МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

**ГОСТ
32462—
2013**

НЕФТЕПРОДУКТЫ ЖИДКИЕ

Потенциометрический метод определения меркаптановой серы

Издание официальное



Москва
Стандартинформ
2018

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены в ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Научно-производственным республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС) на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Государственным комитетом по стандартизации Республики Беларусь

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 5 ноября 2013 г. № 61-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Институт стандартизации Молдовы
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 31 октября 2018 г. № 889-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 32462—2013 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2019 г.

5 Настоящий стандарт идентичен стандарту ASTM D3227—04a (2010) «Стандартный метод определения тиолмеркаптановой серы в бензине, керосине, авиационном турбинном и дистиллятном топливах (потенциометрический метод)» [«Standard test method for (thiol mercaptan) sulfur in gasoline, kerosine, aviation turbine and distillate fuels (potentiometric method)», IDT].

Стандарт разработан Техническим комитетом по стандартизации ASTM D02 «Нефтепродукты и смазочные материалы», ответственность за него несет Подкомитет D02.03 «Элементный анализ».

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного стандарта ASTM для приведения в соответствие с ГОСТ 1.5 (подраздел 3.6).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных стандартов ASTM соответствующие им межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, оформление, 2018

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Сущность метода 2
4 Назначение и применение метода 2
5 Аппаратура 2
6 Реактивы и материалы 2
7 Отбор проб 4
8 Подготовка аппаратуры 4
9 Проведение испытания 5
10 Расчет 6
11 Обработка результатов 6
12 Обеспечение качества (QA)/контроль качества (QC) 8
13 Протокол испытаний 8
14 Прецизионность и смещение метода 8
Приложения (рекомендуемые) 10
X.1 Альтернативный метод удаления сероводорода 10
X.2 Основные положения контроля качества результатов испытаний для методов испытаний комитета D 02 11
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных стандартов ASTM межгосударственным стандартам 12

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

НЕФТЕПРОДУКТЫ ЖИДКИЕ

Потенциометрический метод определения меркаптановой серы

Liquid petroleum products. Potentiometric method for determination of mercaptan sulfur

Дата введения — 2019—01—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает метод определения массовой доли меркаптановой серы от 0,0003 % до 0,01 % в бензинах, керосинах, авиационных турбинных и дистиллятных топливах. Органические соединения серы, например сульфиды, дисульфиды, тиофен, а также элементарная сера с массовой долей до 0,0005 % не влияют на определение. Сероводород будет мешать определению, если он не удален, как указано в 9.2.

1.2 Значения, выраженные в единицах СИ, следует считать стандартными. Значения в скобках являются справочными.

1.3 Настоящий стандарт не рассматривает всех проблем безопасности, связанных с его применением, если они существуют. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за обеспечение техники безопасности, охрану здоровья человека и определение границ применимости стандарта до начала его применения. Специальные предупреждения приведены в разделах 6, 8, 9 и приложении X.I.

2 Нормативные ссылки[1)]

ASTM D1193 Specification for Reagent Water (Вода. Технические условия)

ASTM D1250 Guide for Use of the Petroleum Measurement Tables (Руководство по применению таблиц измерения параметров нефти и нефтепродуктов)

ASTM D1298 Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method (Метод определения плотности, относительной плотности (удельного веса) или плотности в градусах API сырой нефти и жидких нефтепродуктов ареометром)

ASTM D4052 Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter (Метод определения плотности и относительной плотности жидкостей с помощью цифрового плотномера)

ASTM D4057 Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products (Руководство по отбору проб нефти и нефтепродуктов вручную)

ASTM D4177 Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products (Руководство по автоматическому отбору проб нефти и нефтепродуктов)

ASTM D6299 Practice for Applying Statistical Quality Assurance and Control Charting Techniques to Evaluate Analytical Measurement System Performance (Руководство по применению методов статистического контроля качества для оценки функционирования аналитических измерительных систем)

[1)] Информацию о ссылочных стандартах можно найти на веб-сайте ASTM www.astm.org или получить в службе работы с потребителями по адресу: gost.e-ecolog.ru ормацию о Ежегоднике стандартов ASTM можно найти на страницах Document Summary на веб-сайте.

3 Сущность метода

3.1 Пробу, не содержащую сероводород, растворяют в спиртовом растворе ацетата натрия и титруют потенциометрическим методом раствором нитрата серебра, используя в качестве индикатора потенциал между стеклянным электродом сравнения и индикаторным электродом серебро/сульфид серебра. В этих условиях меркаптановая сера выпадает в осадок в виде меркаптида серебра и конечная точка титрования определяется по резкому изменению потенциала электрода.

4 Назначение и применение метода

Меркаптановая сера имеет неприятный запах, оказывает вредное влияние на эластомеры топливной системы и вызывает коррозию деталей топливной системы.

5 Аппаратура

5.1 Наряду с указанной в 5.2—5.5 аппаратурой можно применять любую автоматическую систему титрования, которая при использовании пары электродов, указанных в 5.3, способна обеспечить выполнение титрования, описанного в разделе 9, и выбор конечной точки, установленной в 11.1, с такой же прецизионностью, как указано в разделе 14, или более высокой.

5.2 Измерительный прибор — электронный вольтметр с силой тока на входе не менее 9×10^{-12} А и чувствительностью ±2 мВ в диапазоне ±1 В. Измерительный прибор должен быть электростатически защищен и заземлен[1)].

5.3 Система электродов, состоящая из сравнительного и индикаторного электродов. Электрод сравнения должен быть прочным стеклянным электродом карандашного типа с защитным заземленным свинцовым экраном. Индикаторный электрод должен быть изготовлен из серебряной проволоки диаметром 2 мм (0,08 дюйма) или более, вмонтированный в изолированное поддерживающее устройство. Можно также применять серебряные палочные электроды.

5.4 Бюретка вместимостью 10 мл, с ценой деления 0,05 мл, с носиком, находящимся приблизительно на 120 мм (5 дюймов) ниже запорного крана.

5.5 Стенд для титрования, предпочтительно вмонтированный в корпус как неотъемлемая часть измерительного прибора и снабженный держателями для электродов и электрической мешалки; все с заземлением. При включении и выключении мотора мешалки не должно быть заметного и долговременного изменения в показаниях измерительного прибора.

6 Реактивы и материалы

6.1 Чистота реактивов

Во всех испытаниях следует использовать химически чистые реактивы. Если не указано иное, подразумевается, что все реактивы должны соответствовать требованиям технических условий Комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества, где данные технические условия имеются в наличии[2)]. Можно использовать реактивы другой степени чистоты, если предварительно установлено, что степень чистоты данных реактивов достаточно высокая и при их использовании не уменьшается точность определения.

6.1.1 Вместо растворов, приготовленных в лаборатории, можно использовать имеющиеся в продаже растворы требуемой концентрации.

6.1.2 Могут быть приготовлены альтернативные растворители и растворы, концентрация которых эквивалентна требуемой.

6.2 Вода, соответствующая требованиям для типа I, по ASTM D1193.

6.3 Сульфат кадмия — кислый раствор концентрации 150 г/л.

---

1) Пригоден любой прибор, дающий равную или лучшую прецизионность.

2) «Химические реактивы, технические условия Комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества» (Washington, DC). Рекомендации по испытанию реактивов, не указанных Американским химическим обществом, см. в следующих изданиях: «Стандартные образцы AnalaR для лабораторий, химические реактивы» (BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K.); «Фармакопея США и Национальный фармакологический справочник» (Конвенция по фармакопее США, Inc. (USPC), Rockville, MD).

Растворяют 150 г сульфата кадмия ($3CdSO_4 \cdot 8H_2O$) в воде. **(Предупреждение — Ядовит. Возможен смертельный исход при проглатывании и вдыхании. Известный канцероген (проверен на животных).)** Добавляют 10 мл разбавленной серной кислоты (H_2SO_4) **(Предупреждение — Ядовита. Вызывает сильные ожоги. Вредна или смертельно опасна при проглатывании или вдыхании.)** и доводят объем раствора до 1 л водой.

6.4 Йодид калия (KJ) — стандартный раствор концентрации приблизительно 0,1 моль/л.

Растворяют 17 г йодида калия, взвешенного с точностью до 0,01 г, в 100 мл воды в мерной колбе вместимостью 1 л и доводят объем раствора до 1 л. Затем точно рассчитывают молярность.

6.5 Пропанол-2.

(Предупреждение — Огнеопасен, легко воспламеняется.) Если пропанол-2 не ингибировать, то в нем могут образовываться пероксиды под воздействием воздуха при хранении в контейнере. Когда это произойдет и пропанол-2 испарится досуха, может произойти взрыв. Если есть подозрение на образование пероксидов, они могут быть удалены при пропускании пропанола-2 через колонку с активированной окисью алюминия.

6.6 Нитрат серебра ($AgNO_3$) — стандартный спиртовой раствор концентрации 0,1 моль/л.

Растворяют 17 г нитрата серебра в 100 мл воды в мерной колбе вместимостью 1 л и доводят объем раствора до метки пропанолом-2 (99 %) (см. примечание 1). Раствор хранят в темной бутылке и проверяют титр достаточно часто, чтобы зафиксировать изменение молярности на 0,0005 единиц или больше.

Примечание 1 — Для удаления пероксидов, которые могут образоваться при хранении, пропанол-2 пропускают через колонку с активированной окисью алюминия. Присутствие неудаленных пероксидов приводит к заниженным результатам. Эту процедуру не выполняют, если спирт протестирован и установлено отсутствие пероксидов.

6.6.1 Стандартизация раствора (установка титра)

Для установки титра добавляют 6 капель концентрированной азотной кислоты (относительная плотность 1,42) к 100 мл воды в стакан соответствующей вместимости, например 200, 250 или 300 мл. **(Предупреждение — Концентрированная азотная кислота ядовита. Вызывает сильнейшие ожоги. Вредна или смертельно опасна при глотании и вдыхании.)**

Окислы азота удаляют кипячением в течение 5 мин и охлаждают раствор до температуры окружающей среды. Пипеткой в стакан добавляют 5 мл раствора KJ концентрации 0,1 моль/л и титруют раствором нитрата серебра, выбирая конечную точку на изгибе кривой титрования.

6.7 **Нитрат серебра** — стандартный спиртовой раствор концентрации 0,01 моль/л.

Готовят ежедневно разбавлением стандартного спиртового раствора нитрата серебра концентрацией 0,1 моль/л. Пипеткой отбирают 100 мл стандартного раствора концентрацией 0,1 моль/л, помещают в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят объем раствора до метки пропанолом-2. Затем точно рассчитывают молярность.

6.8 **Раствор сульфида натрия** концентрации 10 г/л.

Растворяют 10 г сульфида натрия (Na_2S) и доводят объем раствора до 1 л водой. При необходимости приготавливают свежий раствор.

6.9 Разбавленная серная кислота

Осторожно разбавляют один объем серной кислоты (относительная плотность 1,84) в пяти объемах воды. **(Предупреждение — Добавление серной кислоты приводит к разогреву, поэтому следует хорошо перемешивать раствор. Если вода начинает закипать, то перед добавлением большого количества серной кислоты раствор следует охладить.)** Следует отметить, что требуются ограниченные объемы для смешивания: для 1 л раствора сульфата кадмия необходимо иметь только 10 мл разбавленной серной кислоты.

6.10 Растворитель для титрования

Меркаптаны с низкой молекулярной массой, обычно содержащиеся в бензине, не обнаруживаются в растворе для титрирования при использовании кислого растворителя. Для определения меркаптанов с более высокой молекулярной массой, обычно присутствующих в керосинах, авиационных турбинных топливах и дистиллятных топливах, применяют кислый растворитель для титрования для достижения более быстрого равновесия между последовательными добавками титранта.

6.10.1 Щелочной растворитель для титрования

Растворяют 2,7 г ацетата натрия трехводного ($NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$) или 1,6 г безводного ацетата натрия ($NaC_2H_3O_2$) в 25 мл воды, не содержащей растворенный кислород, и вливают в 975 мл пропанола-2 (99 %) (примечание 1).

При необходимости ежедневно перед применением раствора удаляют из него растворенный кислород, быстро пропуская азот через раствор в течение 10 мин. Раствор хранят в условиях, защищенных от воздуха и света.

Чтобы максимально уменьшить растворение кислорода при хранении, перед герметизацией сосуда над поверхностью растворителя создают среду азота.

6.10.2 Кислый растворитель для титрования

Растворяют 2,7 г ацетата натрия трехводного ($NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$) или 1,6 г безводного ацетата натрия ($NaC_2H_3O_2$) в 20 мл воды, не содержащей кислорода, вливают в 975 мл пропанола-2 (99 %) (примечание 1) и добавляют 4,6 мл ледяной уксусной кислоты.

При необходимости ежедневно перед применением раствора удаляют из него растворенный кислород, быстро пропуская азот через раствор в течение 10 мин. Раствор хранят в условиях, защищенных от воздуха и света. Чтобы максимально уменьшить растворение кислорода в растворителе при хранении, перед герметизацией сосуда над поверхностью растворителя создают среду азота.

6.11 **Полировочная бумага или ткань**, средний размер частиц абразива которых составляет 6—20 мкм.

7 Отбор проб

7.1 Пробы отбирают в соответствии с ASTM D4057 или ASTM D4177.

7.2 Метилмеркаптан (метантиол) кипит при 6,2 °С и может присутствовать в неэтилированном бензине. Если присутствие меркаптана известно или предполагается, пробы для испытания следует хранить при температуре ниже 4 °С, чтобы предотвратить потерю меркаптана из таких проб.

8 Подготовка аппаратуры

8.1 Стеклянный электрод

После каждого ручного титрования или серии титрований в случае применения автоматических систем титрования электрод протирают мягкой чистой тканью и ополаскивают водой. Периодически (не реже одного раза в неделю) очищают электрод, помешивая им в течение не более 10 с холодный раствор хромовой кислоты. **(Предупреждение — Раствор хромовой кислоты вызывает сильные ожоги, является канцерогеном и сильным окислителем (контакт с другим материалом может вызвать возгорание), гигроскопичен. В равной степени может быть использован в течение не более 10 с очищающий раствор, не содержащий соединений хрома.)** При хранении электрода между титрованиями нижняя половина его должна быть погружена в воду.

8.2 Электрод из серебра/сульфида серебра

Ежедневно перед использованием для испытаний или перед проведением анализа образцов для контроля качества (QC) (раздел 12) электрод покрывают свежим сульфидом серебра следующим методом:

8.2.1 Электрод шлифуют полировочной бумагой или тканью до появления чистой серебряной поверхности.

8.2.2 Электрод устанавливают в рабочее положение и погружают в 100 мл растворителя для титрования, содержащего 8 мл раствора сульфида натрия (Na_2S).

8.2.3 Из бюретки при перемешивании в течение 10—15 мин добавляют 10 мл раствора нитрата серебра ($AgNO_3$) концентрации 0,1 моль/л.

8.2.4 Вынимают электрод из раствора, промывают водой и протирают мягкой чистой тканью.

8.2.5 В промежутках между титрованиями (как при ручном, так и при автоматическом) электроды опускают не менее чем на 5 мин в 100 мл растворителя для титрования, содержащего 0,5 мл раствора нитрата серебра концентрации 0,1 моль/л.

9 Проведение испытания

9.1 Определение плотности

Если количество пробы измеряют по объему, то плотность определяют методами, приведенными в ASTM D1298 или ASTM D4052, при температуре отбора пробы или при стандартной температуре с последующим пересчетом с помощью таблиц измерения параметров нефти и нефтепродуктов (ASTM D1250) к температуре отбора пробы.

9.2 Удаление сероводорода

Пробу испытывают качественно на присутствие сероводорода (H_2S), смешивая 5 мл пробы с 5 мл кислого раствора сульфата кадмия ($CdSO_4$). Если осадок не появляется, проводят анализ пробы в соответствии с 9.3. Если появляется желтый осадок, сероводород удаляют следующим образом. Порцию пробы, объем которой в три-четыре раза больше, чем требуется для испытаний, помещают в делительную воронку, содержащую кислый раствор сульфата кадмия ($CdSO_4$), в количестве, равном половине объема пробы, и энергично встряхивают. Отбрасывают водную фазу, содержащую желтый осадок. Повторяют экстрагирование другой порцией кислого раствора сульфата кадмия. Снова отбрасывают водную фазу и промывают пробу тремя порциями воды по 25—30 мл, выливая воду после каждого промывания. Фильтруют углеводород через бумажный фильтр. Проводят испытание небольшой порции промытой пробы в пробирке с небольшим количеством раствора сульфата кадмия, как указано выше. Если осадок не выпадает, проводят испытание в соответствии с 9.3. Если осадок появляется, повторяют экстрагирование с раствором сульфата кадмия ($CdSO_4$) до полного удаления сероводорода. **(Предупреждение — Некоторые бензины прямой перегонки, особенно полученные из природных газоконденсатов, могут содержать значительные количества как низкомолекулярных меркаптанов, так и растворенной элементарной серы, которые при нагревании в условиях перегонки могут выделять сероводород. Поэтому в процессе удаления сероводорода (и после его полного выделения) желательно пробу не нагревать.)**

Если полученные результаты испытания не используются для целей арбитража и имеется протокол обеспечения качества/контроля качества (QA/QC), может применяться альтернативный метод удаления сероводорода. В альтернативном методе используют бумагу, пропитанную ацетатом свинца, и бикарбонат натрия, как указано в приложении X.1.

Имеются доступные автоматизированные измерительные приборы, которые исключают необходимость удалять содержащийся сероводород (H_2S) до проведения испытания, так как кривая титрования сероводорода (H_2S) не совпадает с кривой титрования при определении тиола или меркаптана. Такое оборудование может использоваться в том случае, если испытание не предназначено для арбитражных целей. При установлении показателей точности настоящего метода не использовались данные, полученные при проведении испытаний с выполнением указанной альтернативной процедуры.

9.2.1 Для арбитражных целей используют способ, приведенный в 9.2. Примером неарбитражной ситуации является повседневный контроль на нефтеперерабатывающих предприятиях.

Отмеряют пипеткой (или другим подходящим устройством) или взвешивают 20—50 мл исходной или обработанной пробы и помещают в стакан для титрования (например, вместимостью 200, 250 или 300 мл), содержащий 100 мл соответствующего растворителя для титрования. Стакан помещают на стенд для титрования или автодозатор автоматической системы титрования. При применении автоматической системы титрования воспроизводят условия испытания, указанные в 9.3.1—9.3.3.

Регулируют стенд для титрования так, чтобы электроды были погружены наполовину. Бюретку наполняют спиртовым раствором нитрата серебра ($AgNO_3$) концентрации 0,01 моль/л и располагают так, чтобы ее носик оказался приблизительно на 25 мм (1 дюйм) ниже поверхности жидкости в стакане. Регулируют скорость мешалки для энергичного перемешивания без разбрызгивания.

9.2.2 Записывают исходные показания бюретки и потенциала элемента. Обычные показания измерительного прибора при наличии меркаптанов находятся от минус 250 до минус 350 мВ. Добавляют малые порции раствора нитрата серебра ($AgNO_3$) концентрации 0,01 моль/л и после установления постоянного значения потенциала записывают показания бюретки и измерительного прибора. Потенциал считается постоянным при изменении его не более 6 мВ/мин.

Примечание 2 — Если полученные значения потенциала свежеприготовленных электродов неустойчивы, возможно, что электроды соответствующим образом не были обработаны. Обычно эта трудность исчезает при последующих титрованиях.

Примечание 3 — При испытании проб с достаточно высокой концентрацией меркаптанов использование проб объемом 20—50 мл может потребовать много времени для титрования и большого количества титранта. Для испытания таких проб можно использовать наименьший объем проб или исходную пробу перед титрованием разбавлять соответствующим растворителем, который не содержит меркаптанов и является смешивающимся с пробой объемом 20—50 мл. Точность метода при использовании проб объемом менее 20 мл или разбавленных проб не определялась при межлабораторных исследованиях.

Примечание 4 — В некоторых приборах алгебраический знак потенциала может оказаться противоположным.

Если при добавлении каждой порции раствора нитрата серебра изменение потенциала небольшое, добавляют порции объемом 0,5 мл. При изменении потенциала более чем на 6 мВ/0,1 мл добавляют порции раствора нитрата серебра концентрации 0,01 моль/л, объемом 0,05 мл. До конечной точки титрования для получения постоянного потенциала может потребоваться 5—10 мин. Несмотря на необходимость достижения условий равновесия, продолжительность титрования должна быть как можно короче, чтобы избежать окисления соединений серы кислородом воздуха. Начатое титрование нельзя прерывать, а потом продолжать.

9.2.3 Титрование продолжают до тех пор, пока изменение потенциала элемента при добавлении 0,1 мл раствора нитрата серебра концентрации 0,01 моль/л не станет относительно постоянным.

Потенциал считают постоянным, если он изменяется менее чем на 6 мВ/мин. Титрованный раствор удаляют, хорошо промывают электроды сначала спиртом, затем водой и вытирают сухой тканью.

При использовании автоматической системы титрования хорошо ополаскивают электроды спиртом, давая возможность избытку спирта стечь с электрода, затем переходят к титрованию следующей пробы. Между последовательными определениями (или серии определений в случае автоматической системы титрования) в один и тот же день электроды хранят в соответствии с 8.1 и 8.2.5.

9.3 При необходимости, а предпочтительно ежедневно, перед использованием оборудования для испытаний проводить холостой опыт в соответствии с 9.3—9.3.3 без добавления испытуемого продукта.

10 Расчет

Массовую долю меркаптановой серы в пробе рассчитывают следующим образом:

$$\text{сера меркаптановая, \%} = (DM\,(A_1 - A_0) \times 3{,}206)/W \quad (1)$$

или

$$\text{сера меркаптановая, \%} = (DM\,(A_1 - A_0) \times 3{,}206)/(d \times V), \quad (2)$$

$$D = (W + I)/W, \quad (3)$$

$$D = (V + J)/V, \quad (4)$$

где A_1 — объем раствора нитрата серебра, израсходованный на титрование пробы до конечной точки при разности потенциалов около плюс 300 мВ (рисунок 1), мл;

A_0 — объем раствора нитрата серебра, израсходованный на титрование до конечной точки при разности потенциалов около плюс 300 мВ (рисунок 1), в холостом опыте, мл (остальные коэффициенты формул не изменяются);

d — плотность пробы при температуре ее отбора, г/мл;

D — коэффициент разбавления (при необходимости см. примечание 3);

I — масса используемого разбавителя, г;

J — объем используемого разбавителя, мл;

M — молярность раствора азотнокислого серебра;

W — масса пробы, используемой для испытаний, г;

3,206 — 100 × мг/эквивалент серы в меркаптане;

V — объем пробы, используемой для испытаний, мл.

11 Обработка результатов

11.1 Обработка данных

При построении кривой потенциометрического титрования наносят общие объемы раствора нитрата серебра концентрации 0,01 моль/л и соответствующие им потенциалы ячейки. Выбирают конеч-

ную точку при наиболее положительном значении самого отвесного участка каждого «скачка» на кривой титрования (рисунок 1). Форма кривой титрования зависит от приборов. Однако интерпретация конечной точки должна осуществляться, как указано выше.

11.1.1 Присутствуют только меркаптаны. Кривая титрования пробы, в которой присутствуют одни меркаптаны, имеет вид первой кривой титрования, приведенной на рисунке 1, с начальным пологим участком при потенциале, равном или более отрицательном, чем минус 250 мВ, и конечной точкой титрования, достигаемой, когда изменение потенциала составляет 6 мВ/мин и далее уменьшается с добавлением каждой порции титранта.

11.1.2 Присутствуют меркаптаны и элементарная сера. Присутствие в пробе элементарной серы и меркаптанов приводит к химическому взаимодействию, и при титровании в используемом растворителе осаждается сульфид серебра (Ag_2S).

11.1.3 Если меркаптаны в пробе присутствуют в избытке, то осаждение сульфида серебра (Ag_2S) происходит при потенциале от минус 550 до минус 350 мВ и затем следует осаждение меркаптида серебра до достижения конечной точки при плюс 350 мВ. Указанный случай показан на средней кривой титрования, приведенной на рисунке 1. Так как весь сульфид серебра образуется из эквивалентного количества меркаптанов, для расчета меркаптановой серы необходимо брать объем титранта для полного титрования до конечной точки образования меркаптидов.

11.1.4 Если в пробе в избытке присутствует элементарная сера, то конец осаждения сульфида серебра определяют в той же области (плюс 300 мВ), как в случае меркаптида серебра, и рассчитывают как меркаптановую серу.

11.1.5 При испытании проб легких бензинов, содержащих метантиол (метилмеркаптан) или более тяжелые тиолы (меркаптаны), можно получить ошибочные результаты. Для указанных продуктов иногда необходимо охладить и потом поддерживать при испытании по 9.2—9.4 температуру аппаратуры ниже 4 °С. Для таких проб это действие может быть необходимо для получения более воспроизводимых результатов.

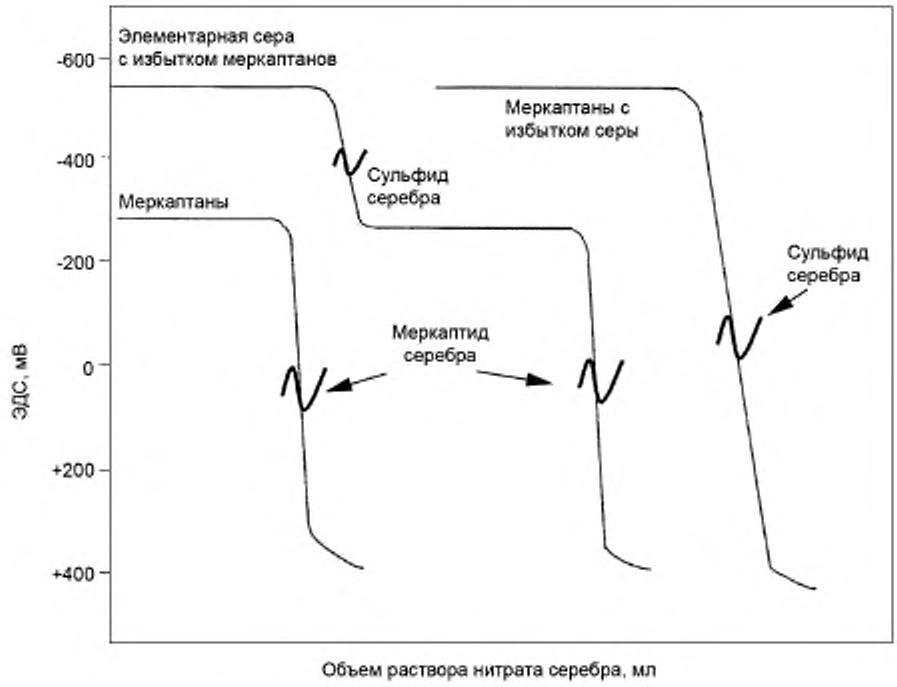


Рисунок 1 — Кривые потенциометрического титрования

12 Обеспечение качества (QA)/контроль качества (QC)

12.1 Выполняя процедуру анализа образцов QC, убеждаются в правильности работы прибора и выполнения процедуры испытания.

12.1.1 Если протоколы QA/QC получены в установленных условиях испытаний, то они могут применяться для подтверждения надежности результатов испытания.

12.1.2 Если протоколы QA/QC не основаны на установленных условиях испытания, то для QA/QC следует использовать приложение X.2.

12.2 Пользователям настоящего метода испытания рекомендуется, чтобы в контракте одна или более договаривающихся сторон могли применять положения приложения X.2 как обязательную практику.

13 Протокол испытаний

13.1 Результат записывают с точностью до 0,0001 % (m/m) или с точностью до 1 мг/кг.

14 Прецизионность и смещение метода

14.1 Прецизионность настоящего метода получена при статистическом анализе результатов межлабораторных испытаний.

14.1.1 Повторяемость

Расхождение между двумя последовательными результатами испытаний, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянных условиях испытаний на идентичном испытуемом продукте в течение продолжительного периода времени при правильном выполнении метода испытания, только в одном случае из двадцати может превышать следующие значения:

$$0{,}00007 + 0{,}027X \text{ (примечание 5)},$$

где X — среднеарифметическое значение массовой доли меркаптановой серы, %.

Примечание 5 — Показатели прецизионности графически представлены на рисунке 2.

14.1.2 Воспроизводимость

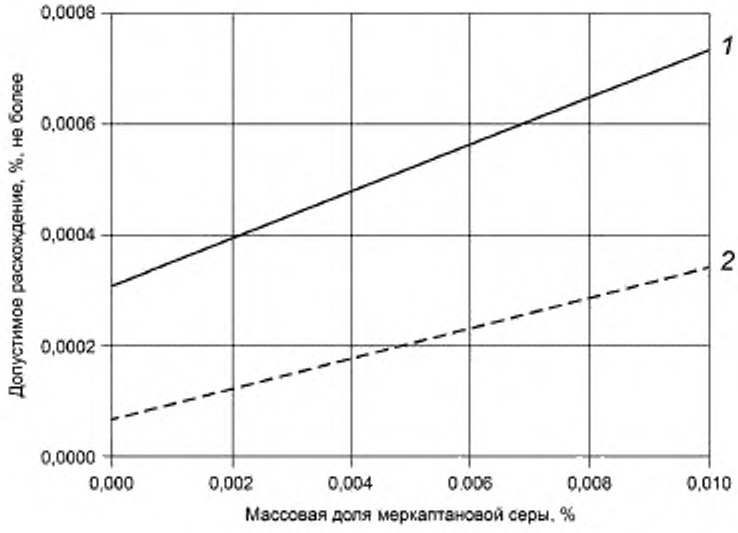
Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном испытуемом продукте в течение продолжительного периода времени при правильном выполнении метода испытания, только в одном случае из двадцати может превышать следующие значения:

$$0{,}00031 + 0{,}042X \text{ (примечание 5)},$$

где X — среднеарифметическое значение массовой доли меркаптановой серы, %.

14.2 Смещение

Смещение для процедуры настоящего метода испытания не определено.



1 — повторяемость; *2* — воспроизводимость

Рисунок 2 — Графическое представление показателей прецизионности определения меркаптановой серы в бензинах, керосинах, авиационных турбинных и дистиллятных топливах

Приложения
(рекомендуемые)

X.1 Альтернативный метод удаления сероводорода

X.1.1 Назначение

X.1.1.1 Настоящий метод является альтернативным методу с использованием кислого раствора сульфата кадмия.

X.1.1.2 Настоящий метод предусматривает использование бумаги, пропитанной ацетатом свинца **(Предупреждение — Ядовит, опасен для здоровья, может быть токсичен при проглатывании, вдыхании или проникновении через кожу.)**, для испытания на присутствие сероводорода и его удаления бикарбонатом натрия.

X.1.1.3 Данный метод не должен применяться для арбитражных проб или когда протоколами QA/QC регламентирован метод испытания, установленный в настоящем стандарте. Альтернативный метод может применяться для повседневного контроля проб на нефтеперерабатывающих предприятиях.

X.1.2 Сущность метода испытания

X.1.2.1 Сероводород определяют с помощью полосок фильтровальной бумаги, пропитанных ацетатом свинца и высушенных перед их использованием. Соответствующим образом приготовленные полоски при использовании меняют свой цвет с белого на темный за счет осаждения сульфида свинца под действием сероводорода.

X.1.2.2 Сероводород удаляют многократно повторяющимся промыванием водным раствором бикарбоната натрия до тех пор, пока в пробах не будет установлено отсутствие сероводорода по процедуре настоящего метода.

X.1.3 Реактивы и материалы

X.1.3.1 Чистота реактивов

Все реактивы должны соответствовать требованиям 6.1 настоящего стандарта.

X.1.3.2 Могут быть использованы имеющиеся в продаже растворы и бумага для испытания, если они соответствуют требованиям 6.1 настоящего стандарта.

X.1.3.3 Водный раствор ацетата свинца

Готовят раствор с массовой долей ацетата свинца $[(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O]$ 5 % в воде.

X.1.3.4 Бумага для испытания, пропитанная раствором ацетатом свинца

Полоски фильтровальной бумаги выдерживают в растворе ацетата свинца до насыщения и оставляют сохнуть. **(Предупреждение — Бумажные полоски реагируют с сероводородом, поэтому их необходимо сушить и хранить в среде, не содержащей сероводорода.)**

X.1.3.5 Водный раствор бикарбоната натрия

Растворяют (50 ± 1) г бикарбоната натрия (Na_2HCO_3) в воде и доводят объем раствора до 1 л в мерной колбе.

X.1.3.6 Бумага для испытания

Используют любую лабораторную фильтровальную бумагу, способную впитывать раствор ацетата свинца. **(Предупреждение — Активные сульфиды, содержащиеся в бумаге, мешают испытанию.)**

X.1.4 Проведение испытания и удаление сероводорода

X.1.4.1 Маленькую полоску бумаги, пропитанной раствором ацетата свинца, помещают в небольшую порцию испытуемой пробы. Окрашивание полоски в коричневый или черный цвет указывает на присутствие сероводорода.

X.1.4.2 Если присутствие сероводорода установлено, выполняют следующее.

X.1.4.2.1 Берут порцию пробы, объем которой в три или четыре раза больше объема, необходимого для проведения испытания, и помещают ее в делительную воронку.

X.1.4.2.2 Добавляют раствор бикарбоната натрия, объем которого приблизительно равен половине объема испытуемой порции пробы, и энергично встряхивают. **(Предупреждение — Если продукт является летучим, то необходимо осторожно сбросить любое давление паров, которое появляется при встряхивании.)**

X.1.4.2.3 Содержимое воронки оставляют до разделения его на две фазы, а после разделения водную фазу отбрасывают.

X.1.4.2.4 Углеводородную фазу вновь тестируют новой полоской бумаги, пропитанной раствором ацетата свинца.

X.1.4.2.5 Процесс промывания продолжают до отрицательного результата тестирования на присутствие сероводорода. **(Предупреждение — При совместном присутствии элементарной серы и меркаптанов при повторном нагревании промытой пробы возможно образование сероводорода. Образование сероводорода (после промывания) будет оказывать влияние на результат испытания, поэтому не следует повторно нагревать промытую порцию пробы.)**

X.1.4.2.6 Если в испытуемой порции полностью удален сероводород, определяют содержание тиола (меркаптана).

X.2 Основные положения контроля качества результатов испытаний для методов испытаний комитета D 02

X.2.1 Выполняя процедуру анализа образцов QC, удостоверяются в правильности работы прибора и выполнения процедуры испытания.

X.2.2 Перед проведением контроля процесса измерений пользователю метода необходимо установить среднее значение и предельные значения определяемого показателя QC (ASTM D6299 и ASTM MNL7[1)]).

X.2.3 Для установления статуса статистического контроля всего процесса испытания регистрируют результаты контроля образцов QC и анализируют их с помощью контрольных карт или другой статистически равноценной процедуры. Причины появления любых выпадающих данных должны быть исследованы. Результаты исследования могут, но не обязательно, указывать на необходимость повторной калибровки аппаратуры.

X.2.4 При отсутствии конкретных требований, приведенных в методе испытания, частота проведения контроля образцов QC определяется критичностью определяемого показателя, а также стабильностью процесса испытания и требованиями потребителя. Обычно образец QC должен анализироваться перед каждым испытанием проб. Если испытывают большое количество проб, частоту контроля образцов QC увеличивают. Тем не менее, если испытание находится под статистическим контролем, частота контроля образцов QC может быть уменьшена.

X.2.5 Рекомендуется, если это возможно, чтобы тип образца QC, который используется для контроля, был представительным по отношению к испытуемым пробам. На период проведения испытаний образцы QC должны быть в достаточном количестве однородными и стабильными при установленных условиях хранения.

X.2.6 Дополнительные указания, касающиеся образцов QC, а также информация о применении методов статистического контроля, приведены в ASTM D6299 и ASTM MNL7[1)].

[1)] ASTM MNL7 Руководство по представлению данных анализа в контрольных картах, 6-е издание, раздел 3: «Схема контроля для отдельных организаций», ASTM International, W.Conshohocken, PA.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных стандартов ASTM межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного стандарта ASTM	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта
ASTM D1193	—	*
ASTM D1250	IDT	ГОСТ 33335—2015 «Нефть и нефтепродукты. Руководство по использованию таблиц измерения параметров»
ASTM D1298	IDT	ГОСТ 33364—2015 «Нефть и нефтепродукты жидкие. Определение плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром»
ASTM D4052	—	*
ASTM D4057	NEQ	ГОСТ 31873—2012 «Нефть и нефтепродукты. Методы ручного отбора проб»
ASTM D4177	NEQ	ГОСТ 2517—2012 «Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб»
ASTM D6299	—	*

* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного стандарта ASTM. Перевод данного стандарта ASTM находится в Федеральном информационном фонде стандартов.

Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:

- IDT — идентичные стандарты;
- NEQ — неэквивалентные стандарты.

УДК 665.7.033.52:543.544.4(083.74)(476) МКС 75.160.30 IDT

Ключевые слова: нефтепродукты жидкие, потенциометрический метод, определение меркаптановой серы

БЗ 12—2018/39

Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *И.А. Королева*
Компьютерная верстка *Е.Е. Кругова*

Сдано в набор 02.11.2018. Подписано в печать 26.11.2018 Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,68.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» для комплектования Федерального информационного фонда стандартов, 117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
www.gostinfo.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru