (X3.1) и (X3.2). Данная корректировка не требуется, если стандартные образцы приготовлены в одной и той же матрице, как и образцы, описанные в 5.2.

$$S_{M85} = S / 0,59, \quad (X3.1)$$

$$S_{M100} = S / 0,55. \quad (X3.2)$$

УДК 006.034**МКС 75.040; 75.080**

Ключевые слова: Анализ, дизельное топливо, бензин, топливо для реактивных двигателей, керосин, нефть, спектрометрия, определение серы, рентгеновские лучи
