

**Изменение № 1 ГОСТ Р 52660—2006 (ЕН ИСО 20884:2004) Топлива автомобильные. Метод определения содержания серы рентгенофлуоресцентной спектрометрией с дисперсией по длине волны
Утверждено и введено в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 25.03.2015 № 162-ст**

Дата введения — 2015—07—01

Титульный лист, предисловие, текст стандарта. Заменить обозначение: «ЕН ИСО 20884:2004» на «ИСО 20884:2011».

Предисловие. Пункт 4. Первый абзац. Заменить слово: «европейскому» на «международному»; второй и четвертый абзацы. Заменить слово: «европейского» на «международного».

Содержание. Приложение Б. Заменить слово: «европейского» на «международного».

По всему тексту стандарта заменить обозначения: «МЭЖК» на «FAME», «S-К α » на «S K-L_{2,3}».

Раздел 1 изложить в новой редакции:

«1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на жидкие гомогенные автомобильные топлива, содержание кислорода в которых не более 3,7 % масс., включая дизельные топлива с содержанием метиловых эфиров жирных кислот (FAME) не более 10 % об. и автомобильные бензины с содержанием этанола не более 10 % об., и устанавливает метод определения содержания серы в диапазоне от 5 до 500 мг/кг рентгенофлуоресцентной спектрометрией с дисперсией по длине волны (WDXRF).

П р и м е ч а н и е 1— Содержание серы более 500 мг/кг можно определить после разбавления образца, однако для разбавленных образцов прецизионность не установлена.

Продукты с более высоким содержанием кислорода, например такие, как FAME, используемые как биодизельное топливо, проявляют значительные матричные эффекты. Настоящий стандарт может быть применен для анализа FAME при соблюдении условий, изложенных в 4.3 и 7.1.

Настоящий метод применим к другим продуктам, однако прецизионность для них не установлена.

Применение настоящего стандарта может быть связано с использованием опасных материалов, процедур и оборудования. В настоящем стандарте не предусмотрено рассмотрение всех проблем безопасности, связанных с его применением. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за установление соответствующих мер по технике безопасности и охране здоровья, а также определяет возможности применения законодательных ограничений перед его применением.

П р и м е ч а н и е 2— В настоящем стандарте для массовой доли используется обозначение «% масс.», а для объемной доли соответственно — «% об.».

Раздел 2. Заменить ссылку: «ГОСТ 2517—85» на «ГОСТ 2517—2012».

Раздел 3 изложить в новой редакции:

«3 Сущность метода

Испытуемый образец, помещенный в кювету, облучают потоком первичного излучения рентгеновской трубки. Измеряют скорость счета импульсов от S K-L_{2,3} рентгенофлуоресцентного излучения и, при необходимости, скорость счета импульсов фонового излучения. Содержание серы определяют по калибровочной кривой, построенной для измеряемого диапазона серы.

П р и м е ч а н и е— В настоящем стандарте используют обозначение рентгеновской спектральной линии по IUPAC — S K-L_{2,3}, соответствующее обозначение для рентгеновской спектральной линии по Сигбану (S-К α) не используется».

Пункт 5.1 изложить в новой редакции:

«5.1 Спектрометр рентгенофлуоресцентный с дисперсией по длине волны, способный измерять скорости счета S K-L_{2,3}, рентгенофлуоресцентного излучения и фонового излучения. При использовании приборов, в которых для возбуждения применяют монохроматическое излучение, не обязательно измерять фоновое излучение в связи с его очень низким уровнем. В таблице 1 представлен минимальный объем требований к прибору.

Таблица 1— Требования к спектрометру

Компонент спектрометра	Спектрометр	
	с полихроматическим возбуждением	с монохроматическим возбуждением
Анод	Родий, скандий или хром	Родий, скандий, хром или титан
Напряжение ^{a)} , кВ, не менее	30	30
Ток ^{a)} , мА, не менее	50	0,1
Коллиматор или оптический датчик	Крупнодисперсный коллиматор	Монохроматор
Анализирующий кристалл	Германий, пентаэритрит или графит	Германий, пентаэритрит или графит
Оптический путь ^{b)}	Вакуум или гелий	Вакуум или гелий
Окошко кюветы для образца ^{c)}	Полиэфирная пленка толщиной не более 4 мкм	Полиэфирная пленка толщиной не более 4 мкм
Детектор	Пропорциональный счетчик с амплитудным анализатором S K-L _{2,3} при 0,5373 нм	Пропорциональный счетчик с одноканальным анализатором S K-L _{2,3} при 0,5373 нм
Длины волн	Фоновое излучение при 0,545 нм	

^{a)} Могут быть использованы системы меньшей мощности при условии соответствия требованиям прецизииности, приведенным в разделе 12.

^{b)} В приборах, использующих вакуум, образец не подвергается непосредственно воздействию вакуума оптического пути, он отделен вторичным окошком.

^{c)} Предпочтительно использовать полиэфирную пленку, т. к. образцы с очень высоким содержанием ароматических веществ могут растворить поликарбонатную пленку. В некоторых видах пленки возможно присутствие следовых количеств кремния, кальция и серы. Эти эффекты должны быть исключены при испытаниях образцов и стандартов с использованием пленки из одной партии. Следует испытывать образцы, стандарты и холостые пробы с использованием пленки из одной партии, чтобы избежать смещения результатов. Можно использовать другие материалы окошка с поглощающей способностью, чистотой и стабильностью не ниже чем для полиэфирной пленки.

Пункт 7.2. Второй абзац. Заменить слова: «с точностью 0,1 мг» на «с точностью до 0,1 мг».

Пункт 7.3. Первый абзац. Заменить слова: «с точностью 0,1 мг в колбе» на «с точностью до 0,1 мг в бутылках»;

примечание исключить.

Пункты 9.1—9.4 изложить в новой редакции:

«9.1 Перед калибровкой необходимо убедиться, что рабочие характеристики спектрометра после проведения подготовки по разделу 8 оптимальны.

Для диапазонов содержания серы от 5 до 60 мг/кг и от 60 до 500 мг/кг проводят отдельные калибровки.

9.2 Переносят калибровочные растворы (см. 7.3) в соответствующие кюветы до минимального уровня. В зависимости от диапазона содержания серы все калибровочные растворы, приготовленные в соответствии с таблицами 2 и 3, должны быть испытаны последовательно по возрастанию содержания серы. Последовательно измеряют скорость счета импульсов I_s для рентгенофлуоресцентного излучения S K-L_{2,3} при длине волны 0,5373 нм и скорости счетов импульсов I_b для фонового излучения при длине волны 0,545 нм. При использовании приборов, в которых для возбуждения применяют монохроматическое излучение, фоновое излучение не измеряют (см. 5.1).

Слишком малый объем низкокипящего образца при испытании может дать заниженные результаты, обусловленные испарением легколетучих компонентов (изменение содержания), большой объем образца может привести к деформации окошка кюветы, особенно при испытании образцов легких ароматических соединений. Определяют минимальный объем образца следующим образом. Измеряют общую скорость счета импульсов, начиная с объема образца 1 мл, добавляют жидкость, снова измеряют скорость счета импульсов. Повторяют данную процедуру до получения постоянной скорости счета импульсов для больших объемов жидкости. Строят график зависимости общей скорости счета импульсов от объема жидкости и выбирают больший объем, чем в точке, в которой кривая становится горизонтальной.

9.3 Общую скорость счета импульсов S K-L_{2,3} рентгенофлуоресцентного излучения при длине волны 0,5373 нм R_0 вычисляют по формуле (1) при измерении фонового излучения или формуле (2) для приборов с монохроматическим возбуждением без измерения фонового излучения. Строят калибровочные гра-

фики зависимости общей скорости счета R_0 от соответствующего содержания серы. Используют программное обеспечение спектрометра или программу обработки электронных таблиц для регрессионного анализа данных по формуле (3):

$$R_0 = I_S - I_B; \quad (1)$$

$$R_0 = I_S; \quad (2)$$

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

где I_S — скорость счета импульсов S $K-L_{2,3}$ рентгенофлуоресцентного излучения при длине волны 0,5373 нм;

I_B — скорость счета импульсов фонового излучения при длине волны 0,545 нм;

$R_0(x)$ — общая скорость счета импульсов, полученная при регрессионном анализе, для содержания серы x в калибровочном растворе;

x — содержание серы в калибровочном растворе, мг/кг;

a, b, c — параметры уравнения регрессии.

Причина — Параметр c может быть равен нулю, когда калибровочная кривая является линейной.

9.4 Периодически, но не реже одного раза в шесть месяцев, проверяют не менее двух точек на каждой калибровочной кривой. Для этого используют образцы контроля качества с известным содержанием серы. Обязательную проверку проводят, если для окошка кюветы используют пленку новой партии. Если результаты проверки отличаются от данных калибровочной кривой, калибровку проводят заново. Контрольные пределы устанавливают по лабораторным статистическим контрольным картам, но начальные значения должны быть установлены заранее. Приемлемыми являются предел повторяемости или 0,7 предела воспроизводимости по настоящему стандарту. При изменении состояния оборудования (например дрейф) проводят повторную калибровку».

Пункты 10.1 и 10.2 изложить в новой редакции:

«10.1 Испытания образцов с содержанием серы от 5 до 60 мг/кг

Помещают достаточное количество испытуемого образца в кювету в соответствии с 9.2. Подвергают образец воздействию рентгеновского излучения.

Последовательно измеряют скорость счета импульсов I_S S $K-L_{2,3}$ рентгенофлуоресцентного излучения при длине волны 0,5373 нм и скорость счета импульсов I_B фонового излучения при длине волны 0,545 нм. При использовании приборов, в которых для возбуждения применяют монохроматическое излучение, фоновое излучение не измеряют (см. 5.1).

Вычисляют общую скорость счета импульсов R_0 по формулам (1) или (2). Определяют содержание серы, мг/кг, по калибровочной кривой для диапазона от 5 до 60 мг/кг (см. 9.3). Если содержание серы более 60 мг/кг, испытывают новый образец в новой кювете и используют калибровочную кривую для измеряемого диапазона от 60 до 500 мг/кг.

Некоторые образцы, например выходящие потоки с технологической установки, могут содержать мелкодисперсные частицы сульфида железа, которые при попадании на окошко камеры дадут ошибочно высокие результаты. В таких случаях перед испытанием рекомендуется профильтировать образец через мембранный фильтр с размером пор 0,2 мкм.

10.2 Испытания образцов с содержанием серы от 60 до 500 мг/кг

Помещают достаточное количество испытуемого образца в кювету в соответствии с 9.2. Подвергают образец воздействию рентгеновского излучения. Последовательно измеряют скорость счета импульсов I_S S $K-L_{2,3}$ рентгенофлуоресцентного излучения при длине волны 0,5373 нм и скорость счета импульсов I_B фонового излучения при длине волны 0,545 нм. При использовании приборов, в которых для возбуждения применяют монохроматическое излучение, фоновое излучение не измеряют (см. 5.1).

Вычисляют общую скорость счета импульсов R_0 по формулам (1) или (2). Определяют содержание серы, мг/кг, по калибровочной кривой для диапазона от 60 до 500 мг/кг (см. 9.3). При содержании серы более 500 мг/кг используют другой подходящий метод (например, по стандарту [3]).

Причина — Содержание серы более 500 мг/кг можно определить после разбавления образца. Для разбавленных образцов прецизионность не установлена».

Раздел 11 изложить в новой редакции:

«11 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать:

- обозначение настоящего стандарта;
- тип испытуемого продукта и его идентификацию;
- результат испытаний;
- любое отклонение от процедуры настоящего стандарта;
- дату проведения испытаний.

Записывают содержание серы в образце с точностью до 0,1 мг/кг для диапазона от 5 до 99 мг/кг и с точностью до 1 мг/кг для диапазона от 100 до 500 мг/кг».

Пункт 12.1 дополнить абзацем:

«Прецизионность для приборов, в которых для возбуждения применяют монохроматическое излучение (5.1), действительна только при содержании серы в диапазоне от 5 до 60 мг/кг».

Пункт 12.3. Исключить примечание.

Приложение А. Пункт А.7 изложить в новой редакции:

«А.7 Не следует повторно применять ранее использованные кюветы для образцов, т. к. при этом можно получить завышенные результаты содержания серы. Слишком длительное время измерения также может оказать аналогичное влияние на результат измерения».

(ИУС № 7 2015 г.)