
**Нефтепродукты. Определение
содержания серы. Рентгеновская
флуоресцентная спектрометрия с
дисперсией по длине волны**

*Petroleum products — Determination of sulfur content — Wavelength-
dispersive X-ray fluorescence spectrometry*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 14596:2007

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e8825fdd-b0db-4ef5-82c1-b23bbb956d17/iso-14596-2007>

Ответственность за подготовку русской версии несёт GOST R
(Российская Федерация) в соответствии со статьёй 18.1 Устава ISO



Ссылочный номер
ISO 14596:2007(R)

Отказ от ответственности при работе в PDF

Настоящий файл PDF может содержать интегрированные шрифты. В соответствии с условиями лицензирования, принятыми фирмой Adobe, этот файл можно распечатать или смотреть на экране, но его нельзя изменить, пока не будет получена лицензия на интегрированные шрифты и они не будут установлены на компьютере, на котором ведется редактирование. В случае загрузки настоящего файла заинтересованные стороны принимают на себя ответственность за соблюдение лицензионных условий фирмы Adobe. Центральный секретариат ISO не несет никакой ответственности в этом отношении.

Adobe - торговый знак фирмы Adobe Systems Incorporated.

Подробности, относящиеся к программным продуктам, использованные для создания настоящего файла PDF, можно найти в рубрике General Info файла; параметры создания PDF были оптимизированы для печати. Были приняты во внимание все меры предосторожности с тем, чтобы обеспечить пригодность настоящего файла для использования комитетами-членами ISO. В редких случаях возникновения проблемы, связанной со сказанным выше, просьба проинформировать Центральный секретариат по адресу, приведенному ниже.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 14596:2007

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e8825fdd-b0db-4ef5-82c1-b23bbb956d17/iso-14596-2007>



ДОКУМЕНТ ЗАЩИЩЕН АВТОРСКИМ ПРАВОМ

© ISO 2007

Все права сохраняются. Если не указано иное, никакую часть настоящей публикации нельзя копировать или использовать в какой-либо форме или каким-либо электронным или механическим способом, включая фотокопии и микрофильмы, без предварительного письменного согласия ISO, которое должно быть получено после запроса о разрешении, направленного по адресу, приведенному ниже, или в комитет-член ISO в стране запрашивающей стороны.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 734 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Опубликовано в Швейцарии

Содержание

Страница

Предисловие	iv
1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Принцип	2
4 Реактивы и материалы.....	2
5 Аппаратура.....	3
6 Отбор проб.....	3
7 Калибровочные растворы.....	4
8 Калибровка	5
9 Проведение испытания.....	8
10 Расчет	8
11 Обработка результатов.....	8
12 Прецизионность.....	8
13 Протокол испытания.....	10

[ISO 14596:2007](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e8825fdd-b0db-4ef5-82c1-b23bbb956d17/iso-14596-2007)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e8825fdd-b0db-4ef5-82c1-b23bbb956d17/iso-14596-2007>

Предисловие

Международная организация по стандартизации (ISO) является всемирной федерацией, объединяющей национальные органы по стандартизации (комитеты-члены ISO). Работа по разработке международных стандартов, как правило, ведется в технических комитетах ISO. Каждый комитет-член, заинтересованный в разработке темы, ради которой был образован данный технический комитет, имеет право быть представленным в этом комитете. Международные организации, правительственные и неправительственные, поддерживающие связь с ISO, также принимают участие в ее работе. ISO тесно сотрудничает с Международной Электротехнической Комиссией (IEC) по всем вопросам стандартизации в области электротехники.

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

Основное назначение технических комитетов заключается в разработке международных стандартов. Проекты международных стандартов, принятые техническими комитетами, рассылаются комитетам-членам на голосование. Для опубликования международного стандарта требуется собрать не менее 75 % положительных голосов комитетов-членов, принявших участие в голосовании.

Обращается внимание на тот факт, что некоторые элементы настоящего документа могут являться предметом патентных прав. ISO не несет ответственность за идентификацию части или всех подобных патентных прав.

ISO 14596 был разработан Техническим комитетом ISO/TC 28, *Нефтепродукты и смазочные материалы*.

Настоящее второе издание отменяет и заменяет первое издание (ISO 14596:1998), которое прошло технический пересмотр. Оно также включает Техническую поправку ISO 14596:1998/Cor. 1:1999.

Нефтепродукты. Определение содержания серы. Рентгеновская флуоресцентная спектрометрия с дисперсией по длине волны

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Применение данного международного стандарта может включать опасные материалы, операции и оборудование. В цели данного международного стандарта не входит решение всех проблем безопасности, связанных с его использованием. Пользователь данного международного стандарта сам несет ответственность за установление правил соответствующей техники безопасности и охраны здоровья и определение применимости регламентных ограничений до применения стандарта.

1 Область применения

Настоящий международный стандарт устанавливает метод определения содержания серы в жидких нефтепродуктах, присадках к нефтепродуктам, и полутвердых и твердых нефтепродуктах, которые либо разжижают при умеренном нагревании, либо растворяют в органических растворителях (см. 4.1) с пренебрежимо малым или точно известным содержанием серы. Данный метод применим к продуктам или присадкам, имеющим содержание серы в диапазоне от 0,001 % по массе до 2,50 % по массе; более высокое содержание серы можно определять при соответствующем разбавлении. Другие элементы не мешают определению при концентрациях, ожидаемых в материалах, подвергаемых такому анализу.

ПРИМЕЧАНИЕ Применительно к данному международному стандарту термин “% по массе” используется для представления массовой доли материала.

Высокие концентрации фосфора или хлора [обычно выше 3 % по массе] могут стать причиной систематической погрешности в результате, полученном при определении серы, ввиду различной степени поглощения Zr-L α и S-K α . В подобных случаях необходимо осуществить исследования для определения, имеют ли значение такие потенциальные помехи.

Когда присутствует молибден в больших количествах (обычно выше 50 мг/кг до 100 мг/кг), может возрасти фоновое излучение и спектральное перекрытие с сигналом от серы. В таких случаях необходимо проверить соответствующие спектральные области, например, исследовать значимость потенциального источника систематической погрешности.

2 Нормативные ссылки

Нижеследующие документы являются обязательными для применения настоящего стандарта. В отношении датированных ссылок действует только указанное издание. В отношении недатированных ссылок действует последнее издание означенного документа, включая любые поправки к нему.

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

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

3 Принцип

Испытуемый образец и раствор циркония в качестве внутреннего стандарта смешивают в заданном массовом соотношении и в кювете для пробы облучают потоком первичного излучения рентгеновской трубки.

Измеряют скорость счета импульсов от S-K α рентгенофлуоресцентного излучения при длине волны 0,537 3 нм и от Zr-L α 1 при длине волны 0,607 0 нм, возбужденного таким образом, и скорость счета импульсов фоновой радиации при длине волны 0,545 нм и рассчитывают отношение этих результирующих скоростей счета. Содержание серы в испытуемом образце определяют по калибровочной кривой, построенной с помощью калибровочных стандартов.

ПРИМЕЧАНИЕ В настоящем международном стандарте используют обозначение рентгеновской спектральной линии по Сибгану (S-K α); соответствующее обозначение для рентгеновской спектральной линии в системе IUPAC будет S K-L_{2,3}.

4 Реактивы и материалы

4.1 Белое масло (светлое масло на основе парафина, paraffinum perliquidum), высокой степени чистоты, с максимальным содержанием серы 1 мг/кг.

4.2 Соединения серы, с точно известным содержанием серы с точностью до 0,01 % по массе, используемые для приготовления первичных стандартов.

Подойдут соединения, приведенные в 4.2.1 - 4.2.3, номинальное содержание серы в них приведено. Там где чистота этих соединений меньше 99 %, требуются стандартные образцы, или необходимо знать природу всех примесей и их содержание с точностью до 0,01 % по массе.

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

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

4.2.3 Тионафтен (бензотиофен) (TNA), с номинальным содержанием серы 23,890 % по массе.

4.3 Аттестованные стандартные образцы серы.

Необходимо использовать образцы, полученные от местной организации по стандартизации или аккредитованных поставщиков, если таковые имеются.

4.4 Раствор циркония А.

Раствор октата циркония с содержанием циркония в диапазоне от 12 % до 18 % по массе или другое маслорастворимое не содержащее серы соединение циркония, растворенное в белом масле (4.1), чтобы получить массовую долю циркония в диапазоне от 12 % до 18 % по массе.

4.5 Раствор циркония В.

Разбавляют раствор циркония А (4.4) белым маслом (4.1) до получения массовой концентрации циркония приблизительно равной 1 % по массе.

5 Аппаратура

5.1 Рентгенофлуоресцентный спектрометр с дисперсией по длине волны (WDXRF), представляющий собой любой подходящий спектрометр, характеристики которого совпадают с приведенными в таблице 1. Он должен настраиваться в соответствии с инструкциями изготовителя.

Таблица 1 — Общие требования к спектрометру

Компонент	Требования
Анод	Родий, скандий или хром
Напряжение ^a	от 30 кВ до 50 кВ
Ток ^a	от 30 мА до 70 мА
Коллиматор	Coarse
Анализирующий кристалл	германий, пентаэритрит или графит
Оптический контур	Гелий
Окошечко кюветы для образца	Полиэфирная или полипропиленовая пленка, не содержащая серы, толщиной от 2 мкм до 6 мкм
Детектор	Пропорциональный счетчик с высокоамплитудным анализатором
^a Можно использовать системы малой мощности с подтверждением требований по прецизионности, указанных в 8.3 и Разделе 12..	

5.2 Аналитические весы, с точностью взвешивания не менее 0,1 мг.

5.3 Гомогенизатор, не аэрирующий, высокоскоростной сдвигового типа, или **магнитный смеситель с подогревом** или, например, **ультразвуковой смеситель**.

5.4 Колбы, вместимостью 50 мл, узкогорлые, конические, изготовленные из боросиликатного стекла и оснащенные стеклянной притертой пробкой. Используют колбы более высокой вместимости для исходных растворов (7.2).

6 Отбор проб

6.1 Если отсутствуют другие указания, пробы должны отбираться в соответствии с процедурами, представленными в ISO 3170 или ISO 3171.

6.2 Образцы для испытания должны браться от проб после тщательного их перемешивания и деления. Вязкие пробы нагревают до температуры, при которой проба становится жидкой, и гомогенизируют с помощью гомогенизатора (5.3) по мере необходимости.

ПРИМЕЧАНИЕ Применительно к данной процедуре термин “проба” также включает растворы, приготовленные из присадок, полутвердых или твердых нефтепродуктов, которые были предварительно обработаны и/или разбавлены.

7 Калибровочные растворы

7.1 Общие положения

Необходимо использовать аттестованные стандартные образцы (4.3) или первичные стандарты, приготовленные из соединений серы (4.2), растворенных в белом масле (4.1) как основу для приготовления исходных растворов серы нужного диапазона концентраций.

7.2 Приготовление исходных растворов

Взвешивают с точностью до 0,1 мг, требуемое количество соединения серы (4.2) или аттестованного стандартного образца (4.3) для приготовления исходных растворов концентрацией приблизительно 2,50 % по массе и 0,10 % по массе серы, рассчитанной с точностью до 0,001 % по массе и растворяют в белом масле (4.1) при комнатной температуре. Содержимое тщательно перемешивают в гомогенизаторе (5.3).

Соответствующие количества соединений серы (4.2) для добавления к 100 г белого масла (4.1) для приготовления исходных растворов будут следующие:

- DBT (4.2.1): 16,75 г [2,5 % по массе] и 0,5 г [0,1 % по массе]
- DBS (4.2.2): 12,85 г [2,5 % по массе] и 0,45 г [0,1 % по массе]
- TNA (4.2.3): 11,65 г [2,5 % по массе] и 0,40 г [0,1 % по массе]

Рекомендуется для перемешивания компонентов в колбе использовать магнитный смеситель с покрытием из политетрафторэтилена или стекла.

Рассчитывают точное содержание серы, $w_{S,2}$, как процент по массе, до третьего знака после запятой, в каждом отдельном случае по количеству белого масла и соединения серы по Формуле (1):

$$w_{S,2} = \frac{m_C \times w_{S,1}}{m_C + m_O} \quad (1)$$

где

- m_C масса соединения серы, выраженная в граммах;
- $w_{S,1}$ содержание серы в соединении серы, выраженное в процентах по массе;
- m_O масса белого масла, выраженная в граммах.

7.3 Приготовление стандартных растворов

7.3.1 Высокий диапазон [от 0,1 % до 2,5 % по массе]

В колбе вместимостью 50 мл (5.4), взвешивают с точностью до 0,1 мг требуемое количество исходного раствора концентрацией 2,5 % по массе (7.2), чтобы получить приблизительно по 25 г каждого стандартного раствора серы, в которых будет содержаться 2,0 % по массе, 1,5 % по массе, 1,0 % по массе, 0,7 % по массе и 0,4 % по массе. Добавляют белого масла (4.1), чтобы довести массу до примерно 25 г и снова взвешивают с точностью до 0,1 мг. Рассчитывают содержание серы, $w_{S,3}$, стандартного раствора с точностью до 0,001 % по массе по Формуле (2):

$$w_{S,3} = \frac{(m_2 - m_1)w_{S,2}}{m_3 - m_1} \quad (2)$$

где

- m_1 масса колбы, выраженная в граммах;
- m_2 масса колбы плюс исходный раствор, выраженная в граммах;
- m_3 масса колбы плюс исходный раствор плюс белое масло, выраженная в граммах;
- $w_{S,2}$ содержание серы в исходном растворе, выраженное как процент по массе.

7.3.2 Низкий диапазон [от 0,001 0 % до 0,1 % по массе]

Готовят стандартные растворы аналогично описанному в 7.3.1, используя 0,1 % (по массе) исходный раствор (7.2) для получения стандартных растворов концентрацией примерно 0,075 % по массе, 0,05 % по массе, 0,025 % по массе, 0,010 % по массе, 0,005 % по массе и 0,001 % по массе. Рассчитывают содержание серы с точностью до 0,000 1 % по массе по Формуле (2).

7.4 Приготовление калибровочных растворов

7.4.1 Высокий диапазон [от 0,1 % до 2,5 % по массе]

Взвешивают $20,00 \text{ г} \pm 0,01 \text{ г}$ каждого из стандартных растворов (7.3.1) и двух исходных растворов (7.2) в отдельные колбы (5.4), и добавляют $5,00 \text{ г} \pm 0,01 \text{ г}$ раствора циркония А (4.4). Тщательно перемешивают при комнатной температуре (от 18 °С до 28 °С) с помощью гомогенизатора (5.3).

7.4.2 Низкий диапазон [от 0,001 0 % до 0,1 % по массе]

Взвешивают $20,00 \text{ г} \pm 0,01 \text{ г}$ исходного раствора с низким содержанием серы и каждого стандартного раствора (7.3.2) в отдельные колбы (5.4) и добавляют $2,00 \text{ г} \pm 0,01 \text{ г}$ раствора циркония В (4.5). Тщательно перемешивают при комнатной температуре (от 18 °С до 28 °С) с помощью гомогенизатора (5.3).

7.5 Хранение стандартов

Аттестованные стандартные образцы хранят в соответствии с инструкциями аттестующей организации и используют в течение установленного срока годности.

Стандарты, приготовленные из белого масла и соединений серы, хранят в закупоренных сосудах из темного стекла в прохладном темном месте.

ПРИМЕЧАНИЕ Приготовленные стандарты в указанных выше условиях хранения устойчивы не менее 6 месяцев.

8 Калибровка

8.1 Общие положения

После того, как спектрометр подготовлен и проверен (5.1), тщательно продувают оптический контур гелием.

8.2 Калибровочная кривая для высокого диапазона [от 0,1 % до 2,5 % по массе]

Переносят каждый из калибровочных растворов (7.4.1) в кювету для образца в порядке возрастания концентрации серы, помещают кюветы в спектрометр для облучения потоком первичного излучения.

Измеряют скорость счета импульсов, I_S и I_{Zr} , рентгенофлуоресцентного излучения S-K α (0,537 3 нм) и Zr-L α 1 (0,607 0 нм).

Рассчитывают отношение скоростей счета импульсов (без вычетов), R , по формуле (3). Чтобы построить калибровочную кривую, соответствующее отношение скоростей счета импульсов (без вычетов), R , наносят на график против соответствующего содержания серы в калибровочном растворе; затем необходимо рассчитать калибровочную кривую и запомнить, используя линейную модель в соответствии с формулой (4). Расчеты, связанные с регрессией, выполняют либо отдельно, либо с помощью калькулятора в спектрометре.

$$R = \frac{I_S}{I_{Zr}} \quad (3)$$

$$R(x) = a + bx \quad (4)$$

где

- R отношение скоростей счета импульсов (без вычетов) для соответствующего определения;
- I_S скорость счета импульсов рентгенофлуоресцентного излучения S-K α при длине волны 0,537 3 нм;
- I_{Zr} скорость счета импульсов рентгенофлуоресцентного излучения Zr-L α 1 при длине волны 0,607 0 нм;
- x содержание серы в соответствующем калибровочном растворе, выраженное как процент по массе;
- a, b параметры из расчета, связанного с регрессией;
- $R(x)$ отношение скоростей счета импульсов (без вычетов), вычисленная с использованием регрессии для содержания серы, x .

8.3 Калибровочная кривая для низкого диапазона [от 0,001 0 % до 0,1 % по массе]

Поступают как в 8.2, используя калибровочные растворы с низким содержанием серы (7.4.2), и также измеряют фоновую радиацию, I_B , при длине волны 0,545 нм. Поскольку флуоресцентное излучение уменьшается окошком кюветы для образца (см. таблицу 1), необходимо использовать тонкую пленку толщиной примерно 2 мкм (полиэфир) или примерно 4 мкм толщиной (полипропилен) для калибровочных растворов и испытуемых образцов (9.2) с низким содержанием серы. Спектрометр должен быть настроен таким образом, чтобы для линии Zr-L α 1 подсчитывалось не менее 50 000 импульсов за весь период измерения.

Рассчитывают отношение чистых скоростей счета, R_0 , используя Формулу (5). Чтобы построить калибровочную кривую, соответствующее отношение чистых скоростей счета, R_0 , наносят на график против соответствующего содержания серы в калибровочном растворе; затем необходимо рассчитать и сохранить калибровочную кривую, используя линейную модель в соответствии с Формулой (6). Расчеты, связанные с регрессией, выполняют отдельно или с помощью калькулятора в спектрометре.