

---

---

**Нефтепродукты. Определение  
содержания серы в топливе для  
двигателей внутреннего сгорания.  
Метод рентгенофлуоресцентной  
спектрометрии с дисперсией по длине  
волны**

iTeh STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

*Petroleum products — Determination of sulphur content of automotive  
fuels — Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry*

ISO 20884:2011

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/23fa1c49-c239-4450-8f6b-2847c0493034/iso-20884-2011>

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



Ссылочный номер  
ISO 20884:2011(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 20884:2011

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/23fa1c49-c239-4450-8f6b-2847c0493034/iso-20884-2011>



**ДОКУМЕНТ ЗАЩИЩЕН АВТОРСКИМ ПРАВОМ**

© ISO 2011

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 22 749 09 47  
E-mail [copyright@iso.org](mailto:copyright@iso.org)

Web [www.iso.org](http://www.iso.org)

Опубликовано в Швейцарии

## Содержание

Страница

Предисловие .....	iv
1 Область применения .....	1
2 Нормативные ссылки .....	1
3 Сущность методов .....	1
4 Реактивы .....	2
5 Аппаратура.....	2
6 Отбор проб.....	3
7 Калибровочные растворы.....	3
8 Установочные параметры .....	4
9 Калибровка .....	4
10 Проведение анализа .....	6
11 Обработка результатов.....	6
12 Прецизионность.....	6
13 Протокол испытания.....	7
Приложение А (информативное) Помехи и влияние матрицы.....	8
Библиография.....	9

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/23fa1c49-c239-4450-8f6b-2847c0493034/iso-20884-2011>

## Предисловие

Международная организация по стандартизации (ISO) является всемирной федерацией национальных организаций по стандартизации (комитетов-членов ISO). Разработка международных стандартов обычно осуществляется техническими комитетами ISO. Каждый комитет-член, заинтересованный в деятельности, для которой был создан технический комитет, имеет право быть представленным в этом комитете. Международные правительственные и неправительственные организации, имеющие связи с ISO, также принимают участие в работах. ISO работает в тесном сотрудничестве с Международной электротехнической комиссией (IEC) по всем вопросам стандартизации в области электротехники.

Международные стандарты разрабатываются в соответствии с правилами, установленными в Директивах ISO/IEC, Часть 2.

Основная задача технических комитетов состоит в подготовке международных стандартов. Проекты международных стандартов, одобренные техническими комитетами, рассылаются комитетам-членам на голосование. Их опубликование в качестве международных стандартов требует одобрения, по меньшей мере, 75 % комитетов-членов, принимающих участие в голосовании.

Следует иметь в виду, что некоторые элементы данной части ISO 16065 могут быть объектом патентных прав. Организация ISO не должна нести ответственность за идентификацию какого-либо одного или всех патентных прав.

ISO 20884 был подготовлен Техническим комитетом ISO/TC 28, *Нефтепродукты и смазочные материалы*.

Настоящее второе издание отменяет и заменяет первое издание (ISO 20884:2004) после технического пересмотра.

iTeh STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

[ISO 20884:2011](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/23fa1c49-c239-4450-8f6b-2847c0493034/iso-20884-2011)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/23fa1c49-c239-4450-8f6b-2847c0493034/iso-20884-2011>

# Нефтепродукты. Определение содержания серы в топливе для двигателей внутреннего сгорания. Метод рентгенофлуоресцентной спектрометрии с дисперсией по длине волны

**ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ** — Применение настоящего международного стандарта связано с использованием опасных веществ, операций и оборудования. В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности. Пользователь настоящего международного стандарта должен проконсультироваться и установить соответствующие меры техники безопасности и обязательные ограничения до применения настоящего международного стандарта.

## 1 Область применения

Настоящий международный стандарт устанавливает метод рентгенофлуоресцентной спектрометрии с дисперсией по длине волны (WDXRF) для определения содержания серы в жидких гомогенных топливах для двигателей внутреннего сгорания в диапазоне от 5 мг/кг до 500 мг/кг, максимальное содержание кислорода в которых составляет 3,7 % по массе. Ассортимент продукции, подпадающей под данный стандарт включает дизельное топливо с содержанием до примерно 10 % по объему метиловых эфиров жирных кислот (FAME) и автомобильный бензин, содержащий до примерно 10 % по объему этанола.

**ПРИМЕЧАНИЕ 1** Содержание серы выше 500 мг/кг можно определять после разбавления пробы. Однако для разбавленных проб прецизионность не определяли.

Продукция с более высоким содержанием кислорода демонстрирует значительное влияние матрицы, например, FAME, используемые как биодизельное топливо. Хотя FAME можно анализировать, если следовать соответствующим методикам (см. 4.3 и 7.1).

С помощью данного метода можно анализировать другие продукты. Однако показатели прецизионности для продуктов, отличных от вышеупомянутых, в данном международном стандарте не установлены.

**ПРИМЕЧАНИЕ 2** Применительно к данному международному стандарту термины “% по массе” и “% по объему” используются для представления массовой доли и объемной доли материала соответственно.

## 2 Нормативные ссылки

Следующие нормативные документы являются обязательными для применения с настоящим международным стандартом. Для жестких ссылок применяются только указанное по тексту издание. Для плавающих ссылок необходимо использовать самое последнее издание нормативного ссылочного документа (включая любые изменения).

ISO 3170, *Жидкости нефтяные. Отбор проб вручную*

ISO 3171, *Жидкости нефтяные. Автоматический отбор проб из трубопровода*

## 3 Сущность методов

Анализируемую пробу в кювете подвергают воздействию первичного излучения рентгеновской трубки. Измеряют скорость счета импульсов от  $K\text{-}L_{2,3}$  флуоресценции серы, где требуется, скорость счета импульсов фоновой радиации. Содержание серы в пробе определяют по калибровочной кривой, построенной для измеряемого диапазона серы.

**ПРИМЕЧАНИЕ** В настоящем международном стандарте используется обозначение линии рентгеновского спектра по IUPAC: (S K-L<sub>2,3</sub>); соответствующее обозначение рентгеновской линии по Зигбану (Siegbahn) (S-K $\alpha$ ) постепенно выводится из употребления.

## 4 Реактивы

**4.1 Дибутилсульфид**, номинальное содержание серы 21,92 % по массе, или **дибутилдисульфид**, номинальное содержание серы 35,95 % по массе, используемые как калибровочное вещество для серы.

Ввиду высокой летучести вещества следует соблюдать осторожность (см. Приложение А).

**4.2 Белое (на основе парафина) масло** (paraffinum perliquidum), для использования в качестве холостого раствора, высокой степени чистоты, с содержанием серы менее 1 мг/кг. Проверяют холостой раствор перед измерением на спектрометре (5.1). Сигнал для серы не должен быть обнаружен.

**4.3 Метилолеат**, для использования в качестве холостого раствора при анализе FAME, с содержанием серы менее 1 мг/кг. Проверяют холостой раствор перед измерением на спектрометре (5.1). Сигнал для серы не должен быть обнаружен (т.е. интенсивность должна быть ниже интенсивности, эквивалентной содержанию серы 1 мг/кг). Можно также использовать другие кислородосодержащие и не содержащие серы холостые растворы, например, октанол.

## 5 Аппаратура

**5.1 Рентгенофлуоресцентный спектрометр с дисперсией по длине волны**, обеспечивающий измерение скорости счета импульсов от K-L<sub>2,3</sub> флуоресценции серы и фоновой радиации. Ввиду низкой фоновой радиации, производимой приборами, использующими монохроматическое излучение для возбуждения, необязательно измерять фоновую радиацию при использовании приборов такого типа. Минимальные требования к спектрометру приведены в Таблице 1.

Таблица 1 — Требования к спектрометру

Компонент	Полихроматическое возбуждение	Монохроматическое возбуждение
Анод	Родий, скандий или хром	Родий, скандий, хром или титан
Напряжение <sup>a</sup>	Не менее 30 кВ	Не менее 30 кВ
Ток <sup>a</sup>	Не менее 50 мА	Не менее 0,1 мА
Коллиматор или оптика	Грубый коллиматор	Монохроматор
Анализирующий кристалл	Германий, пентаэритрит или графит	Германий, пентаэритрит или графит
Оптический контур <sup>b</sup>	Вакуум или гелий	Вакуум или гелий
Окно кюветы <sup>c</sup>	Полиэфирная пленка, 4 мкм макс.	Полиэфирная пленка, 4 мкм макс.
Детектор	Пропорциональный счетчик с анализатором высоты импульса	Пропорциональный счетчик с одноканальным анализатором
Длины волн	линия K-L <sub>2,3</sub> флуоресценции серы при 0,537 3 нм Фоновая радиация при 0,545 нм	линия K-L <sub>2,3</sub> флуоресценции серы при 0,537 3 нм

<sup>a</sup> Можно использовать менее мощные системы, при условии подтверждения соответствия требованиям прецизионности, установленным в Разделе 12.

<sup>b</sup> В приборах, использующих вакуум, проба непосредственно не подвергается действию вакуума оптического контура, а отделяется вторичным окном.

<sup>c</sup> Полиэфирная пленка предпочтительна, поскольку пробы с высоким содержанием ароматических могут растворить поликарбонатную пленку. Возможно присутствие микропримесей кремния, кальция и серы в некоторых типах пленки. Однако, такими эффектами можно пренебречь, если пробы и стандарты анализируют, используя пленку от одной партии. Важно, чтобы пробы, стандарты и холостые растворы измерялись с пленкой от одной партии, чтобы избежать систематической погрешности. Также для окна кюветы можно использовать другие материалы с аналогичной или более высокой лучепоглощающей способностью, чистотой, и стабильностью.

**5.2 Аналитические весы**, обеспечивающие взвешивание с точностью до 0,1 мг.

## 6 Отбор проб

Если нет иных указаний, пробы должны отбираться в соответствии с ISO 3170 или ISO 3171.

## 7 Калибровочные растворы

### 7.1 Холостой раствор

Используют белое масло (4.2) в качестве холостого раствора.

При анализе FAME используют холостой раствор в соответствии с 4.3, чтобы свести к минимуму потенциальное влияние матрицы.

### 7.2 Исходный раствор

Взвешивают требуемое количество калибровочного вещества (4.1) с точностью до 0,1 мг, и разбавляют холостым раствором (4.2 или 4.3, в зависимости от рассматриваемого случая) при комнатной температуре, так чтобы получить исходный раствор с точно известным содержанием серы (с точностью до 1 мг/кг) приблизительно 1 000 мг/кг.

Ввиду летучести калибровочного вещества, необходимо соблюдать осторожность (см. Приложение А).

### 7.3 Калибровочные растворы

Взвешивают нужное количество исходного раствора (7.2) с точностью до 0,1 мг в склянки и разбавляют холостым раствором (4.2 или 4.3, в зависимости от рассматриваемого случая), так чтобы получить стандартные растворы с содержанием серы, соответствующим значениям, приведенным в Таблицах 2 и 3, перемешиванием при комнатной температуре. Содержание серы в калибровочных растворах указывается в миллиграммах на килограмм, округляется до 0,1 мг/кг.

**Таблица 2 — Калибровочные растворы. Низкий диапазон содержания серы**

Номер	Содержание серы мг/кг
Холостой раствор 0	0,0
2,1	5,0
2,2	10,0
2,3	25,0
2,4	50,0

**Таблица 3 — Калибровочные растворы. Высокий диапазон содержания серы**

Номер	Содержание серы мг/кг
Холостой раствор 0	0,0
3,1	50,0
3,2	100,0
3,3	200,0
3,4	350,0
3,5	500,0

## 7.4 Хранение и стабильность калибровочных растворов

Калибровочные растворы, приготовленные в соответствии с Таблицей 2, имеют ограниченную стабильность и должны использоваться в день приготовления.

Калибровочные растворы, приготовленные в соответствии с Таблицей 3 стабильны в течение не более одной недели, если держать их в прохладном месте (холодильнике).

## 8 Установочные параметры

### 8.1 Параметры измерения

В отношении оптимальных параметров измерения см. Таблицу 1.

### 8.2 Оптимизация

Спектрометр необходимо установить и настроить в соответствии с инструкциями изготовителей, чтобы получить оптимальное соотношение сигнал-шум. Для оптимизации рекомендуется использовать калибровочный раствор с содержанием серы 50 мг/кг.

Период измерения должен быть установлен таким образом, чтобы для раствора с содержанием 50 мг/кг считывалось  $\geq 40\,000$  импульсов. Такой период измерения должно использоваться как для калибровки (см. Раздел 9), так и для измерения (см. Раздел 10).

### 8.3 Проверка рабочих характеристик спектрометра

Перед серией измерений (калибровка и/или измерение), и в любом случае не реже одного раза в день, необходимо, используя инструкции изготовителя, проверить правильное функционирование спектрометра, так чтобы обеспечить оптимальную эффективность и постоянный стандарт максимально возможного качества.

Проверку рабочих характеристик следует осуществлять регулярно, поскольку такие проверки дают ценную информацию о статусе и стабильности спектрометра.

## 9 Калибровка

### 9.1 Общие положения

Обеспечивают оптимальное состояние спектрометра после выполнения всех пунктов Раздела 8 и его оптимальную работу до калибровки (см. 8.3).

Для диапазона содержания серы от 5 мг/кг до 60 мг/кг (низкий диапазон) и для диапазона от 60 мг/кг до 500 мг/кг (высокий диапазон), калибровку необходимо осуществлять по отдельности.

### 9.2 Калибровочные растворы

Переносят калибровочные растворы (7.3) в подходящие кюветы, так чтобы достигался минимальный объем (см. абзац ниже). В зависимости от диапазона концентраций все калибровочные растворы, приготовленные в соответствии с Таблицей 2 или 3, должны измеряться последовательно в порядке *in* повышения концентрации. Скорость счета импульсов,  $I_S$ , испускаемого серой излучения для линии K-L<sub>2,3</sub> при длине волны 0,537 3 нм, и скорость счета импульсов,  $I_B$ , фоновой радиации при 0,545 нм, необходимо измерять последовательно. Для приборов, использующих монохроматическое возбуждение, измерения фоновой радиации не требуется (см. 5.1).



Измерение проб в слишком малом объеме дает низкий результат, или это приводит к заметному влиянию испарения/ концентрирования при измерении летучих проб, тогда как при анализе пробы большого объема окно кюветы прогибается, особенно при измерении проб светлых ароматических продуктов. Необходимо определить минимальный объем следующим образом: начинают с объема 1 мл, измеряют чистую скорость импульсов, добавляют жидкость, снова измеряют скорость счета. Повторяют, пока скорость счета не останется постоянной при увеличении объема жидкости. Строят кривую зависимости результирующей скорости счета от объема и выбирают объем выше той точки, в которой кривая выпрямляется.

### 9.3 Калибровочные кривые

Результирующая скорость счета,  $R_0$ , вычисляется согласно Формуле (1) или (2). Чтобы определить калибровку, результирующую скорость счета,  $R_0$ , наносят на график как функцию соответствующего содержания серы. Пользуются компьютерной программой для спектрометра или крупноформатной таблицей для вычисления регрессии данных для подбора к Уравнению (3).

Вычисление регрессии можно выполнить либо отдельно, либо используя калькулятор спектрометра.

$$R_0 = I_S - I_B \text{ если измеряют фоновую радиацию, либо} \quad (1)$$

$$R_0 = I_S \text{ для монохроматического возбуждения, если фоновую радиацию не измеряют} \quad (2)$$

$$R_0(x) = a + bx + cx^2 \quad (3)$$

где

$R_0$  результирующая скорость счета для соответствующего определения;

$I_S$  скорость счета импульсов флуоресцентного излучения серы для линии K-L<sub>2,3</sub> при 0,537 3 нм;

$I_B$  скорость счета импульсов фонового излучения при 0,545 нм;

$x$  содержание серы в соответствующем калибровочном растворе, выраженное в миллиграммах на килограмм (мг/кг);

$a, b, c$  параметры из вычисления регрессии;

$R_0(x)$  результирующая скорость счета импульсов из расчета регрессии для содержания серы,  $x$ .

ПРИМЕЧАНИЕ Параметр  $c$  может быть равным нулю, если калибровочная кривая принимает вид прямой.

### 9.4 Контроль калибровки

Регулярно проверяют не менее двух точек на каждой калибровочной кривой, но не реже одного раза в 6 месяцев. Настоятельно рекомендуется использовать образцы для контроля качества с известным содержанием серы для таких проверок. Проверку выполняют сразу же при использовании пленки новой партии для окон кювет. Если результат проверки отличается от данных кривой, выполняют новую калибровку (строят новую кривую). Контрольные пределы устанавливают по лабораторным картам статистического контроля, но начальные значения следует установить до наработки опыта. Пределы повторяемости данного международного стандарта, или 0,7 –кратная воспроизводимость, являются подходящими стартовыми точками. В случае подозрения в изменении статуса оборудования (например, дрейфа), требуется повторная калибровка.

## 10 Проведение анализа

**ВНИМАНИЕ!** — Некоторые пробы, такие как пробы из потока продукта нефтеперегонки могут содержать мелкодисперсный сульфид железа, который может попасть на окно кюветы, приводя к ошибочно высоким результатам. В таких случаях рекомендуется фильтровать пробы через мембранный фильтр 0,2 мкм перед анализом.

### 10.1 Пробы с содержанием серы от 5 мг/кг до 60 мг/кг

Наливают в кювету достаточное количество анализируемой пробы, так чтобы получить минимальный объем, определенный в 9.2. Подвергают пробу воздействию потока излучения рентгеновской трубки. Измеряют последовательно скорость счета импульсов,  $I_S$ , флуоресцентного излучения серы для линии K-L<sub>2,3</sub> при 0,537 3 нм и,  $I_B$ , скорость счета импульсов фонового излучения при 0,545 нм. Для приборов, использующих монохроматическое возбуждение, измерять фоновое излучение не требуется (см. 5.1).

Рассчитывают скорость счета импульсов,  $R_0$ , по Формулам (1) или (2). Считывают содержание серы, в миллиграммах на килограмм по калибровочной кривой (см. 9.3) для диапазона измерения от 5 мг/кг до 60 мг/кг серы. Если содержание серы выше 60 мг/кг, необходимо взять новую пробу в новой кювете и измерить, используя калибровочную кривую высокого диапазона от 60 мг/кг до 500 мг/кг.

### 10.2 Пробы с содержанием серы от 60 мг/кг до 500 мг/кг

Наливают в кювету достаточное количество анализируемой пробы, так чтобы получить минимальный объем, определенный в 9.2. Подвергают пробу воздействию потока излучения рентгеновской трубки. Измеряют последовательно скорость счета импульсов,  $I_S$ , флуоресцентного излучения серы для линии K-L<sub>2,3</sub> при 0,537 3 нм и,  $I_B$ , скорость счета импульсов фонового излучения при 0,545 нм. Для приборов, использующих монохроматическое возбуждение, измерять фоновое излучение не требуется (см. 5.1).

Рассчитывают скорость счета импульсов,  $R_0$ , по Формулам (1) или (2). Считывают содержание серы, в миллиграммах на килограмм по калибровочной кривой (см. 9.3) для диапазона измерения от 60 мг/кг до 500 мг/кг серы. Если содержание серы выше 500 мг/кг, пробу необходимо измерять с помощью другого подходящего метода (ISO 14596<sup>[2]</sup>).

**ПРИМЕЧАНИЕ** Содержание серы выше 500 мг/кг можно определить после разбавления пробы. Однако для разбавленных проб показатели прецизионности не определяли.

## 11 Обработка результатов

Сообщают содержание серы с точностью до 0,1 мг/кг в диапазоне от 5 мг/кг до 99 мг/кг, и с точностью до 1 мг/кг в диапазоне от 100 мг/кг до 500 мг/кг.

## 12 Прецизионность

### 12.1 Общие положения

Прецизионность, определенная в ходе статистического анализа согласно ISO 4259<sup>[1]</sup>, дается в 12.2 и 12.3. Прецизионность для приборов с монохроматическим возбуждением (5.1) действительна только для содержания серы от 5 мг/кг до 60 мг/кг.

### 12.2 Повторяемость, $r$

Расхождение между двумя результатами испытания, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянно действующих условиях испытания на идентичном исследуемом материале, в течение длительного срока, при нормальном и правильном выполнении метода испытания, превышает значения, указанные в Таблице 4 только в одном случае из 20.