ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 52247— 2021

НЕФТЬ

Методы определения хлорорганических соединений

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2023

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Техническим комитетом по стандартизации ТК 031 «Нефтяные топлива и смазочные материалы», Обществом с ограниченной ответственностью «АВРОРА»

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 031 «Нефтяные топлива и смазочные материалы»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 30 ноября 2021 г. № 1656-ст

4 Настоящий стандарт разработан с учетом основных нормативных положений стандарта АСТМ Д4929—19а «Стандартные методы испытаний для определения содержания органических хлоридов в сырой нефти» (ASTM D4929—19a «Standard test method for determination of organic chloride content in crude oil», NEQ)

5 ВЗАМЕН ГОСТ Р 52247—2004

6 ИЗДАНИЕ (март 2023 г.) с Поправкой (ИУС № 5 2023 г.)

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «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

© Оформление. ФГБУ «Институт стандартизации», 2022, 2023

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 методов 2
4 Мешающие факторы 3
5 Отбор проб 4
6 Чистота реактивов 4
7 Получение фракции, выкипающей до температуры 204 °С 4
8 Метод А 7
9 Метод Б 9
10 Метод В 13
11 Метод Г 16
12 Протокол испытаний 23
13 Обеспечение качества/контроль качества (ОК/КК) 24
14 Прецизионность и смещение 24
Приложение А (справочное) Общие положения контроля качества для методов испытаний 31
Приложение Б (справочное) Подготовка проб нефти с использованием промывки водой 32
Библиография 33

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НЕФТЬ

Методы определения хлорорганических соединений

Crude oil. Methods for determination of organic chlorides

Дата введения — 2022—07—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает три метода определения массовой доли хлорорганических соединений (органических хлоридов) в нефти от 1 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г) (методы А, Б, Г) и метод В — определение массовой доли хлорорганических соединений (органических хлоридов) в нефти от 2 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г).

Первоначальным этапом каждого метода испытания является дистилляция образцов нефти с целью выделения фракции, выкипающей до температуры 204 °С (далее — фракция 204 °С), для последующего определения массовой доли хлорорганических соединений.

Метод А — восстановление дифенилом (бифенилом) натрия с последующим потенциометрическим титрованием.

Метод Б — сжигание в среде инертного газа и кислорода с последующим микрокулонометрическим титрованием.

Метод В — полихроматическая волнодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектрометрия с использованием внутреннего стандарта.

Метод Г — монохроматическая волно- или энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектрометрия, а также полихроматическая энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектрометрия без использования внутреннего стандарта.

Примечания

1 Достоверность результатов испытания по настоящему стандарту для содержания хлорорганических соединений (органических хлоридов) в нефти ниже пределов, установленных в 1.1 для различных методов, не подтверждена.

2 В контексте настоящего стандарта понятия «хлорорганические соединения» и «органические хлориды» являются тождественными.

1.2 Настоящий стандарт не претендует на полноту описания всех мер безопасности, связанных с его использованием. Вся ответственность за установление соответствующих правил безопасности, мер по охране здоровья и окружающей среды лежит на пользователе стандарта.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ OIML R 76-1 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ 2177 (ИСО 3405—88) Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава

ГОСТ 2517 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб

ГОСТ 31873 Нефть и нефтепродукты. Методы ручного отбора проб

ГОСТ Р 53228 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

Издание официальное

ГОСТ Р 57036 Нефтепродукты. Определение фракционного состава при атмосферном давлении

ГОСТ Р ИСО 5725-6 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Сущность методов

3.1 Проводят дистилляцию нефти по ГОСТ 2177 (метод Б) или ГОСТ Р 57036 с дополнениями по разделу 7 для получения фракции, выкипающей до температуры 204 °С.

Удаляют сероводород промыванием полученной фракции 204 °С водным раствором гидроксида калия. Затем удаляют неорганические галоиды (хлориды) промыванием фракции 204 °С водой (см. 7.4.3).

3.2 Для определения массовой доли хлорорганических соединений в нефти используют результаты, полученные для промытой фракции 204 °С.

3.2.1 Метод А

Помещают взвешенный образец промытой фракции 204 °С в делительную воронку, содержащую раствор дифенила (бифенила) натрия [химическое соединение натрия и дифенила (бифенила) в диметиловом эфире этиленгликоля] в толуоле. Протекающая при этом реакция свободнорадикального характера приводит к быстрому преобразованию органических галогенов в неорганические галоиды, при этом натрий превращается в металлоорганическое соединение.

Избыток реактива разлагают подкислением смеси и разделяют фазы. Выпаривают водную фазу до объема 25—30 $см^3$, добавляют ацетон и проводят потенциометрическое титрование раствора.

3.2.2 Метод Б

Вводят образец промытой фракции 204 °С в поток газа, состоящего приблизительно из 80 % кислорода и 20 % инертного газа (аргон, гелий или азот). Пропускают смесь газа и пробу через трубку для сжигания (пиролитического разложения), в которой поддерживают температуру не ниже 800 °С. Входящий в состав хлорорганических соединений хлор преобразуется в хлориды и/или оксихлориды, которые затем поступают в ячейку для титрования, где вступают в реакцию с ионами серебра, генерируемыми в ячейке. Компенсация вступивших в реакцию ионов серебра осуществляется кулонометрически. Суммарный ток, необходимый для генерирования замещающих ионов серебра, пропорционален концентрации хлора, присутствующего во введенном образце.

В ячейке для титрования при поступлении хлорида происходит следующая реакция:

$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl_{(тв)}. \quad (1)$$

Ион серебра, вступивший в реакцию, генерируется кулонометрически следующим образом:

$$Ag^\circ \rightarrow Ag^+ + e^-. \quad (2)$$

Число микроэквивалентов серебра равно числу микроэквивалентов титруемого хлорид-иона из образца, поступившего в ячейку для титрования.

3.2.3 Метод В

Смешивают образец промытой фракции 204 °С с внутренним стандартом — раствором висмута в неполярном растворителе с массовой долей висмута 5000 $млн^{-1}$ (ppm, мкг/г) и помещают в пучок рентгеновских лучей, измеряют интенсивность пиков флуоресценции хлора и висмута методом полихроматической волнодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Сравнивают отношение

интенсивности пика хлора к интенсивности пика висмута с заранее подготовленной градуировочной кривой.

3.2.4 Метод Г

Помещают образец промытой фракции 204 °С в пучок рентгеновских лучей, измеряют интенсивность пика флуоресценции хлора Kα методами монохроматической волнодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии, монохроматической энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии или полихроматической энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Затем сравнивают полученную интенсивность пика с заранее подготовленной градуировочной кривой или уравнением для определения массовой доли хлора.

4 Мешающие факторы

4.1 Метод А

Мешающими факторами для метода А являются соли галоидоводородных кислот HBr и HI, которые при титровании дают положительный сигнал.

4.2 Метод Б

Мешающими факторами для метода Б являются титруемые галоиды — HBr и HI (HOBr и HOI не осаждают серебро), которые вступают в реакцию в ячейке для титрования. Можно обнаружить приблизительно 50 % их микроэквивалентов.

Метод Б применяют, если массовая доля общей серы в образце промытой фракции 204 °С превышает массовую долю хлора не более чем в 10000 раз.

4.3 Метод В

Мешающим фактором для метода В является высокое содержание серы. При содержании серы более 0,5 % масс. рекомендуется корректировать результаты определения массовой доли хлорорганических соединений на содержание серы.

При содержании в образцах фракции 204 °С серы более 0,5 % масс. происходит подавление интенсивности линии хлора Kα, что приводит к заниженным результатам определения.

4.4 Метод Г

4.4.1 Мешающими факторами для метода Г являются высокое содержание серы и матричные эффекты, обусловленные различиями в соотношениях углерод—водород в калибровочных растворах и анализируемом образце.

4.4.2 Матричные эффекты возникают при существенном отличии элементного состава (за исключением хлора) проб от стандартных образцов, что может привести к значительной погрешности при определении содержания хлора. Например, различия в соотношениях углерод—водород в анализируемой пробе и калибровочных стандартах вносят ошибку в результат определения.

4.4.3 Образцы фракции 204 °С, имеющие состав, отличающийся от белого минерального масла или другого растворителя (см. 11.5.1), анализируют с использованием стандартных образцов, приготовленных на основе матриц идентичного или близкого состава. Растворитель (матрицу) для образцов можно приготовить смешением изооктана и толуола в соотношении, близком к ожидаемому содержанию ароматических соединений в анализируемых образцах.

4.4.4 При содержании в образцах фракции 204 °С серы более 0,5 % масс. происходит значительное подавление интенсивности линии хлора Kα, что приводит к заниженным результатам определения. Такие образцы испытывают с использованием калибровочных образцов, соответствующих матрице образца, или корректируют результаты определения. Допускается для снижения такого эффекта разбавлять образцы подходящим растворителем, в котором массовые доли серы и хлора менее 1 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г). Основным недостатком при разбавлении является снижение содержания хлора в образце. Перед разбавлением следует убедиться, что в разбавленном образце фракции 204 °С массовая доля хлора будет не менее 1 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г).

4.4.5 Для подбора матрицы требуется информация о типичном содержании серы в пробе фракции 204 °С и приготовлении калибровочных стандартов с аналогичным содержанием серы. Такую ме-

тодику не применяют при испытании фракции 204 °С с неизвестным содержанием серы или с содержанием серы, отличающимся от калибровочных стандартов.

4.4.6 Поправочные коэффициенты для учета влияния серы обычно вводят, используя программное обеспечение и алгоритмы, предоставляемые изготовителями (поставщиками) оборудования, одним из следующих способов:

- ручным вводом значения содержания серы с последующей автоматической корректировкой;
- непосредственным измерением содержания серы с последующей автоматической корректировкой;
- корректировкой с использованием рассеяния Комптона;
- корректировкой с применением фундаментальных параметров.

Для учета влияния серы при применении поправочных коэффициентов следует использовать рекомендации изготовителя оборудования.

5 Отбор проб

5.1 Отбор проб — по ГОСТ 2517 или ГОСТ 31873.

5.2 Для сохранения летучих компонентов, содержащихся в некоторых пробах, не следует оставлять открытыми контейнеры с пробами. Рекомендуется по возможности испытывать образцы сразу после отбора пробы, чтобы предотвратить потери хлорорганических соединений и исключить загрязнения, полученные из окружающей среды или в результате контакта с контейнером, в котором находится проба.

Предупреждение — Объем проб, отбираемых при температурах ниже комнатной, может увеличиться, что приводит к разрушению контейнера для образца. Для таких проб не заполняют полный объем контейнера; для учета возможного расширения оставляют достаточное воздушное пространство над пробой.

5.3 Если испытания проводят не сразу после отбора пробы, то перед проведением испытаний тщательно перемешивают пробу в контейнере в течение интервала времени, необходимого для обеспечения ее однородности. В зависимости от характеристик испытуемой пробы нефти может потребоваться ее нагревание для обеспечения полной гомогенизации.

Предупреждение — Если требуется нагревание пробы, то необходимо принять меры для исключения потерь хлорорганических соединений.

6 Чистота реактивов

6.1 Если нет других указаний, следует использовать химические реактивы квалификации х. ч.

Допускается использовать реактивы квалификации выше установленной в настоящем стандарте.

6.2 Чистота воды

Если нет других указаний, следует использовать воду типа III (см. [1]).

Допускается использовать воду отличную от типа III при условии подтверждения того, что используемая вода не снижает точность определения.

Примечание — Степень чистоты воды может быть обеспечена применением соответствующего оборудования.

7 Получение фракции, выкипающей до температуры 204 °С

7.1 Аппаратура и посуда

Используют аппаратуру и посуду, приведенную в ГОСТ 2177 или ГОСТ Р 57036, или указанную ниже.

7.1.1 Термометр ASTM 2С с диапазоном измерений от минус 5 °С до плюс 300 °С.

Допускается использовать другие устройства измерения температуры, такие как ртутные термометры, термопары или термометры сопротивления, если их показания и точность обеспечивают получение фракции 204 °С с аналогичными характеристиками, как при применении термометра ASTM 2С.

7.1.2 Колба круглодонная из боросиликатного стекла вместимостью 1 $дм^3$ с одним коротким горлом и стеклянным шлифом 24/40.

7.1.3 Переходник тройниковый из боросиликатного стекла с боковым отводом под углом 75° со стеклянными шлифами 24/40.

7.1.4 Переходник для термометра из боросиликатного стекла со стеклянным шлифом, керн 24/40.

7.1.5 Холодильник Либиха из боросиликатного стекла длиной 300 мм со стеклянными шлифами 24/40.

7.1.6 Переходник вакуумный с отводом из боросиликатного стекла, угол отвода 105° со стеклянными шлифами 24/40.

7.1.7 Цилиндр приемный из боросиликатного стекла достаточной вместимости со стеклянным шлифом 24/40.

7.1.8 Сосуд для ледяной бани вместимостью не менее 4 $дм^3$.

7.1.9 Зажимы проволочные из нержавеющей стали для стеклянных шлифов № 24.

7.1.10 Трубка медная теплообменника для охлаждения воды, поступающей в холодильник.

7.1.11 Колбонагреватель с кожухом для колбы вместимостью 1 $дм^3$ с возможностью регулировки температуры нагрева, мощность верхнего элемента — не менее 140 Вт, мощность нижнего элемента — не менее 380 Вт.

7.1.12 Весы неавтоматического действия по ГОСТ OIML R 76-1 или ГОСТ Р 53228 с действительной ценой деления, не превышающей 0,1 г.

7.1.13 Воронка делительная (ВД) достаточной вместимости для промывки полученного объема фракции 204 °С.

7.1.14 Колба мерная (К) вместимостью 10 $см^3$.

7.1.15 Плотномер лабораторный или цифровой анализатор плотности, обеспечивающий проведение измерения плотности в соответствии с 7.4.4 в случае определения плотности с использованием автоматических плотномеров.

7.1.16 Допускается при условии не снижения точности определения использовать:

- при сборке стеклянного аппарата для дистилляции аналогичные комплектующие;
- в качестве электронагревательного кожуха другие устройства, имеющие такие же технические характеристики;
- другие приборы и средства измерения, в том числе автоматические, если их применение обеспечивает получение такой же фракции 204 °С, как при использовании указанных выше приборов.

7.2 Реактивы и материалы

Чистота реактивов — см. раздел 6.

Если в документах на реактивы и материалы нет других указаний, за отсутствие в них хлора принимают содержание менее 1 $млн^{-1}$ (ppm, мкг/г).

7.2.1 Ацетон, не содержащий хлор.

Предупреждение — Осторожно. Чрезвычайно воспламеняем, может быть причиной пожара, опасен для здоровья.

7.2.2 Раствор гидроокиси калия, 1 $моль/дм^3$ (1 М), приготовленный с применением воды по 6.2.

Предупреждение — Может вызывать серьезные ожоги.

7.2.3 Вода (см. 6.2).

7.2.4 Бумага фильтровальная, Ватман № 41 или его эквивалент.

7.2.5 Смазка вакуумная для герметизации шлифов, не содержащая хлор.

7.2.6 Толуол, не содержащий хлор.

Предупреждение — Осторожно. Воспламеняем. Опасен для здоровья.

7.3 Подготовка аппаратуры

7.3.1 Тщательно моют средством, не содержащим хлор, стеклянную посуду, используемую для отгона и промывки от сероводорода и неорганических хлоридов фракции 204 °С, затем промывают последовательно толуолом и ацетоном, сушат стеклянные детали потоком сухого азота или другого инертного газа. Взвешивают с использованием весов по 7.1.12 и записывают массу круглодонной колбы и приемного цилиндра до 0,1 г. Собирают стеклянный дистилляционный аппарат, используя для уплотнения соединений вакуумную смазку (см. 7.2.5), а также проволочные зажимы (см. 7.1.9) для крепления соединений. Регулируют положение термометра внутри тройникового переходника таким об-

разом, чтобы ртутный шарик термометра располагался по центру горловины колбы и нижний конец капилляра термометра находился на одном уровне с самой высокой точкой на внутренней поверхности стенки нижней части отвода тройникового переходника, который соединяют с холодильником (см. также ГОСТ Р 57036).

7.3.2 Скручивают медную трубку спиралью, устанавливают ее внутри сосуда для ледяной бани, оставляя при этом место в центре для приемного цилиндра. С помощью трубки из химически инертного материала присоединяют один конец медного змеевика к источнику воды, а другой — к нижнему фитингу водяной рубашки холодильника Либиха. Присоединяют верхний фитинг холодильника к дренажному водостоку. Наполняют сосуд для ледяной бани смесью льда с водой и включают воду. Поддерживают температуру теплоносителя в холодильнике ниже 10 °С.

Примечания

1 Допускается для поддержания температуры теплоносителя в холодильнике ниже 10 °С использовать циркуляционные охладители или термостаты с автоматической подачей и поддержанием температуры воды.

2 При использовании аппаратуры по ГОСТ 2177 или ГОСТ Р 57036, ее подготовку проводят в соответствии с требованиями указанных стандартов.

7.4 Проведение дистилляции

7.4.1 Помещают в предварительно взвешенную круглодонную колбу 500 $см^3$ отобранного образца нефти (см. раздел 5).

Примечание — Допускается использовать объем образца нефти, отличный от указанного, для получения объема фракции 204 °С, необходимого и достаточного для проведения испытания.

Взвешивают и записывают массу колбы с образцом нефти с использованием весов по 7.1.12, результаты взвешивания записывают до 0,1 г. Собирают аппарат для дистилляции. Надевают нагревательный кожух на колбу, обеспечивая надежную фиксацию колбы и кожуха. Соединяют нагревательный кожух с терморегуляторами, включают терморегуляторы и нагревают. При дистилляции устанавливают значение на терморегуляторе таким образом, чтобы скорость дистилляции составляла приблизительно 5 $см^3$/мин (1—2 капли/с). Продолжают дистилляцию до тех пор, пока показание термометра не достигнет 204 °С, затем прекращают нагревание, отсоединяют и удаляют приемный цилиндр, выключают электропитание и снимают с колбы нагревательный кожух. Протирают снаружи приемный цилиндр. Взвешивают и записывают массу приемного цилиндра и дистиллята с использованием весов по 7.1.12, результаты взвешивания записывают до 0,1 г.

7.4.2 Прецизионность метода дистилляции и смещение установлены только при использовании стеклянных ртутных термометров. Если применяют другие устройства измерения температуры, температура завершения дистилляции должна быть такой, чтобы фракция 204 °С соответствовала полученной при использовании стеклянного ртутного термометра. Альтернативные приборы измерения температуры могут не иметь температурную инерционность, как у стеклянных ртутных термометров.

7.4.3 Переносят полученную фракцию 204 °С, необходимую для проведения испытания, из приемного цилиндра в делительную воронку и промывают не менее трех раз равными объемами раствора гидроокиси калия (1 моль/$дм^3$ KOH). Затем промывают фракцию 204 °С не менее трех раз равными объемами воды. Объем раствора гидроокиси калия (1 моль/$дм^3$ KOH) и воды, взятый на одну промывку, равен объему полученной фракции 204 °С, необходимой для проведения испытаний.

При промывании гидроокисью калия удаляют сероводород, промывание водой удаляет следы неорганических хлоридов, которые попали во фракцию 204 °С при перегонке нефти или из раствора гидроокиси калия. После промывания фильтруют фракцию 204 °С для удаления остатка водной фазы.

Рекомендуется проводить испытание на свежеполученной фракции 204 °С. Допускается хранить полученную фракцию 204 °С непродолжительное время в чистой стеклянной емкости с плотно закрытой крышкой.

Примечание — При необходимости проверку степени удаления сероводорода и других примесей, таких как йод, бром, проводят путем добавления к третьей порции воды, используемой для промывки фракции 204 °С, нескольких капель 0,1 М раствора азотнокислого серебра. Потемнение свидетельствует о наличии сероводорода. В этом случае необходимо повторить промывку фракции 204 °С раствором гидроокиси калия 1 моль/$дм^3$ до полного удаления сероводорода, затем промывку водой. Появление белого осадка свидетельствует о наличии хлора. Появление желтого осадка свидетельствует о наличии йода, брома. Появление черно-коричневого осадка

свидетельствует о щелочной среде. В этом случае необходимо повторить промывку фракции 204 °С водой. После промывания фильтруют фракцию 204 °С для удаления остатка водной фазы.

7.4.4 Определяют плотность образца (для метода Б) фракции 204 °С при комнатной температуре, взвешивая 10,0 $см^3$ в мерной колбе вместимостью 10 $см^3$ с использованием весов по 7.1.12, значение массы округляют до 0,1 г или применяют плотномер (автоматический плотномер), используя образец указанного объема или рекомендуемого изготовителем плотномера. В случае применения плотномера плотность измеряют при температуре 20 °С.

7.5 Обработка результатов

7.5.1 Вычисляют выход фракции 204 °С *f* по отношению к массе образца нефти по формуле

$$f = m_1/m_2, \quad (3)$$

где m_1 — масса фракции 204 °С, г;

m_2 — масса образца нефти, г.

7.5.2 Вычисляют плотность образца ρ, $г/см^3$ (для метода Б), по формуле

$$\rho = m/V, \quad (4)$$

где m — масса образца, г;

V — объем образца, $см^3$.

7.5.3 Полученные результаты регистрируют и округляют до второго десятичного знака.

8 Метод А

8.1 Аппаратура

8.1.1 Электроды

Для обеспечения точности испытания очень важна очистка и надлежащий уход за электродами. Следует соблюдать инструкции изготовителя электродов.

8.1.1.1 Стеклянный электрод общего назначения

Если стеклянные электроды используют постоянно, рекомендуется очищать их каждую неделю хромовой смесью (смесь бихромата калия и серной кислоты) или другим сильно окисляющим чистящим раствором.

Предупреждение — Сильный окислитель. Может вызвать серьезные ожоги; признан канцерогенным веществом.

8.1.1.2 Хлорсеребряный электрод палочного типа, подготовленный.

Подготовку электрода осуществляют в соответствии с инструкцией изготовителя. При отсутствии в инструкции изготовителя информации о подготовке электрода ее осуществляют следующим способом.

Очищают металлические поверхности пары хлорсеребряных электродов мягким моющим средством и чистящим порошком. Ополаскивают электроды дистиллированной водой. Погружают металлические концы электродов в насыщенный раствор хлорида калия.

Один электрод присоединяют к положительному полюсу батареи мощностью 1,6 Вт, а другой — к отрицательному. Несколько раз меняют полярность на несколько секунд, при этом каждый раз очищается и повторно покрывается рецепторный электрод, присоединенный к положительному полюсу.

При достаточном покрытии конец рецепторного электрода становится фиолетовым в результате воздействия света на свежий хлорид серебра.

8.1.2 Титратор автоматический потенциометрический, оснащенный микробюреткой и магнитной мешалкой.

(Поправка)

8.1.3 Весы по 7.1.12.

8.1.4 pH-метр, обеспечивающий проведение измерения в соответствии с 8.3.

8.1.5 Допускается использовать аппаратуру, отличную от приведенной, если ее применение не влияет на результат испытания.

8.2 Реактивы и материалы

Чистота реактивов — см. раздел 6.

8.2.1 Ацетон, не содержащий хлор (см. предупреждение к 7.2.1).

8.2.2 Бумага индикаторная «конго красный».

8.2.3 Изооктан (2,2,4-триметилпентан), х. ч.

Предупреждение — Горючий. Опасен для здоровья.

8.2.4 Раствор азотной кислоты, 5 моль/дм^3 (5 М).

Предупреждение — Коррозионно-активное вещество. Вызывает сильные ожоги.

Помещают в мерную колбу примерно 200 см^3 воды, добавляют 160 см^3 концентрированной азотной кислоты и доводят раствор водой до объема 500 см^3.

8.2.5 Пропанол-2, не содержащий хлор.

Предупреждение — Огнеопасен. Опасен для здоровья.

8.2.6 Серебро азотнокислое, 0,01 моль/дм^3 (0,01 М), стандартный водный раствор.

8.2.7 Дифенил (бифенил) натрия

Дифенил (бифенил) натрия поставляют и хранят в емкостях вместимостью 15 см^3. Для каждого определения используют полный объем одной емкости.

Одна емкость содержит от 13 до 15 миллиэквивалентов активного натрия. Хранят дифенил (бифенил) натрия в холодном месте, не замораживая, в соответствии с рекомендациями изготовителя. Перед использованием нагревают реактив в соответствии с рекомендациями изготовителя до температуры 50 °С (если не указано иное) и встряхивают для обеспечения однородности.

8.2.8 Толуол, не содержащий хлор.

Предупреждение — Горючий. Опасен для здоровья.

8.2.9 Допускается использовать реактивы с аналогичными характеристиками, не снижающие точность определения.

8.3 Проведение испытания

8.3.1 Следует исключить попадание примесей. Ополаскивают перед использованием стеклянную посуду дистиллированной водой, а затем ацетоном. Не применяют хлорсодержащую вакуумную смазку, такую как полимерная смазка на основе хлортрифторэтилена.

8.3.2 Помещают 50 см^3 толуола в делительную воронку вместимостью 250 см^3 и добавляют к нему дифенил (бифенил) натрия (содержимое одной емкости). Тщательно перемешивают круговыми движениями содержимое делительной воронки и, после предварительного взвешивания емкости с промытой фракцией 204 °С, добавляют 30 г фракции 204 °С. Взвешивают на весах по 8.1.3 (см. 7.1.12), результаты взвешивания округляют до 0,1 г. Повторно определяют массу емкости для проб фракции 204 °С, чтобы определить точную массу взятой фракции 204 °С по разности масс. Закрывают делительную воронку пробкой и перемешивают круговыми движениями. Полученный раствор, эмульсия или суспензия должны быть сине-зеленого цвета. В противном случае добавляют еще дифенил (бифенил) натрия (каждый раз по одной емкости) до окрашивания раствора, эмульсии или суспензии в сине-зеленый цвет.

8.3.3 Выдерживают раствор после перемешивания 10 мин для завершения реакции, затем добавляют 2 см^3 пропанола-2 и осторожно перемешивают круговыми движениями, не закрывая пробкой, до исчезновения сине-зеленого цвета, что свидетельствует об отсутствии свободного натрия. Закрывают делительную воронку пробкой и осторожно переворачивают, периодически сбрасывая давление через запорный кран. Затем добавляют 20 см^3 воды и 10 см^3 азотной кислоты (8.2.4). Осторожно встряхивают, периодически сбрасывая давление через запорный кран. Проверяют водную фазу индикаторной бумагой «конго красный». Если индикаторная бумага не окрашивается в синий цвет, добавляют азотную кислоту порциями по 5 см^3 до окрашивания индикаторной бумаги в синий цвет.

8.3.4 Переносят водную фазу в другую делительную воронку, содержащую 50 см^3 изооктана, и перемешивают. Переносят водную фазу в стакан для титрования вместимостью не менее 250 см^3. Проводят вторую экстракцию толуольной фазы с 25 см^3 воды, подкисленной несколькими каплями азотной кислоты, и переносят водную фазу в ту же делительную воронку с изооктановой фазой. Помещают полученный второй экстракт в тот же стакан для титрования вместимостью 250 см^3. Упаривают раствор на нагревательной плитке при температуре немного ниже точки кипения жидкости до получения остатка объемом 25—30 см^3. Для исключения потерь хлорорганических соединений не кипятят и не выпаривают раствор до объема менее 25 см^3.

8.3.5 Охлаждают раствор до комнатной температуры и добавляют 100—120 $см^3$ ацетона. Проводят потенциометрическое титрование раствора стандартным раствором 0,01 М азотнокислого серебра, используя стеклянный и хлорсеребряные электроды. При автоматическом титровании применяют микробюретку вместимостью не более 5 $см^3$ (8.1.2). При ручном титровании используют микробюретку вместимостью не более 5 $см^3$, которая позволяет определять измеряемый объем с точностью до второго десятичного знака.

8.3.6 При титровании ручным pH-метром определяют по кривой титрования конечную точку, отображая значения ЭДС, соответствующие объему добавленного раствора азотнокислого серебра. При использовании автоматического титратора определяют конечную точку по точке перегиба на кривой титрования.

8.3.7 Проводят холостое испытание для каждой группы испытуемых образцов, используя все реактивы, включая дифенил (бифенил) натрия, и выполняя все предусмотренные процедуры, за исключением добавления образца.

8.4 Обработка результатов

8.4.1 Вычисляют массовую долю хлорорганических соединений во фракции 204 °С X, $млн^{-1}$ (ppm, мкг/г), по формуле

$$X = \frac{(A-B)M\,35460}{W}, \quad (5)$$

где A — объем титранта, использованный при титровании фракции 204 °С, $см^3$;

B — объем титранта при холостом испытании, $см^3$;

M — молярная концентрация азотнокислого серебра, $моль/дм^3$;

35460 — коэффициент пересчета;

W — масса фракции 204 °С, г.

8.4.2 Массовую долю хлорорганических соединений в образце нефти вычисляют, умножая значение массовой доли хлорорганических соединений во фракции 204 °С [см. 8.4.1, формула (5)] на выход фракции 204 °С f [см. 7.5.1, формула (3)].

8.4.3 За результат испытания принимают среднее арифметическое значение массовой доли хлорорганических соединений в образце нефти, полученное в условиях повторяемости и округленное до первого десятичного знака.

Примечание — При необходимости, после оценки прецизионности результата определения массовой доли хлорорганических соединений в образце нефти, за значение массовой доли хлорорганических соединений во фракции 204 °С для данного испытания может быть принято среднее арифметическое значение, округленное до первого десятичного знака.

9 Метод Б

9.1 Аппаратура

9.1.1 Печь для сжигания (пиролитического окисления) образца, обеспечивающая поддержание температуры не ниже 800 °С.

Образец полностью окисляют до образования углекислого газа, водяного пара и газообразных продуктов окисления галогенов. Конструкция печи должна обеспечивать возможность создания не менее двух температурных зон: с температурой 500 °С — для испарения образца и температурой 800 °С или выше — для полного пиролитического разложения органической матрицы в потоке смеси газа-носителя и кислорода.

9.1.2 Пиролизная трубка (трубка для сжигания)

Кварцевая трубка для сжигания должна обеспечивать перенос полностью испарившегося во входной секции образца в зону окисления потоком инертного газа, в которой образец смешивается с кислородом и сгорает. На входном конце трубки должен быть порт для ввода образца и отвод(ы) для подачи кислорода и инертного газа-носителя. Объем центральной зоны, в которой происходит сжигание, должен обеспечивать полное окисление пробы.

9.1.3 Ячейка для титрования

Если в инструкции изготовителя прибора не указано иное, используют нижеописанные ячейки для титрования с соответствующими электродами.

Ячейка для титрования должна иметь пару электродов (индикаторный и электрод сравнения) для обнаружения изменений концентрации ионов серебра и генераторную анодно-катодную пару электродов для поддержания постоянной концентрации ионов серебра [см. формулы (1) и (2)] для осуществления реакции, а также отверстие для ввода газообразной пробы из пиролизной трубки. Индикаторный электрод, электрод сравнения и анодный электрод должны быть изготовлены из серебра. Катодный электрод должен быть изготовлен из платиновой проволоки. Электрод сравнения погружают наполовину в ячейку с насыщенным раствором ацетата серебра или заполняют его согласно руководству по эксплуатации прибора. В качестве электролита в ячейке для титрования используют водный раствор уксусной кислоты концентрацией не менее 70 %.

9.1.4 Микрокулонометр

Микрокулонометр, обеспечивающий регулирование усиления и смещения (в том числе в автоматическом режиме), измеряющий разности потенциалов электродной пары «индикаторный электрод — электрод сравнения» и обеспечивающий сравнение этого потенциала с потенциалом смещения, позволяющий прикладывать усиленную разность этих потенциалов к электродной паре «анодный электрод — катодный электрод» для генерации ионов серебра (титранта). Выходной сигнал микрокулонометра должен быть пропорционален генерирующему току. Микрокулонометр может иметь цифровое измерительное устройство и электрическую схему для преобразования выходного сигнала непосредственно в единицы измерения содержания хлорорганических соединений — в нанограммы или микрограммы хлоридов, или в единицы концентрации хлоридов.

9.1.5 Шприц для отбора проб

Микрошприц вместимостью 50 или 100 мм^3, обеспечивающий подачу от 5 мм^3 образца в пиролизную трубку. Для достижения входного участка зоны испарения с температурой приблизительно 500 °С рекомендуется использовать иглу длиной 76,2 или 152,4 мм (3 или 6 дюймов соответственно) или устройства с аналогичными характеристиками.

Допускается:

- применять шприцы с длиной иглы в зависимости от модификации используемой аппаратуры;
- применять шприцы вместимостью, отличной от приведенной, если они рекомендованы изготовителем оборудования и пригодны для проведения испытания по 9.4.

9.1.6 Для обеспечения равномерности и точности ввода образца в пиролизную трубку применяют шприцевый насос, автоподатчик, а также устройство автоматического ввода проб. Рекомендуемая скорость введения образца должна быть не более 0,5 мм^3/с.

9.1.7 Регуляторы давления газа (редукторы)

Используют двухступенчатые регуляторы давления газа для подачи окислителя (кислорода) и газа-носителя.

9.1.8 Весы по 7.1.12.

9.2 Реактивы и материалы

Чистота реактивов — см. раздел 6.

9.2.1 Кислота ледяная уксусная. Следует защищать от воздействия света. Перед применением рекомендуется заморозить до перехода в кристаллическое состояние примерно 90 % вещества, а жидкий остаток удалить.

Предупреждение — Коррозионно-активное вещество. Вызывает сильные ожоги.

9.2.2 Газ-носитель высокой степени чистоты (объемная доля не менее 99,95 %) — аргон, гелий, азот или двуокись углерода.

Предупреждение — Обычно газ-носитель хранят в баллонах под высоким давлением.

9.2.3 Раствор электролита в ячейке, уксусная кислота концентрацией 70 %. Добавляют к 300 см^3 воды (6.2) 700 см^3 ледяной уксусной кислоты (9.2.1) и тщательно перемешивают.

Допускается в качестве электролита в ячейке применять раствор уксусной кислоты концентрации, отличной от приведенной и приготовленный в соответствии с руководством по эксплуатации прибора, если это не снижает точность определения.

9.2.4 Хлорбензол, массовая доля основного вещества не менее 99,8 %.

9.2.5 Изооктан (2,2,4-триметилпентан), не содержащий хлор.

9.2.6 Исходный стандартный раствор хлорбензола для разбавления, 1000 мг/дм^3.

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 аккуратно вносят 1,587 г хлорбензола и разбавляют изооктаном до получения необходимого объема (до метки).

Вычисляют точную концентрацию хлорбензола Cl, мг/дм^3, по формуле

$$Cl = \frac{w m_1 2000}{m_2}, \quad (6)$$

где w — масса хлорбензола, мг;

m_1 — атомная масса хлора;

m_2 — молекулярная масса хлорбензола.

9.2.7 Стандартный раствор хлорбензола, 10 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 вносят пипеткой 0,5 см^3 исходного стандартного раствора хлорбензола (9.2.6) и разбавляют до требуемого объема (до метки) изооктаном.

9.2.8 Кислород, высокой степени чистоты (объемная доля не менее 99,95 %), используемый как окислитель.

9.2.9 Ацетат серебра, очищенный порошок для насыщенного раствора электрода сравнения или раствор другого электролита для заполнения электрода сравнения согласно руководству по эксплуатации прибора.

9.2.10 Серная кислота (при необходимости).

9.2.11 Степень чистоты применяемых газов (носителя и окислителя) должна обеспечивать величину фонового сигнала кулонометра (в отсутствии ввода пробы) в соответствии с требованиями изготовителя оборудования.

9.2.12 Допускается использовать реактивы с аналогичными характеристиками, не снижающие точность определения.

9.3 Подготовка аппаратуры

9.3.1 Настраивают аппаратуру в соответствии с инструкцией по эксплуатации или по типовым рабочим условиям.

9.3.2 Типовые рабочие условия:

скорость подачи окислителя (кислорода) — 160 см^3/мин;

скорость подачи газа-носителя — 40 см^3/мин;

температура в печи:

зона ввода и испарения — 500 °С—700 °С;

зона окисления и выходная зона — не ниже 800 °С;

кулонометр:

напряжение смещения — 240—265 мВ;

коэффициент усиления — примерно 1200.

Рабочие условия могут отличаться от указанных в зависимости от применяемой аппаратуры при условии обеспечения требований 9.4.

9.3.3 При необходимости оптимизируют напряжение смещения для нулевой точки ячейки для титрования введением непосредственно в ячейку 30 мм^3 воды, не содержащей хлора, используя иглу длиной 152,4 мм (6 дюймов). Затем вновь регулируют напряжение смещения нулевой точки для минимизации эффекта разбавления.

Допускается проводить регулировку напряжения смещения нулевой точки в соответствии с рекомендациями изготовителя оборудования.

9.4 Проведение испытания

9.4.1 Промывают несколько раз шприц (9.1.5) пробой промытой фракции 204 °С, отбрасывая промывочную часть. Если изготовителем прибора не рекомендован другой объем пробы для наиболее корректной работы прибора, заполняют шприц приблизительно на 80 %—90 % объема пробой промытой фракции 204 °С, не допуская попадания пузырьков воздуха. Затем переворачивают шприц и перемещают плунжер таким образом, чтобы нижний мениск жидкости попал на отметку, кратную объему 5 или 10 мм^3. Записывают объем жидкости в шприце. После введения образца записывают объем оставшейся жидкости в шприце и вычисляют объем введенного образца по разности объемов.

9.4.2 Допускается для определения массы введенной пробы измерять массу шприца до и после введения образца. Этот метод обеспечивает большую прецизионность (сходимость) результатов, чем метод дозирования объема, только при применении весов, обеспечивающих взвешивание с погрешностью не более 0,00001 г, и аккуратного обращения со шприцом для получения воспроизводимых результатов взвешивания.

Примечание — Для указанных целей используют весы специального класса (I) точности по ГОСТ OIML R 76-1 или ГОСТ Р 53228 с действительной ценой деления, не превышающей 0,00001 г. Для подтверждения характеристик весов и обеспечения процедуры взвешивания с погрешностью не более 0,00001 г проводят их калибровку в условиях эксплуатации.

9.4.3 Вводят образец в пиролизную трубку со скоростью не более 0,5 мм^3/с.

9.4.4 При содержании хлорорганических соединений менее 5 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г) проводят холостое испытание «игла—септа». Для повышения прецизионности результатов вставляют иглу шприца в зону сжигания и ожидают окончания титрования возмущения, вызванного проколом септы и испарением остатков жидкости в игле шприца, затем испытывают образец.

Допускается при содержании хлорорганических соединений менее 5 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г) не проводить холостое испытание «игла—септа» в соответствии с рекомендациями изготовителя оборудования, если точность определения не снижается.

9.4.5 Для образцов, содержащих более 25 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г) хлорорганических соединений, допускается ввод меньшего объема пробы.

9.4.6 Проверяют стабильность параметров системы, анализируя стандартный раствор с известным содержанием соединения хлора (9.2.7), который рекомендуется анализировать каждые 4 ч. Параметры системы считают стабильными, если результаты определения содержания хлора составляют не менее 85 % от значения, установленного для стандартного раствора.

9.4.7 Проводят повторное испытание стандартного раствора (калибровочного стандарта) не менее трех раз.

9.4.8 Перед проведением испытаний проводят холостое испытание системы с изооктаном (9.2.5). Вычитают полученные результаты холостого испытания из результатов для испытуемого образца и из результатов для стандартного раствора (9.2.7).

Как правило, результат холостого испытания с изооктаном составляет не более 0,2 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г) после однократного холостого испытания «игла—септа» по 9.4.4.

9.5 Обработка результатов

9.5.1 Вычисляют массовую долю хлорорганических соединений во фракции 204 °С, Хлорид, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г), по формулам (7)—(9).

9.5.1.1 При использовании микрокулонометров, регистрирующих массовую долю хлорорганических соединений в нанограммах, применяют следующие формулы:

$$\text{Хлорид} = \frac{\text{Показание для испытуемого образца}}{V_S \rho_S RF} - \frac{\text{Показание холостого испытания}}{V_B \rho_B RF} \quad (7)$$

или

$$\text{Хлорид} = \frac{\text{Показание для испытуемого образца}}{M_S RF} - \frac{\text{Показание холостого испытания}}{M_B RF}, \quad (8)$$

где показание — выведенное на дисплей интегрированное значение (испытуемой пробы/стандартного раствора/холостого испытания);

V_S, V_B, V_C — введенный объем испытуемого образца, образца при холостом испытании и стандартного раствора соответственно, мм^3;

ρ_S, ρ_B, ρ_C — плотность испытуемого образца и образца при холостом испытании и стандартного раствора соответственно, г/см^3 (см. 7.5.2);

RF — коэффициент пересчета, т. е. содержание хлорорганических соединений в стандартном образце, деленное на его известное содержание минус показания холостого испытания системы.

$$RF = \frac{\text{Показание для стандартного раствора}}{V_C \rho_C C_s} - \frac{\text{Показание холостого испытания}}{V_B \rho_B C_s}$$

или

$$RF = \frac{\text{Показание для стандартного раствора}}{M_C C_s} - \frac{\text{Показание холостого испытания}}{M_B C_s},$$

M_s, M_B, M_C — масса испытуемого образца, образца при холостом испытании и стандартного раствора соответственно, мг;

C_s — концентрация стандартного раствора, мг/дм^3.

9.5.1.2 При использовании микрокулонометров, имеющих только аналоговый выходной сигнал, поступающий на записывающее устройство, применяют формулу

$$\text{Хлорид} = \frac{A\,X\,0{,}367}{R\,Y\,M\,RF} - B, \quad (9)$$

где A — площадь в соответствующих единицах;

X — чувствительность записывающего устройства на полной шкале, мВ;

0,367 — коэффициент, равный $0{,}367 - \frac{(35{,}45\,\text{г CL/экв})\,(10^{-3}\,\text{В/мВ})\,(10^{6}\,\text{мг/г})}{96500\,\text{Кл/экв}}$,

R — сопротивление, Ом;

Y — площадь, эквивалентная отклику регистрирующего устройства по всей шкале в секунду, измеряемая в единицах площади в секунду;

M — масса испытуемого образца, г;

RF — коэффициент пересчета;

B — показания холостого испытания системы, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г) хлорида.

9.5.1.3 Допускается вычислять массовую долю хлорорганических соединений во фракции 204 °С, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г) с использованием специализированного программного обеспечения анализатора.

9.5.2 Массовую долю хлорорганических соединений в пробе нефти вычисляют, умножая значение массовой доли хлорорганических соединений (органических хлоридов) во фракции 204 °С (см. 9.5) на выход фракции 204 °С f [см. 7.5.1, формула (3)].

9.5.3 За результат испытания принимают среднее арифметическое значение массовой доли хлорорганических соединений в образце нефти, полученное в условиях повторяемости и округленное до первого десятичного знака.

Примечание — При необходимости, после оценки прецизионности результата определения массовой доли хлорорганических соединений в образце нефти, за значение массовой доли хлорорганических соединений во фракции 204 °С для данного испытания может быть принято среднее арифметическое значение, округленное до первого десятичного знака.

10 Метод В

10.1 Аппаратура

10.1.1 Спектрометр рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный, способный измерять скорость счета импульсов рентгенофлуоресцентного излучения Cl, Bi и S в диапазоне длин волн от 0,470 до 0,550 нм. Оптический путь должен быть оптимизирован для уменьшения поглощения первичного и флуоресцентного излучения за счет вакуумирования или заполнения гелием. При вакуумировании образец находится на воздухе, а вакуумируется спектрометрический тракт.

10.1.2 Весы специального класса (I) точности по ГОСТ OIML R 76-1 или ГОСТ Р 53228 с действительной ценой деления, не превышающей 0,001 г.

10.1.3 Пипетки, дозаторы

Допускается для переноса жидкости использовать любые подходящие по объему и химической стойкости пипетки, в том числе дозаторы и одноразовые пластиковые пипетки Пастера.

10.1.4 Кюветы для образца

Используют одноразовые или многоразовые кюветы химически стойкие к испытуемому материалу.

10.1.5 Допускается применять аналогичную аппаратуру, обеспечивающую прецизионность метода.

10.2 Реактивы и материалы

Чистота реактивов — см. раздел 6.

10.2.1 Хлорбензол или другое растворимое в углеводородах соединение хлора для приготовления градуировочных образцов.

10.2.2 Внутренний стандарт — металлорганическое соединение висмута (например, октоат), растворимое в углеводородах. Допускается применять стандартные образцы висмута в углеводородах.

10.2.3 Белое минеральное масло с массовой долей хлора менее 1 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г) или другой подходящий растворитель, например изооктан, содержащий менее 1 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г) хлора. Если содержание хлора в растворителе не установлено, следует удостовериться в отсутствии детектируемого содержания хлора — интенсивность линии хлора при анализе растворителя должна соответствовать содержанию менее 1 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г).

10.2.4 Спирт этиловый ректификованный для очистки кювет, не содержащий хлор, или спирт изопропиловый, не содержащий хлор и серу.

10.2.5 Пленка рентгенопрозрачная толщиной от 3 до 5 мкм для удержания образца в кювете, обеспечивающая низкое поглощение первичного и вторичного рентгеновского излучения. Допускается использовать любую пленку, химически устойчивую к воздействию образца и не содержащую хлор, например, полиэфирную, полипропиленовую, поликарбонатную или полиамидную.

10.2.6 Для мониторинга и коррекции дрейфа рекомендуется использовать образцы стабильного во времени состава, устойчивые к многократному воздействию рентгеновского излучения. Процедуру мониторинга и коррекции дрейфа выполняют в соответствии с инструкцией изготовителя спектрометра.

10.3 Подготовка аппаратуры

10.3.1 Перед каждым использованием очищают и сушат многоразовые кюветы для образца. Для каждого образца следует использовать новый, не применявшийся ранее, чистый отрезок пленки. Не следует прикасаться к внутренней поверхности кюветы, а также к натянутой на кювету пленке, т. к. загрязнения от отпечатков пальцев могут исказить результаты определения массовой доли хлорорганических соединений. Складки на пленке, закрывающей образец в кювете, оказывают влияние на измеряемую интенсивность рентгенофлуоресцентного излучения хлора, поэтому для получения достоверных результатов испытаний необходимо обеспечить равномерное и сильное натяжение пленки.

При использовании пленки из другой партии необходимо проводить проверку калибровки согласно инструкции изготовителя спектрометра.

10.3.2 Устанавливают, готовят к работе и проверяют работоспособность рентгенофлуоресцентного спектрометра в соответствии с рекомендациями изготовителя. Включают спектрометр и выдерживают для стабилизации работы его электронных компонентов.

10.4 Градуировка

Если в инструкции изготовителя спектрометра не указано иное, то градуировку проводят в соответствии с 10.4.1—10.4.8.

10.4.1 Приготовление градуировочных растворов

Готовят градуировочные растворы (ГР-1—ГР-6) разбавлением хлорсодержащего реактива (10.2.1), используя не содержащее хлор белое минеральное масло (10.2.3) или другой подходящий растворитель. Предварительно следует вычислить массовую долю хлора в хлорсодержащем реактиве и готовить градуировочные растворы с учетом полученного значения. При необходимости можно приготовить промежуточный раствор хлорсодержащего реактива в растворителе с массовой долей хлора 200 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г) и готовить градуировочные растворы дальнейшим разбавлением приготовленного промежуточного раствора.

Рекомендуемое содержание хлора в градуировочных растворах приведено в таблице 1.

Таблица 1 — Содержание хлора в градуировочных растворах

Шифр градуировочного раствора	Массовая доля хлора в градуировочном растворе, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)
ГР-1	0 (растворитель, не содержащий хлор)
ГР-2	2
ГР-3	5
ГР-4	10
ГР-5	20
ГР-6	50

10.4.2 При вычислении массовой доли хлора в приготовленных градуировочных растворах C_{Cl}, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г), следует учитывать возможное содержание хлора в растворителе по формуле

$$C_{Cl} = \frac{m_{XCP} C_{XCP} + m_p C_p}{m_{XCP} + m_p}, \quad (10)$$

где m_{XCP} — масса хлорсодержащего реактива, г;

C_{XCP} — массовая доля хлора в хлорсодержащем реактиве, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г);

m_p — масса растворителя, г;

C_p — массовая доля хлора в растворителе, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г).

10.4.3 Приготовление раствора висмута в белом минеральном масле

Для приготовления раствора с массовой долей висмута 5000 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г) растворяют навеску металлорганического соединения висмута (10.2.2) в навеске белого минерального масла. Вычисляют величину навески металлорганического соединения висмута, исходя из массовой доли висмута в этом соединении, а также необходимой общей массы приготовляемого раствора.

10.4.4 Допускается использовать имеющиеся в продаже градуировочные растворы с величинами массовой доли хлора, соответствующими значениям, приведенным в таблице 1. Если растворы уже содержат внесенный внутренний стандарт (10.2.2), при их использовании стадию добавления внутреннего стандарта не применяют.

10.4.5 Приготовление градуировочных образцов (ГО-1—ГО-6)

Добавляют в каждый градуировочный раствор массой (10,00 ± 0,01) г навеску внутреннего стандарта (раствор органического соединения висмута в минеральном масле по 10.4.3) массой (1,000 ± 0,001) г. Масса навески внутреннего стандарта в граммах, равна произведению 0,1 на массу градуировочного раствора в граммах, используемого для приготовления градуировочного образца.

10.4.6 Рекомендуется использовать градуировочные образцы сразу после приготовления. Допускается хранить градуировочные образцы в темном прохладном месте в герметично закрытой емкости не более 6 мес.

10.4.7 Измеряют интенсивность аналитической линии хлора и висмута каждого градуировочного образца по процедурам, изложенным в 10.5. Полученные результаты используют для построения градуировочной зависимости.

10.4.8 Строят градуировочную зависимость, используя программное обеспечение и алгоритмы, предоставленные изготовителем оборудования. Градуировочная зависимость обычно имеет следующий вид

$$C_{Cl} = k_1 \frac{I_{Cl}}{I_{Bi}} + k_0, \quad (11)$$

где C_{Cl} — массовая доля хлора (хлорорганических соединений), млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г);

k_1,k_0 — коэффициенты градуировочной зависимости;

I_{Cl} — интенсивность аналитической линии хлора, импульс/с;

I_{Bi} — интенсивность аналитической линии висмута, импульс/с.

10.4.9 Периодичность градуировки устанавливают в соответствии с инструкцией изготовителя спектрометра.

10.5 Проведение испытания

10.5.1 Смешивают образец свежеотогнанной и промытой фракции 204 °С массой (10,00 ± 0,01) г с внутренним стандартом (см. 10.4.3) массой (1,000 ± 0,001) г.

Примечание — Масса внутреннего стандарта должна быть равна произведению 0,1 на массу образца, используемого для анализа.

10.5.2 Помещают в две кюветы образцы фракции 204 °С, подготовленные по 10.5.1.

После заполнения кюветы необходимо убедиться в отсутствии пузырьков воздуха и подтекания образца, при их обнаружении следует взять новую кювету и заполнить ее новой порцией образца. Испытание проводят сразу после заполнения кюветы.

10.5.3 Устанавливают кюветы с образцами в спектрометр (в пучок первичного излучения) в соответствии с инструкцией изготовителя.

10.5.4 Вместе с двумя испытуемыми образцами устанавливают образец для учета дрейфа. Учитывают дрейф автоматически, используя программное обеспечение спектрометра.

10.5.5 Измерение интенсивности аналитических линий хлора, серы и висмута, а также вычисление массовой доли хлорорганических соединений проводят автоматически, используя программное обеспечение спектрометра.

10.5.6 Если содержание серы в образце фракции 204 °С превышает 0,5 % масс., рекомендуется корректировать результат определения массовой доли хлорорганических соединений на содержание серы. Корректировку проводят автоматически, используя программное обеспечение спектрометра.

10.5.7 Образцы контроля качества следует готовить точно таким же образом, как образцы неизвестного состава.

10.6 Обработка результатов

10.6.1 Вычисляют массовую долю хлорорганических соединений во фракции 204 °С автоматически по градуировочной зависимости.

10.6.2 За единичное определение принимают значение, полученное в одной кювете.

10.6.3 Массовую долю хлорорганических соединений в пробе нефти вычисляют, умножая значение массовой доли хлорорганических соединений (органических хлоридов) во фракции 204 °С на выход фракции 204 °С f [см. 7.5.1, формула (3)].

10.6.4 За результат испытания принимают среднее арифметическое значение массовой доли хлорорганических соединений в образце нефти, полученное в условиях повторяемости и округленное до первого десятичного знака.

Примечание — При необходимости после оценки прецизионности результата определения массовой доли хлорорганических соединений в образце нефти, за значение массовой доли хлорорганических соединений во фракции 204 °С для данного испытания может быть принято среднее арифметическое значение, округленное до первого десятичного знака.

11 Метод Г

11.1 Аппаратура

11.1.1 Используют любой рентгенофлуоресцентный спектрометр следующего типа: волнодисперсионный или энергодисперсионный с монохроматизацией первичного излучения (монохроматический волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный MWDXRF или монохроматический энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный MEDXRF), а также энергодисперсионный (энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный EDXRF) с техническими характеристиками, приведенными в данном разделе. Прецизионность и смещение (систематическая погрешность) должны соответствовать значениям, приведенным в разделе 14, для указанного типа спектрометра.

Предупреждение — Воздействие на организм человека избыточного высокоэнергетического излучения, например, создаваемого рентгенофлуоресцентным спектрометром, вредно для здоровья. Следует принимать соответствующие меры для снижения облучения не только первичным рентгеновским

излучением, но также флуоресцентным и рассеянным рентгеновским излучением. Для определения необходимых мер и способов защиты следует измерять интенсивность излучения спектрометра. Рентгенофлуоресцентный спектрометр эксплуатируют в соответствии с нормами, регулирующими использование ионизирующего излучения.

11.1.2 Волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр с монохроматизацией первичного излучения, предназначенный для определения излучения при длине волны 0,473 нм (4,73 А), включающий следующие узлы.

11.1.2.1 Источник первичного рентгеновского излучения, способный генерировать рентгеновские лучи для возбуждения вторичного излучения хлора. Рекомендуется использовать рентгеновские трубки мощностью более 20 Вт, способные испускать излучение, обладающее параметрами одной или нескольких следующих спектральных линий: Pd Lα, Ag Lα, Ti Kα, Sc Kα или Cr Kα.

11.1.2.2 Оптический путь, оптимизированный для уменьшения поглощения первичного и флуоресцентного излучения за счет вакуумирования или заполнения гелием (11.2.6). При вакуумировании рекомендуемое значение вакуума должно быть не более 2,7 кПа (20 торр). Градуировку и анализ пробы следует проводить в идентичных условиях, в т. ч. при длине оптического пути, значении вакуума или давлении гелия.

11.1.2.3 Монохроматор первичного пучка излучения, предназначенный для излучения с заданными длинами волн и его фокусировки на образце.

11.1.2.4 Монохроматор с фиксированным каналом, предназначенный для дисперсии рентгеновских лучей линии хлора Kα.

11.1.2.5 Детектор, оптимизированный для эффективной регистрации излучения, соответствующего линии хлора Kα.

11.1.2.6 Анализатор одноканальный подсчета интенсивности излучения хлора (с возможностью исключения влияния мешающих факторов) с функцией преобразования сигнала, обработки спектра и преобразования результатов в единицы содержания хлора.

11.1.3 Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр с монохроматизацией первичного излучения, включающий следующие узлы.

11.1.3.1 Источник первичного рентгеновского излучения — рентгеновская трубка с серебряным или палладиевым анодом в сочетании с монохроматизирующей рентгеновской оптикой Брэгга (оптика, использующая явление рассеяния Bragg, на основе кристаллов из высокоориентированного пиролитического графита, выделяющая монохроматическую часть излучения). Монохроматор должен пропускать монохроматическое рентгеновское излучение, соответствующее линии L серебра или палладия. Допускается использовать анод из других материалов и другой монохроматор, при этом прецизионность и смещение могут отличаться от установленных в настоящем стандарте.

11.1.3.2 Оптический путь спектрометра должен позволять продувку (заполнение) гелием (11.2.6). Альтернативным может быть вакуумирование оптического пути не более 4,0 кПа (30,4 торр). Определяют необходимость использования вакуума или заполнения гелием, исходя из условий испытания и рекомендаций изготовителя спектрометра.

11.1.3.3 Детектор рентгеновского излучения с разрешающей способностью не более 175 эВ при 5,9 кэВ (10000 счетов в секунду). Пригоден кремниевый детектор с камерой дрейфа (дрифтовый). Использование системы детектирования с указанным минимальным спектральным разрешением позволяет исключить потенциальный эффект спектральной интерференции, вызванный наличием в пробе фракции 204 °С серы и других элементов.

11.1.3.4 Электронная система преобразования сигнала и обработки данных, выполняющая функции измерения интенсивности рентгеновского излучения, обработки спектров путем вычитания фона и разложения на составляющие, вычисления поправок на частичное перекрытие (наложение линий) и преобразования интенсивности рентгенофлуоресцентного излучения линии хлора в значение содержания хлора, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г).

11.1.4 Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр, включающий в себя следующие узлы.

11.1.4.1 Источник рентгеновского излучения — рентгеновская трубка с энергией возбуждения не менее 2,9 кэВ.

11.1.4.2 Детектор рентгеновского излучения с высокой чувствительностью и разрешающей способностью (полной шириной на половине высоты максимума) не более 175 эВ при 5,9 кэВ (10000 счетов в секунду). Пригоден кремниевый детектор с камерой дрейфа (дрифтовый).

11.1.4.3 Фильтры выделения излучения линии Kα хлора из других рентгеновских лучей с различной энергией или другие средства при использовании программного обеспечения.

11.1.4.4 Оптический путь спектрометра должен позволять продувку гелием (11.2.6). Альтернативно можно применять вакуумирование оптического пути не более 4,0 кПа (30,4 торр).

11.1.4.5 Электронная система преобразования сигнала и обработки данных, выполняющая функции измерения интенсивности рентгеновского излучения не менее чем в двух областях спектра, коррекции спектральных наложений, коррекции фонового сигнала и преобразования интенсивности излучения линии флуоресценции хлора в массовую долю хлора, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г).

11.1.5 При использовании рентгеновских спектрометров любого типа для данного метода дополнительно требуется следующая аппаратура и материалы:

11.1.5.1 Дисплей или принтер для вывода результата определения массовой доли хлора, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г).

11.1.5.2 Кювета многоразовая для пробы, совместимая с геометрией спектрометра, а также с химическим составом пробы. Рекомендуется использовать одноразовые кюветы. Кювета не должна протекать при установке рентгенопрозрачной пленки (11.1.5.3).

11.1.5.3 Пленка рентгенопрозрачная для удержания образца в кювете (11.1.5.2), выполняющая функцию окошка с низким поглощением рентгеновского излучения при прохождении рентгеновских лучей к пробе и от нее. Используют любую рентгенопрозрачную пленку, не содержащую хлор, стойкую к воздействию образца, например, из полиэфира, полипропилена, поликарбоната или полиамида. Образцы с высоким содержанием ароматических углеводородов могут растворять пленку из полиэфира или поликарбоната.

11.1.5.4 Весы по 7.1.12.

11.2 Реактивы и материалы

11.2.1 Чистота реактивов — см. раздел 6.

11.2.2 Пробы для проверки градуировки

Для проверки работы спектрометра, а также определения прецизионности и правильности исходной градуировки (см. 11.5.10) применяют образцы одного или нескольких жидких нефтепродуктов или нефти с известным либо установленным содержанием хлора, не используемые для построения градуировочной кривой.

11.2.3 Хлорсодержащее соединение (трихлорэтилен или 1,2,4-трихлорбензол) — стандарт высокой чистоты с сертифицированным содержанием хлора. При вычислении точных концентраций хлора в градуировочных растворах используют сертифицированное значение хлора.

Допускается применять для градуировки прибора готовые стандартные растворы с известной концентрацией хлора.

11.2.4 Газ для приборов, оснащенных поточными пропорциональными счетчиками. Чистота газа должна соответствовать требованиям (спецификации) изготовителя прибора.

11.2.5 Образец(цы) для мониторинга и коррекции дрейфа спектрометра (при необходимости)

Для мониторинга и коррекции дрейфа рекомендуется использовать стандартные образцы постоянного состава, устойчивые к многократному воздействию рентгеновского излучения: жидкие нефтепродукты, металлические сплавы, сплавленные стеклянные диски.

Не допускается использовать жидкости, прессованные порошки и твердые материалы, разрушающиеся при многократном воздействии рентгеновского излучения.

Число импульсов в секунду (скорость счета) при измерении сигнала от образца для коррекции дрейфа в сочетании с заданным временем накопления сигнала должно быть достаточным для получения относительной погрешности измерения сигнала не более 1 %. Число импульсов в секунду от образца для учета дрейфа измеряют при градуировке спектрометра (см. 11.5.8), а затем — при проведении испытания (см. 11.6.1). Результаты этих двух измерений используют для вычисления коэффициента коррекции дрейфа (см. 11.7.1).

Коррекцию дрейфа обычно осуществляют автоматически с использованием программного обеспечения спектрометра, при необходимости ее можно вычислить вручную. Для рентгеновских спектрометров с высокой стабильностью коэффициент коррекции дрейфа может незначительно отличаться от единицы.

Влияние эффекта коррекции дрейфа на прецизионность и смещение данного метода испытаний не установлено.

11.2.6 Гелий газообразный чистотой не менее 99,9 % для приборов с опцией продувки оптического пути гелием (для некоторых анализаторов). При использовании гелия относительные колебания давления и температуры должны быть не более 10 %. При подключении нового баллона с гелием для проверки отсутствия воздуха в линии подачи гелия следует провести холостое испытание любого образца с известной концентрацией.

11.2.7 Образцы для контроля качества

Используют стабильные образцы нефти или нефтепродуктов, или твердые вещества, представительные для испытуемых образцов, которые регулярно испытывают для подтверждения стабильности измерений статистическими методами (см. раздел 13).

Рекомендуется при подтверждении стабильности результатов использовать контрольные карты. Процедуры контроля качества находятся в компетенции лаборатории.

Образцы для контроля качества готовят, объединяя (смешивая) неиспользованные остатки стабильных типовых проб для испытания. Образцы для контроля качества должны быть стабильны.

11.2.8 Белое минеральное масло — особо чистый реактив, содержащий не более 1 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г) хлора, или другой соответствующий растворитель, содержащий не более 1 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г) хлора. При наличии хлора его содержание следует учитывать при вычислении концентрации градуировочных стандартов (см. 11.5.1). Если содержание хлора в растворителе или реактиве не установлено, следует подтвердить его отсутствие. Для приготовления градуировочных стандартов используют компоненты самой высокой степени чистоты.

При вычислении результатов важно измерять и корректировать соотношение содержания углерода и водорода (см. 11.7.9), если оно значительно отличается от калибровочных стандартов.

11.3 Подготовка к проведению испытания

11.3.1 При использовании кювет многоразового использования перед каждым испытанием их следует вымыть, используя этиловый ректифицированный или изопропиловый спирт для очистки кювет, не содержащий хлора, и высушить. Одноразовые кюветы повторно не используют. Для каждого образца используют новый отрезок рентгенопрозрачной пленки для кюветы. Не прикасаются к внутренней поверхности кюветы, пленке на кювете и оптическому окошку спектрометра (при наличии), поскольку их загрязнение может оказать влияние на прохождение вторичного излучения и аналитический сигнал. Следы отпечатков пальцев могут влиять на результат испытания образцов с низким содержанием хлора. Складки на пленке, закрывающей образец в кювете, будут оказывать влияние на измеряемую интенсивность рентгенофлуоресцентного излучения хлора, поэтому для получения достоверных результатов важно, чтобы пленка была равномерно натянутой и чистой.

11.3.2 При выборе пленки следует учитывать химический состав и физическое состояние образца, а также время его контакта с кюветой. Образцы с высоким содержанием ароматических углеводородов могут растворять полиэфирные, полипропиленовые и поликарбонатные пленки. В таких случаях для оптических окошек кроме перечисленных можно использовать другие материалы, при условии, что они не содержат элементных загрязнений. Необходимо следовать инструкциям изготовителя спектрометра.

В связи с тем, что у имеющихся в продаже пленок в зависимости от поставляемой партии могут варьироваться содержание примесей и толщина, рекомендуется перед использованием пленки каждой новой партии проводить процедуру подтверждения достоверности градуировки по образцам для проверки градуировки (см. 11.2.2). Если меняется тип, толщина или состав пленки оптических окошек, может потребоваться повторная градуировка спектрометра.

11.3.3 Сборку кюветы, помещение в нее образца и установку ее в спектрометр следует проводить в соответствии с инструкцией по эксплуатации, используя оптимальные практические методы. Несмотря на небольшой оптический путь вторичного излучения хлора, степень его рассеяния на кювете и образце может быть разной. Следует убедиться, что кювета заполнена за пределами минимального уровня, выше которого дополнительный объем образца не окажет существенного влияния на скорость счета. Обычно заполняют кювету более чем на половину ее вместимости. После заполнения кюветы и установки пленки необходимо предусмотреть возможность вентиляции кюветы для предотвращения деформации пленки образовавшимися парами компонентов образца.

11.3.4 Необходимо убедиться в отсутствии утечки образца из кюветы и проводить испытание сразу после заполнения кюветы. Не следует оставлять образец в кювете перед проведением испытания дольше, чем это необходимо.

11.3.5 Если спектрометр (11.1.1) оснащен сменным вторичным (защитным) окошком, следует периодически его проверять, очищать и менять пленку при обнаружении на нем складок, повреждений или загрязнений. При замене пленки следует соблюдать требования инструкции по эксплуатации и меры предосторожности, приведенные в 11.3.1 и 11.3.2.

11.4 Подготовка аппаратуры

11.4.1 Устанавливают и готовят спектрометр в соответствии с рекомендациями изготовителя. Перед началом работы прогревают спектрометр для стабилизации его электронной схемы, затем проводят проверочные процедуры. Для обеспечения оптимальной стабильности желательно, чтобы спектрометр был включен постоянно.

11.4.2 Используют время счета *T*, рекомендованное изготовителем спектрометра, для ожидаемых минимальных содержаний хлора.

11.5 Градуировка

11.5.1 Готовят набор градуировочных стандартов (образцов), охватывающих ожидаемый диапазон значений массовой доли хлора в испытуемых пробах, разбавляя по массе стандартный раствор хлорорганического соединения (например, трихлорэтилен или 1,2,4-трихлорбензол) белым минеральным маслом, не содержащим хлор (11.2.8), или другим подходящим растворителем. Используемые при испытании стандартные образцы должны быть получены из надежных и проверенных источников; можно использовать имеющиеся в продаже готовые стандартные образцы с сертифицированными значениями массовой доли хлора. Значение массовой доли хлора в испытуемых пробах должно быть в пределах диапазона используемого градуировочного стандарта (образца). Рекомендуемые номинальные значения массовой доли хлора в градуировочных стандартах (образцах): 0 (растворитель без добавления хлора), 1, 5, 10, 25, 50 и 100 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г) или в соответствии с рекомендациями изготовителя спектрометра.

11.5.2 Рекомендуется градуировать спектрометр в диапазоне выше ожидаемой массовой доли хлорорганических соединений в нефти, поскольку дистилляция образца нефти приводит к концентрированию хлорорганических соединений в получаемой фракции 204 °С по сравнению с исходной пробой нефти. Для выбора оптимального градуировочного диапазона используют значение выхода фракции 204 °С, см. формулу (3). Например, если выход фракции 204 °С составляет 0,5, то можно ожидать, что измеренная массовая доля хлоридов во фракции 204 °С будет в два раза больше, чем в нефти.

11.5.3 Вычисляют массовую долю хлора Cl в каждом приготовленном калибровочном стандарте (образце), млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г), учитывая любое наличие хлора в растворителе, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г), по формуле

$$Cl = [(CD\ Cl_{CD}) + (WMO\ Cl_{WMO})] / (CD + WMO), \quad (12)$$

где CD — фактическая масса хлорсодержащего соединения, г;

Cl_{CD} — массовая доля хлора в хлорсодержащем соединении, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г) [например, 0,8095 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г) — для трихлорэтилена];

WMO — фактическая масса белого минерального масла, г;

Cl_{WMO} — массовая доля хлора в белом минеральном масле, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г).

11.5.4 Альтернативно можно применять имеющиеся в продаже стандартные образцы при условии, что известны значения точной массовой доли хлора в них и они близки к рекомендуемым номинальным значениям массовой доли хлора, указанным в 11.5.1.

11.5.5 Хранят все образцы для градуировки и образцы для контроля качества в защищенном от воздействия света прохладном помещении в темных или обернутых непрозрачным материалом стеклянных емкостях, закрытых стеклянными пробками или винтовыми крышками из инертного пластика. При образовании осадка или изменении содержания образец не используют.

11.5.6 Формируют набор данных для построения градуировочной кривой по результатам определения интенсивности вторичного излучения хлора для каждого стандартного образца по 11.6 и 11.7.

11.5.7 Строят градуировочную кривую, используя программное обеспечение и алгоритмы, предоставляемые изготовителем спектрометра. Градуировочная кривая обычно имеет одну из следующих линейных форм (точная форма приведена в документации к программному обеспечению спектрометра):

$$I = \mathrm{Cl}\, m + b; \quad (13)$$

$$\mathrm{Cl} = I\, m + b, \quad (14)$$

где I — интенсивность излучения хлора;

Cl — массовая доля хлора, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г);

m — угол наклона;

b — отрезок, отсекаемый на вертикальной оси координат.

11.5.8 При использовании образцов для контроля дрейфа после завершения градуировки определяют интенсивность излучения от одного или нескольких контрольных образцов. Полученное при этом значение соответствует коэффициенту А по формуле (15).

11.5.9 Если в спектрометре используют прямое измерение интенсивности аналитического сигнала серы, для введения поправки к массовой доли хлора может потребоваться построение градуировочной зависимости аналитического сигнала серы от ее содержания в образцах. При необходимости строят градуировочную кривую с использованием программного обеспечения и алгоритмов, предоставленных изготовителем спектрометра. Градуировочная зависимость может быть эмпирической или с использованием фундаментальных параметров (уточнения приведены в документации на программное обеспечение спектрометра).

11.5.10 После завершения градуировки для ее проверки определяют массовую долю хлора одного или нескольких образцов (см. 11.2.2). Полученные значения должны быть в диапазоне, определяемом значением критической разности для данного образца (установленное значение плюс/минус воспроизводимость данного метода). В противном случае следует повторить градуировку с применением соответствующих процедур исключения образцов с выпадающими значениями.

Рекомендуется использовать приборы с автоматической процедурой градуировки и исключения образцов с выпадающими значениями.

При оценке надежности и достоверности градуировки необходимо также учитывать степень несоответствия матриц испытуемых и градуировочных образцов. Для этих целей разрабатывают карты статистического контроля качества для определения, что метод находится в пределах требуемых параметров статистического контроля, как это описано в разделе 13.

11.6 Проведение испытания

11.6.1 Если используют образцы для коррекции дрейфа, то ежедневно перед испытанием неизвестных образцов следует анализировать образцы коррекции дрейфа и определять скорость счета B (см. 11.7.1), используя образцы, которые применяли при калибровке.

11.6.2 Готовят образец в соответствии с 11.3. Образцы для контроля качества следует готовить и испытывать аналогично любой неизвестной пробе.

11.6.3 Помещают кювету с испытуемым образцом в пучок рентгеновского излучения в соответствии с инструкцией изготовителя спектрометра. Дают рентгеновскому оптическому пути прийти в равновесие.

11.6.4 При использовании волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра с монохроматизацией первичного излучения определяют интенсивность I аналитической линии хлора, разделив общее число импульсов, накопленных за время измерения, на время измерения в секундах, см. формулу (13). Вычисляют массовую долю хлора в образце по 11.7.

11.6.5 Если содержание серы в образце фракции 204 °С превышает 0,5 % масс., рекомендуется корректировать результат определения содержания хлора на содержание серы. Поправку вносят автоматически с использованием программного обеспечения спектрометра или вводят содержание серы вручную, или прямым измерением интенсивности линии серы в испытуемом образце. Способ корректировки следует уточнять в документации на программное обеспечение спектрометра.

11.6.6 При использовании энергодисперсионных спектрометров с монохроматизацией первичного излучения определяют площадь пика флуоресцентной линии хлора Kα при 2,622 кэВ. Вычисляют интегральную скорость счета от атомов хлора, вычитая из общего значения интегральную скорость счета от фона. Спектр участка фона, измеренный с помощью не содержащего хлора белого минерального масла или другой холостой пробы с соответствующей матрицей, сопоставляют со спектром образца на участке данной спектральной линии в соответствии с инструкцией изготовителя спектрометра, затем

вычитают интегральную интенсивность спектра фона из интегральной интенсивности спектра образца (см. примечание). Определяют скорректированную скорость счета и вычисляют массовую долю хлора в образце в соответствии с разделом 11.7.

Примечание — При использовании рентгеновской трубки с серебряным анодом были признаны приемлемыми области в диапазоне от 2,8 до 3,3 кэВ. При использовании рентгеновской трубки с палладиевым анодом приемлемыми были признаны области в диапазоне от 2,7 до 3,2 кэВ. Следует убедиться в отсутствии наложений спектра хлора в задействованных для анализа областях спектра.

11.6.7 Поправку на серу для энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра с монохроматизацией первичного излучения вносят автоматически с помощью программного обеспечения спектрометра или вводят содержание серы вручную, или измеряют содержание серы в образце. Способ корректировки следует уточнять в документации на программное обеспечение спектрометра.

11.6.8 При использовании энергодисперсионных спектрометров без монохроматизации первичного излучения массовую долю хлора вычисляют автоматически по градуировочной зависимости, используя программное обеспечение спектрометра.

11.6.9 Поправку на серу для энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра без монохроматизации первичного излучения вносят автоматически с помощью программного обеспечения спектрометра или вводят содержание серы вручную, или измеряют содержание серы в образце. Способ корректировки следует уточнять в документации на программное обеспечение спектрометра.

11.6.10 Если измеренная интенсивность линии хлора для исследуемого образца больше, чем максимальная скорость счета для применяемой калибровочной кривой, то необходимо количественно разбавить свежую порцию образца растворителем, используемым для приготовления калибровочных растворов. После этого повторяют испытание разбавленного образца по 11.6.2—11.6.9.

11.7 Обработка результатов

11.7.1 При использовании образца для мониторинга дрейфа (опционально) вычисляют коэффициент коррекции дрейфа F для ежедневных изменений чувствительности прибора по формуле

$$F = A/B, \tag{15}$$

где A — скорость счета, определенная во время калибровки (см. 11.5.8);

B — скорость счета, определенная при проведении испытания.

Если дрейф не используют, F принимают равным 1.

11.7.2 При использовании волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра с монохроматизацией первичного излучения вычисляют скорректированную на дрейф скорость счета или интенсивность I_{cor} для испытуемого образца по формуле

$$I_{cor} = FI, \tag{16}$$

где F — коэффициент коррекции дрейфа, вычисленный по формуле (15);

I — интенсивность (чистая скорость счета) для испытуемого образца.

11.7.3 Вычисляют массовую долю хлора Cl в испытуемом образце, используя скорректированную на дрейф скорость счета I_{cor} вместо I в формуле (13).

Рекомендуется использовать приборы с автоматической функцией вычисления.

Использование коэффициента F для коррекции скорости счета хлора не обязательно.

11.7.4 Для энергодисперсионных спектрометров с монохроматизацией первичного излучения чистая скорость счета или интенсивность определяется спектральной разверткой линии хлора Kα после вычитания спектра фона.

Использование коэффициента F для коррекции скорости счета хлора не обязательно.

11.7.5 Вычисляют массовую долю хлора Cl в образце внесением скорректированной скорости счета (за вычетом фона) в формулу (13). Обычно изготовитель (поставщик) спектрометра предоставляет программное обеспечение для требуемых вычислений.

11.7.6 Для энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра без монохроматизации первичного излучения массовую долю хлора вычисляют автоматически по параметрам градуировки, используя программное обеспечение спектрометра.

11.7.7 Если содержание серы в образце фракции 204 °С превышает 0,5 % масс., рекомендуется вносить поправки на величину интенсивности излучения атомов хлора как на влияние изменения матрицы, так и на содержание серы, поскольку возможно перекрывание спектральных линий серы и хлора. Программное обеспечение изготовителя спектрометра обычно позволяет учитывать оба фактора или один из них (матричное влияние и спектральное наложение). Следуют рекомендациям изготовителя спектрометра в части применения указанных поправок на содержание серы.

11.7.8 Если испытуемый образец был приготовлен из количественно разбавленной пробы, то корректируют измеренную массовую долю на разбавление пробы. Вычисляют массовую долю хлора Cl_o в исходной неразбавленной пробе по формуле

$$Cl_o = [Cl_d(M_o + M_b)/M_o] - [Cl_b M_o + M_b)/M_o] - [Cl_b(M_b/M_o)], \quad (17)$$

где Cl_d — массовая доля хлора в образце разбавленной пробы (см. 11.6.10), млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г);

M_o — масса исходной пробы, г;

M_b — масса использованного растворителя, г;

Cl_b — массовая доля хлора в растворителе, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г).

11.7.9 При использовании для приготовления градуировочных стандартов белого минерального масла корректируют соотношение углерод/водород (С/Н) по формуле

$$Cl_{C/H} = \{[1{,}195 - 0{,}0164\ (C/H)_{БММ}]/[1{,}95 - 0{,}0164\ (C/H)]\}\ Cl_{БММ}, \quad (18)$$

где $Cl_{C/H}$ — массовая доля хлора, скорректированная на матричные различия соотношения С/Н;

$C/H_{БММ}$ — соотношение С/Н по массе для белого минерального масла, обычно равно 5,7;

С/Н — соотношение углерода/водород по массе для пробы;

$Cl_{БММ}$ — массовая доля хлора, полученная по градуировочной кривой.

11.7.10 При испытании неизвестных проб следует учитывать различия в соотношении углерода и водорода (С/Н по массе) с имеющимся для градуировочных образцов (матричный эффект). Для разных типов матриц должно быть скорректировано значение $Cl_{БММ}$. Если стандартные образцы приготовлены с использованием других растворителей, используют соответствующее соотношение С/Н вместо $C/H_{БММ}$. Различия соотношения С/Н градуировочных и испытуемых образцов может вносить погрешность в получаемый результат. Решение о корректировке в соответствии с формулой (18) принимает аналитик с учетом инструкции изготовителя спектрометра.

11.7.11 Содержание хлорорганического соединения в исходном образце нефти вычисляют умножением значений концентрации хлорида во фракции 204 °С Cl в формуле (13) и формуле (14) на выход фракции 204 °С *f* в формуле (3).

11.7.12 За результат испытания принимают среднее арифметическое значение массовой доли хлорорганических соединений в образце нефти, полученное в условиях повторяемости и округленное до первого десятичного знака.

Примечание — При необходимости, после оценки прецизионности результата определения массовой доли хлорорганических соединений в образце нефти, за значение массовой доли хлорорганических соединений во фракции 204 °С для данного испытания может быть принято среднее арифметическое значение, округленное до первого десятичного знака.

12 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать:

- обозначение настоящего стандарта;
- дату проведения испытаний;
- идентификацию образца;
- метод испытаний — А, Б, В или Г (MWDXRF, MEDXRF или EDXRF);
- массовую долю хлорорганических соединений во фракции, выкипающей до температуры 204 °С, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г) (при необходимости);
- результат испытаний — массовую долю хлорорганических соединений нефти, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г);

- любое отклонение от стандартных требований к испытанию.

Допускается в протоколе испытаний указывать дополнительную информацию.

13 Обеспечение качества/контроль качества (ОК/КК)

13.1 Подтверждают рабочие характеристики прибора и качество процедуры испытаний, анализируя образец для контроля качества.

Для контроля качества полной процедуры испытаний используют образцы нефти, для подтверждения работы прибора допускаются использовать образцы фракции 204 °С.

13.2 Если в лаборатории уже разработаны протоколы ОК/КК, их можно использовать для подтверждения надежности результатов испытаний. Если такие протоколы отсутствуют, можно использовать приложение А в качестве системы ОК/КК.

13.3 Дополнительно при использовании методов В и Г должны быть соблюдены следующие требования к ОК/КК:

13.3.1 Рекомендуется перед проведением испытания, но не чаще одного раза в день, анализировать образец холостой градуировочной пробы дополнительно к испытаниям образца для контроля качества (см. 11.2.7). Массовая доля хлора в образце должна быть не более 1 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г).

Если массовая доля хлора более 1 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г), повторяют испытание новой холостой пробы с использованием новой кюветы. Если полученное значение по-прежнему более 1 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г), проводят повторную градуировку прибора и повторяют испытание холостой пробы (используют для этого новую пробу и новую кювету). Если результат выпадает за пределы допустимого диапазона, проводят полную градуировку. Если загрязнилось загрузочное отверстие для пробы, особенно при испытании проб с содержанием хлоридов не более 20 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г), то перед дальнейшим использованием его следует открыть и очистить в соответствии с рекомендациями изготовителя.

Для получения большей точности градуировки при низких концентрациях хлоридов можно изменить весовой коэффициент в регрессии или изменить используемый метод взвешивания. Многие пакеты программного обеспечения по умолчанию используют метод оценки погрешности результатов взвешивания с использованием расчета среднеквадратичной погрешности, наряду с этим существует возможность оценки с применением линейной погрешности или оценки отсутствия погрешности.

13.3.2 Валидация результатов

После испытания образца для контроля качества или неизвестного образца следует выполнить процедуру валидации измерения. Для этого аналитику необходимо проверить наличие очевидных признаков дефектов образца, таких, как протечка кювет, плохое натяжение пленки на кюветы для пробы, а также проверить состояние защитной пленки вторичного окошка.

13.3.3 Оценка результатов испытания

Если полученные результаты испытаний выходят за пределы нормальных допустимых значений, то для их подтверждения следует провести повторное испытание.

13.3.4 При использовании продувки оптической системы прибора газом следует проводить регулярные проверки для подтверждения соответствия продувки спецификации изготовителя прибора.

13.3.5 Образцы для контроля качества, образцы для мониторинга и контроля дрейфа (при использовании) следует испытывать регулярно, в качестве контрольных образцов в этом случае можно применять аттестованные стандартные образцы. Границы допустимых значений для результатов проверок должны быть такими, чтобы в случае выхода результатов за их пределы была проведена повторная градуировка или коррекция дрейфа.

Если при текущем мониторинговом испытании результаты выходят за допустимые уровни, повторяют все измерения за период между последним приемлемым результатом мониторинга и моментом возникновения несоответствия.

14 Прецизионность и смещение

При необходимости проверку приемлемости результатов испытаний (массовая доля хлорорганических соединений в образце нефти) в условиях повторяемости проводят по ГОСТ Р ИСО 5725-6.

14.1 Прецизионность

Прецизионность методов испытаний установлена по результатам статистического анализа результатов межлабораторных испытаний.

Если в метод испытаний вносят изменения, то указанные ниже значения прецизионности могут быть неприменимы.

Межлабораторные испытания с использованием методов А и Б проводили на 10 пробах нефти, подготовленных из нефти четырех марок. Результаты дистилляции предоставили 10 лабораторий. Восемь лабораторий проводили испытания по методу А, шесть лабораторий — по методу Б. Результаты одной лаборатории исключены из статистики для метода А.

Межлабораторные испытания с использованием метода В проводили в восьми лабораториях по специально разработанной программе и методике проведения испытаний.

Межлабораторные испытания с использованием метода Г проводили в восьми лабораториях; выполняли дистилляцию 10 проб нефти с дублированием на холостой пробе и промывали 20 фракций 204 °С.

Шесть из восьми лабораторий проводили испытание каждой промытой фракции 204 °С с использованием монохроматического волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра, монохроматического энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного и энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра — по три испытания на каждой пробе фракции 204 °С. В одной лаборатории испытывали каждую промытую фракцию 204 °С, используя монохроматический волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр и монохроматический энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр, а еще одна лаборатория использовала каждую промытую фракцию 204 °С один раз с применением монохроматического волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра и два раза, применяя два монохроматических энергодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометра двух разных изготовителей. Для испытаний были задействованы восемь монохроматических волнодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометров, девять монохроматических энергодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометров и шесть энергодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометров. Полученные данные не позволяют оценить общую прецизионность метода, поэтому была установлена прецизионность для каждого типа спектрометра.

Примечание — Допускается при необходимости использовать среднее арифметическое значение массовой доли хлорорганических соединений во фракции 204 °С, полученное вне установленного диапазона показателей прецизионности для исходного образца нефти при этом в протоколе испытаний в качестве результатов испытания (массовая доля хлорорганических соединений в образце нефти) для методов А, Б, Г указывают — «менее 1 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)», а для метода В — «менее 2 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)».

14.1.1 Повторяемость *r*

Расхождение результатов последовательных испытаний, полученных одним и тем же аналитиком с использованием одной и той же аппаратуры при одинаковых условиях эксплуатации на идентичном испытуемом материале в течение короткого промежутка времени при нормальном и правильном выполнении метода, может превышать следующие значения только в одном случае из 20.

14.1.1.1 Метод А

Повторяемость определения массовой доли хлорорганических соединений для любой заданной концентрации хлора от 1 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г) в исходном образце нефти вычисляют по формуле

$$r = 0{,}32\ (X + 0{,}33)^{0{,}644}, \qquad (19)$$

где X — массовая доля хлорорганических соединений в образце нефти, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г);

Вычисленная по формуле (19) повторяемость, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г), для метода А приведена в таблице 2.

Таблица 2 — Повторяемость для метода А

Массовая доля хлора, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)	Повторяемость *r*
1	0,4
2	0,6
3	0,7
4	0,8

Окончание таблицы 2

Массовая доля хлора, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)	Повторяемость r
5	0,9
6	1,1
8	1,3
10	1,4
12	1,6

14.1.1.2 Метод Б

Повторяемость определения массовой доли хлорорганических соединений для любой заданной концентрации хлора от 1 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г) в исходном образце нефти вычисляют по формуле

$$r = 1{,}01(X - 0{,}17)^{0{,}467}, \quad (20)$$

где X — массовая доля хлорорганических соединений в образце нефти, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г).

Вычисленная по формуле (20) повторяемость, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г), для метода Б приведена в таблице 3.

Таблица 3 — Повторяемость для метода Б

Массовая доля хлора, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)	Повторяемость r
1	0,9
2	1,3
3	1,6
4	1,9
5	2,1
6	2,3
8	2,6
10	2,9
12	3,2

14.1.1.3 Метод В

Повторяемость определения массовой доли хлорорганических соединений от 2 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г) в образце нефти вычисляют по формуле

$$r = 0{,}643\, X^{0{,}44}, \quad (21)$$

где X — массовая доля хлорорганических соединений в образце нефти, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г).

14.1.1.4 Метод Г

Повторяемость определения массовой доли хлорорганических соединений для любой заданной концентрации хлора от 1 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г) в исходном образце нефти в зависимости от применяемого спектрометра следующая:

для монохроматического волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра

$$r = 0{,}643\, X^{0{,}44}, \quad (22)$$

для монохроматического энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра

$$r = 0{,}591\, X^{0{,}44}, \quad (23)$$

для энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра

$$r = 0{,}934\ (X + 0{,}4)^{0{,}48}, \quad (24)$$

где X — массовая доля хлорорганических соединений, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г).

Вычисленная по формулам (22)—(24) повторяемость, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г), для метода Г приведена в таблице 4.

Таблица 4 — Повторяемость для метода Г

Массовая доля хлора, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)	Повторяемость r при использовании спектрометра		
	монохроматического волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного	монохроматического энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра	энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного
1	0,6	0,6	1,1
2	0,9	0,8	1,4
3	1,0	1,0	1,7
4	1,2	1,1	1,9
5	1,3	1,2	2,1
6	1,4	1,3	2,3
8	1,6	1,5	2,6
10	1,8	1,6	2,9
12	1,9	1,8	3,1

14.1.2 Воспроизводимость *R*

Расхождение результатов двух единичных и независимых испытаний, полученных разными аналитиками, работающими в разных лабораториях, на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода, может превышать приведенные значения только в одном случае из 20.

14.1.2.1 Метод А

Воспроизводимость R определения массовой доли хлорорганических соединений для любой заданной концентрации хлора от 1 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г) в исходном образце нефти вычисляют по формуле

$$R = 0{,}7\ (X + 0{,}33)^{0{,}644}, \quad (25)$$

где X — массовая доля хлорорганических соединений в образце нефти, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г).

Вычисленная по формуле (26) воспроизводимость R, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г), для метода А приведена в таблице 5.

Таблица 5 — Воспроизводимость для метода А

Массовая доля хлора, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)	Воспроизводимость R
1	0,8
2	1,2
3	1,5
4	1,8
5	2,1
6	2,3
8	2,7
10	3,1
12	3,5

14.1.2.2 Метод Б

Воспроизводимость определения массовой доли хлорорганических соединений для любой заданной концентрации хлора от 1 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г) в исходном образце нефти вычисляют по формуле

$$R = 1{,}32\ (X - 0{,}17)^{0{,}467}, \quad (26)$$

где X — массовая доля хлорорганических соединений в образце нефти, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г).

Вычисленная по формуле (26) воспроизводимость R, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г), для метода Б приведена в таблице 6.

Таблица 6 — Воспроизводимость для метода Б

Массовая доля хлора, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)	Воспроизводимость R
1	1,2
2	1,8
3	2,1
4	2,5
5	2,8
6	3,0
8	3,5
10	3,8
12	4,2

14.1.2.3 Метод В

Воспроизводимость определения массовой доли хлорорганических соединений для любой заданной концентрации хлора от 2 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г) в исходном образце нефти вычисляют по формуле

$$R = 1{,}235\ X^{0{,}44}, \quad (27)$$

где X — массовая доля хлорорганических соединений в образце нефти, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г).

14.1.2.4 Метод Г

Воспроизводимость определения массовой доли хлорорганических соединений для любой заданной концентрации хлора от 1 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г) в исходном образце нефти в зависимости от применяемого спектрометра следующая:

для монохроматического волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра

$$R = 1{,}235\ X^{0{,}44}, \quad (28)$$

для монохроматического энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра

$$R = 1{,}500\ X^{0{,}44}, \quad (29)$$

для энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра

$$R = 2{,}000\ (X + 0{,}4)^{0{,}48}, \quad (30)$$

где X — массовая доля хлорорганических соединений в образце нефти, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г).

Вычисленная по формулам (28)—(30) воспроизводимость, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г), для метода Г приведена в таблице 7.

Таблица 7— Воспроизводимость для метода Г

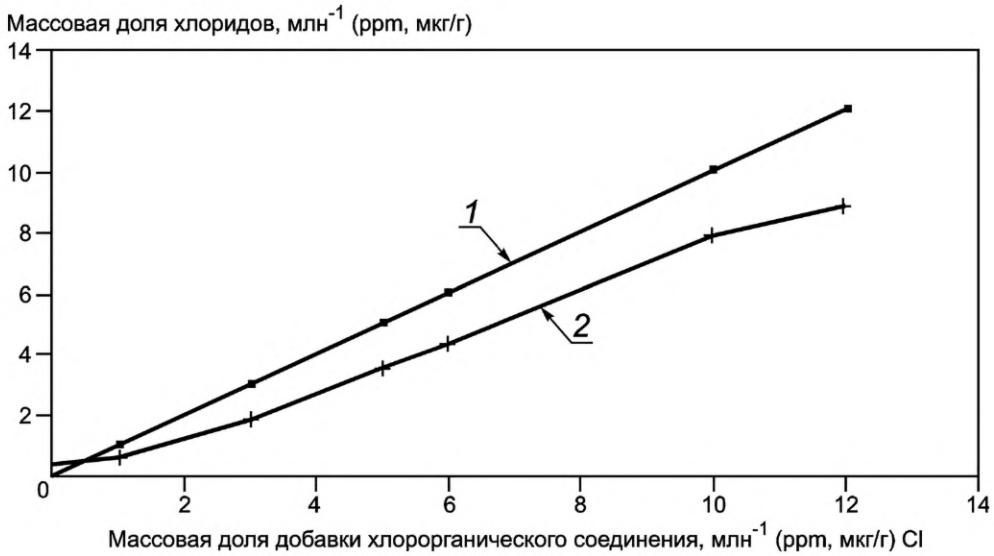
Массовая доля хлора, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)	Воспроизводимость R при использовании спектрометра		
	монохроматического волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного	монохроматического энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра	энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного
1	1,2	1,5	2,4
2	1,7	2,0	3,0
3	2,0	2,4	3,6
4	2,3	2,8	4,1
5	2,5	3,0	4,5
6	2,7	3,3	4,9
8	3,1	3,7	5,6
10	3,4	4,1	6,2
12	3,7	4,5	6,7

14.2 Смещение

14.2.1 Методы А и Б

Смещение для методов А и Б было установлено по результатам испытаний с использованием образцов с известной массовой долей разных хлорорганических соединений, введенных методом добавок в разные образцы нефти. Установлено систематическое занижение результатов. Это связано с тем, что не все летучие компоненты перегоняются из образца нефти в условиях настоящего стандарта.

Диапазон смещения приведен на рисунке 1, на котором указано содержание извлеченных хлоридов в зависимости от содержания введенной добавки.



1 — ожидаемое значение массовой доли хлорорганических соединений; *2* — полученное значение массовой доли хлорорганических соединений

Рисунок 1 — Смещение для методов А и Б

14.2.2 Метод В

Для метода В исследования по установлению смещения не проводились.

14.2.3 Метод Г

Для метода Г установлено следующее смещение при использовании спектрометров разного типа

14.2.3.1 При использовании монохроматического волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра (MWDXRF) и монохроматического энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного (MEDXRF) спектрометра полученные результаты корректируют с учетом поправки на смещение по формуле

$$\bar{Y} = X - 0{,}658, \tag{31}$$

где $\bar{Y}$ — значение, полученное с использованием монохроматического волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра;

X — значение, полученное с использованием монохроматического энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра.

14.2.3.2 При использовании энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра (EDXRF) и монохроматического энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра полученные результаты корректируют с учетом поправки на смещение по формуле

$$\bar{Y} = X - 0{,}519, \tag{32}$$

где $\bar{Y}$ — значение, полученное с использованием монохроматического энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра;

X — значение, полученное с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра.

14.2.3.3 При использовании энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра и монохроматического волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра смещение не установлено.

На рисунке 2 приведено смещение для метода Г.

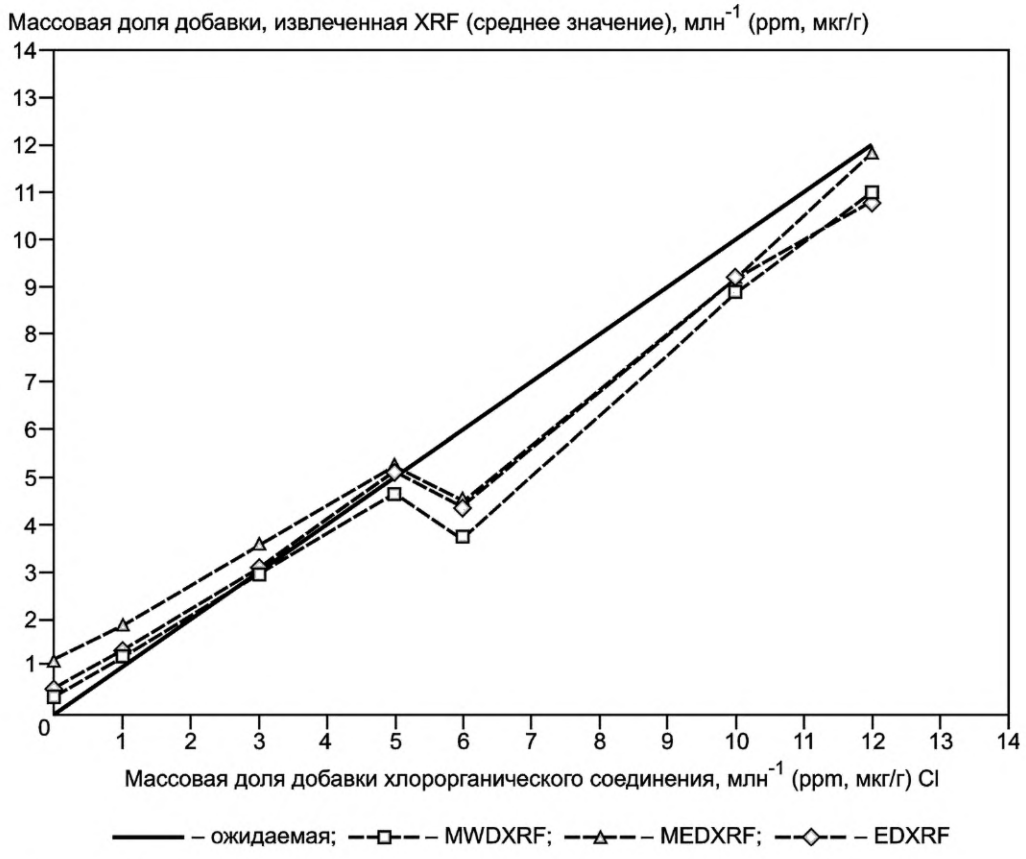


Рисунок 2 — Смещение для метода Г при использовании спектрометров разного типа

Приложение А
(справочное)

Общие положения контроля качества для методов испытаний

А.1 Следует подтверждать правильность работы аппаратуры и параметры процедуры испытаний, анализируя образец для контроля качества.

А.2 Перед проведением испытаний следует определить средние и предельные значения для образца контроля качества.

А.3 Регистрируют результаты контроля качества и анализируют с помощью контрольных карт или других эквивалентных статистических методов для подтверждения статистической прослеживаемости параметров процедуры испытаний. При появлении значений, выходящий за установленные пределы, следует выявить их причину. По результатам такого исследования возможна повторная калибровка приборов.

А.4 При отсутствии однозначных требований метода периодичность испытаний образца для контроля качества зависит от важности контролируемого процесса, подтвержденной стабильности его параметров и требований заказчика. При проведении обычных испытаний образец для контроля качества проверяют ежедневно. Частоту проверки образца для контроля качества увеличивают при постоянном проведении испытаний большого количества образцов. Если доказано, что параметры процедуры испытания и оборудования находятся под статистическим контролем, интервал между проверками можно увеличить. Следует периодически проверять прецизионность метода испытаний с использованием образцов для контроля качества, чтобы гарантировать достоверность полученных результатов.

А.5 Рекомендуется, чтобы проба для контроля качества была представительной для обычно испытуемых образцов. В течение всего предполагаемого периода использования образцов для контроля качества следует обеспечить их постоянную доступность. Материал для образцов контроля качества должен быть стабильным в предлагаемых условиях хранения.

Приложение Б
(справочное)

Подготовка проб нефти с использованием промывки водой

Б.1 При выделении фракции, выкипающей до температуры 204 °С, соли (неорганические хлориды, такие как $MgCl_2$, $CaCl_2$ и др.), содержащиеся во многих нефтях, могут подвергаться гидролизу во время дистилляции пробы нефти по методике ГОСТ 2177. При гидролизе образуется соляная кислота HCl, которая может вступать в реакцию с органическими соединениями, содержащимися во фракции 204 °С с образованием хлорорганических соединений. Образовавшиеся хлорорганические соединения остаются во фракции 204 °С и отражаются в конечном результате испытания. Для исключения такой потенциальной помехи некоторые пользователи применяют практику промывания проб нефти водой перед дистилляцией.

Б.2 Применение такой подготовки проб нефти может вносить дополнительную систематическую погрешность (смещение) в результаты испытания, т. к. процесс перегонки имитирует условия атмосферной дистилляции в ректификационной колонне. В связи с тем, что любые хлорорганические соединения представляют опасность для нефтеперерабатывающего производства независимо от источника их возникновения, целесообразно проводить испытание таким образом, чтобы в пробу фракции 204 °С попадало максимальное количество хлорорганических соединений. Удаление неорганических солей промыванием водой перед проведением испытания может привести к получению заниженного значения содержания хлорорганических соединений в нефти. Рекомендуется проводить испытание без промывки пробы нефти водой. Допускается при необходимости испытывать пробу нефти, промытую перед дистилляцией водой, с обязательным указанием результатов испытаний для промытой и не промытой водой пробы нефти.

При выборе процедуры промывки проб нефти водой перед дистилляцией следует учитывать цель использования полученных результатов испытаний.

Б.3 Несмотря на то, что настоящим стандартом допускается промывка водой отогнанной фракции 204 °С, он не включает подготовку пробы нефти промывкой водой перед испытанием. Информация, приведенная в данном приложении, не является основанием для применения данной методики подготовки проб нефти.

Библиография

[1] АСТМ Д1193-06(2018) Спецификация на реактив воду
[ASTM D1193-06(2018)] (Standard specification for reagent water)

УДК 665.61:543.635.9:543.216.131:006.354 ОКС 75.040

Ключевые слова: нефть, методы определения хлорорганических соединений

Редактор *В.Н. Шмельков*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.Ю. Митрофанова*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Подписано в печать 21.03.2023. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 4,65. Уч.-изд. л. 4,18. Тираж 22 экз. Зак. 666.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Издано и отпечатано в ФГБУ «Институт стандартизации»,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

ОКС 75.040

Изменение № 1 ГОСТ Р 52247—2021 Нефть. Методы определения хлорорганических соединений

Утверждено и введено в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 18.04.2025 № 322-ст

Дата введения — 2026—04—01
с правом досрочного применения

Предисловие. Пункт 4. Заменить ссылки: «АСТМ Д4929—19а» на «АСТМ Д4929—24»; «ASTM D4929—19a» на «ASTM D4929—24».

Содержание. Заменить слова: «12 Протокол испытаний» на «12 Отчет об испытании».

Пункт 1.1. Первый абзац изложить в новой редакции:

«1.1 Настоящий стандарт устанавливает четыре метода определения массовой доли хлорорганических соединений (органических хлоридов) в нефти от 1 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г) — методы А, Б, В, Г»;

второй абзац. Заменить слова: «дистилляция образцов нефти» на «дистилляция нефти».

Подраздел 3.1. Первый абзац. Заменить слова: «с дополнениями» на «, или»;

дополнить абзацем:

«Для дистилляции нефти с целью получения фракции, выкипающей до температуры 204 °С, используют одну пробу нефти с дальнейшим получением двух образцов и выполнением двух определений».

Пункт 4.4.5. Заменить слова: «в пробе фракции 204 °С» на «в образце фракции 204 °С».

Подраздел 7.1. Исключить слова: «приведенную в ГОСТ 2177 или ГОСТ Р 57036, или».

Пункт 8.2.9 изложить в новой редакции:

«8.2.9 Допускается использовать реактивы квалификации, отличной от указанной, при условии, что они не снижают точность определения».

Пункт 8.3.2. Заменить слова: «проб фракции 204 °С» на «образцов фракции 204 °С».

Пункт 8.3.5 изложить в новой редакции:

«8.3.5 Охлаждают раствор до комнатной температуры и добавляют от 100 до 120 см^3 ацетона. Проводят потенциометрическое титрование раствора стандартным раствором 0,01 М азотнокислого серебра, используя стеклянный и хлорсеребряные электроды. При автоматическом титровании применяют микробюретку (см. 8.1.2). При ручном титровании используют микробюретку вместимостью не более 5 см^3, которая позволяет определять значение измеряемого объема до второго десятичного знака».

Пункт 9.1.8 изложить в новой редакции:

«9.1.8 Весы специального класса (I) точности по ГОСТ OIML R 76-1 или ГОСТ Р 53228 с действительной ценой деления, не превышающей 0,001 г».

Пункт 9.2.6. Второй абзац. Заменить слова: «вносят 1,587 г хлорбензола» на «вносят от 1,55 до 1,60 г хлорбензола».

Пункт 9.2.12 изложить в новой редакции:

«9.2.12 Допускается использовать реактивы квалификации, отличной от указанной, при условии, что они не снижают точность определения».

Пункт 9.4.1. Заменить слова: «пробой промытой фракции 204 °С» (2 раза) на «образцом промытой фракции 204 °С» (2 раза).

Пункт 9.4.2. Примечание. Заменить слова: «проводят их калибровку» на «может потребоваться проведение их калибровки».

Пункт 10.1.2 изложить в новой редакции:

«10.1.2 Весы по 9.1.8».

Подраздел 10.2 дополнить словами: «Допускается использовать реактивы квалификации, отличной от указанной, при условии, что они не снижают точность определения».

Пункт 10.2.2. Заменить слова: «образцы висмута в углеводородах» на «образцы висмута в углеводородах или имеющиеся в продаже готовые растворы висмутоорганических соединений в углеводородах с сертифицированным значением массовой доли висмута 5000 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)».

Пункт 10.3.1. Второй абзац. Заменить слово: «калибровки» на «градуировки».

Пункт 10.4.3 дополнить абзацем:

«Допускается использовать имеющиеся в продаже готовые растворы висмутоорганических соединений в углеводородах с сертифицированным значением массовой доли висмута 5000 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)».

Пункт 10.4.6 дополнить словами: «При образовании осадка образцы не используют».

Подпункт 11.1.3.3. Заменить слова: «в пробе фракции 204 °С» на «в образце фракции 204 °С».

Пункт 11.2.1 дополнить словами: «Допускается использовать реактивы квалификации, отличной от указанной, при условии, что они не снижают точность определения».

Раздел 12. Наименование изложить в новой редакции: «**12 Отчет об испытании**»;

первый абзац. Заменить слова: «Протокол испытаний» на «Отчет об испытании»;

последний абзац. Заменить слова: «в протоколе испытаний» на «в отчете об испытании».

Пункт 13.3.2. Заменить слова: «кюветы для пробы» на «кюветы для образца».

Подраздел 14.1. Четвертый абзац. Заменить слова: «в восьми лабораториях» на «в 17 лабораториях»;

шестой абзац. Заменить слова: «на каждой пробе фракции 204 °С» на «на каждом образце фракции 204 °С»;

примечание. Заменить слова: «в протоколе испытаний» на «в отчете об испытании»;

заменить слова: «для методов А, Б, Г указывают — «менее 1 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)», а для метода В — «менее 2 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)»» на «указывают — «менее 1 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)»».

Подпункт 14.1.1.1. Головка таблицы 2. Заменить слова: «Массовая доля хлора, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)» на «Массовая доля хлорорганических соединений в нефти, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)».

Подпункт 14.1.1.2. Головка таблицы 3. Заменить слова: «Массовая доля хлора, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)» на «Массовая доля хлорорганических соединений в нефти, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)».

Подпункт 14.1.1.3 изложить в новой редакции:

«14.1.1.3 Метод В

Повторяемость определения массовой доли хлорорганических соединений от 1 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г) в образце нефти вычисляют по формуле

$$r = 0{,}3 + 0{,}05\,X, \qquad (21)$$

где X — массовая доля хлорорганических соединений в образце нефти, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)».

Подпункт 14.1.1.4. Головка таблицы 4. Заменить слова: «Массовая доля хлора, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)» на «Массовая доля хлорорганических соединений в нефти, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)».

Подпункт 14.1.2.1. Головка таблицы 5. Заменить слова: «Массовая доля хлора, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)» на «Массовая доля хлорорганических соединений в нефти, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)».

Подпункт 14.1.2.2. Головка таблицы 6. Заменить слова: «Массовая доля хлора, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)» на «Массовая доля хлорорганических соединений в нефти, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)».

Подпункт 14.1.2.3 изложить в новой редакции:

«14.1.2.3 Метод В

Воспроизводимость определения массовой доли хлорорганических соединений для любой заданной концентрации хлора от 1 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г) в исходном образце нефти вычисляют по формуле

$$R = 0{,}6 + 0{,}2\,X, \qquad (27)$$

где X — массовая доля хлорорганических соединений в образце нефти, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)».

Подпункт 14.1.2.4. Головка таблицы 7. Заменить слова: «Массовая доля хлора, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)» на «Массовая доля хлорорганических соединений в нефти, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)».

(ИУС № 8 2025 г.)

ОКС 75.040

Изменение № 1 ГОСТ Р 52247—2021 Нефть. Методы определения хлорорганических соединений

Утверждено и введено в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 18.04.2025 № 322-ст

Дата введения — 2026—04—01
с правом досрочного применения

Предисловие. Пункт 4. Заменить ссылки: «АСТМ Д4929—19а» на «АСТМ Д4929—24»; «ASTM D4929—19a» на «ASTM D4929—24».

Содержание. Заменить слова: «12 Протокол испытаний» на «12 Отчет об испытании».

Пункт 1.1. Первый абзац изложить в новой редакции:

«1.1 Настоящий стандарт устанавливает четыре метода определения массовой доли хлорорганических соединений (органических хлоридов) в нефти от 1 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г) — методы А, Б, В, Г»;

второй абзац. Заменить слова: «дистилляция образцов нефти» на «дистилляция нефти».

Подраздел 3.1. Первый абзац. Заменить слова: «с дополнениями» на «, или»;

дополнить абзацем:

«Для дистилляции нефти с целью получения фракции, выкипающей до температуры 204 °С, используют одну пробу нефти с дальнейшим получением двух образцов и выполнением двух определений».

Пункт 4.4.5. Заменить слова: «в пробе фракции 204 °С» на «в образце фракции 204 °С».

Подраздел 7.1. Исключить слова: «приведенную в ГОСТ 2177 или ГОСТ Р 57036, или».

Пункт 8.2.9 изложить в новой редакции:

«8.2.9 Допускается использовать реактивы квалификации, отличной от указанной, при условии, что они не снижают точность определения».

Пункт 8.3.2. Заменить слова: «проб фракции 204 °С» на «образцов фракции 204 °С».

Пункт 8.3.5 изложить в новой редакции:

«8.3.5 Охлаждают раствор до комнатной температуры и добавляют от 100 до 120 см^3 ацетона. Проводят потенциометрическое титрование раствора стандартным раствором 0,01 М азотнокислого серебра, используя стеклянный и хлорсеребряные электроды. При автоматическом титровании применяют микробюретку (см. 8.1.2). При ручном титровании используют микробюретку вместимостью не более 5 см^3, которая позволяет определять значение измеряемого объема до второго десятичного знака».

Пункт 9.1.8 изложить в новой редакции:

«9.1.8 Весы специального класса (I) точности по ГОСТ OIML R 76-1 или ГОСТ Р 53228 с действительной ценой деления, не превышающей 0,001 г».

Пункт 9.2.6. Второй абзац. Заменить слова: «вносят 1,587 г хлорбензола» на «вносят от 1,55 до 1,60 г хлорбензола».

Пункт 9.2.12 изложить в новой редакции:

«9.2.12 Допускается использовать реактивы квалификации, отличной от указанной, при условии, что они не снижают точность определения».

Пункт 9.4.1. Заменить слова: «пробой промытой фракции 204 °С» (2 раза) на «образцом промытой фракции 204 °С» (2 раза).

Пункт 9.4.2. Примечание. Заменить слова: «проводят их калибровку» на «может потребоваться проведение их калибровки».

Пункт 10.1.2 изложить в новой редакции:

«10.1.2 Весы по 9.1.8».

Подраздел 10.2 дополнить словами: «Допускается использовать реактивы квалификации, отличной от указанной, при условии, что они не снижают точность определения».

Пункт 10.2.2. Заменить слова: «образцы висмута в углеводородах» на «образцы висмута в углеводородах или имеющиеся в продаже готовые растворы висмутоорганических соединений в углеводородах с сертифицированным значением массовой доли висмута 5000 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)».

Пункт 10.3.1. Второй абзац. Заменить слово: «калибровки» на «градуировки».

Пункт 10.4.3 дополнить абзацем:

«Допускается использовать имеющиеся в продаже готовые растворы висмутоорганических соединений в углеводородах с сертифицированным значением массовой доли висмута 5000 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)».

Пункт 10.4.6 дополнить словами: «При образовании осадка образцы не используют».

Подпункт 11.1.3.3. Заменить слова: «в пробе фракции 204 °С» на «в образце фракции 204 °С».

Пункт 11.2.1 дополнить словами: «Допускается использовать реактивы квалификации, отличной от указанной, при условии, что они не снижают точность определения».

Раздел 12. Наименование изложить в новой редакции: «**12 Отчет об испытании**»;

первый абзац. Заменить слова: «Протокол испытаний» на «Отчет об испытании»;

последний абзац. Заменить слова: «в протоколе испытаний» на «в отчете об испытании».

Пункт 13.3.2. Заменить слова: «кюветы для пробы» на «кюветы для образца».

Подраздел 14.1. Четвертый абзац. Заменить слова: «в восьми лабораториях» на «в 17 лабораториях»;

шестой абзац. Заменить слова: «на каждой пробе фракции 204 °С» на «на каждом образце фракции 204 °С»;

примечание. Заменить слова: «в протоколе испытаний» на «в отчете об испытании»;

заменить слова: «для методов А, Б, Г указывают — «менее 1 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)», а для метода В — «менее 2 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)»» на «указывают — «менее 1 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)»».

Подпункт 14.1.1.1. Головка таблицы 2. Заменить слова: «Массовая доля хлора, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)» на «Массовая доля хлорорганических соединений в нефти, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)».

Подпункт 14.1.1.2. Головка таблицы 3. Заменить слова: «Массовая доля хлора, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)» на «Массовая доля хлорорганических соединений в нефти, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)».

Подпункт 14.1.1.3 изложить в новой редакции:

«14.1.1.3 Метод В

Повторяемость определения массовой доли хлорорганических соединений от 1 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г) в образце нефти вычисляют по формуле

$$r = 0{,}3 + 0{,}05\,X, \qquad (21)$$

где X — массовая доля хлорорганических соединений в образце нефти, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)».

Подпункт 14.1.1.4. Головка таблицы 4. Заменить слова: «Массовая доля хлора, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)» на «Массовая доля хлорорганических соединений в нефти, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)».

Подпункт 14.1.2.1. Головка таблицы 5. Заменить слова: «Массовая доля хлора, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)» на «Массовая доля хлорорганических соединений в нефти, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)».

Подпункт 14.1.2.2. Головка таблицы 6. Заменить слова: «Массовая доля хлора, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)» на «Массовая доля хлорорганических соединений в нефти, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)».

Подпункт 14.1.2.3 изложить в новой редакции:

«14.1.2.3 Метод В

Воспроизводимость определения массовой доли хлорорганических соединений для любой заданной концентрации хлора от 1 млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г) в исходном образце нефти вычисляют по формуле

$$R = 0{,}6 + 0{,}2\,X, \qquad (27)$$

где X — массовая доля хлорорганических соединений в образце нефти, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)».

Подпункт 14.1.2.4. Головка таблицы 7. Заменить слова: «Массовая доля хлора, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)» на «Массовая доля хлорорганических соединений в нефти, млн$^{-1}$ (ppm, мкг/г)».

(ИУС № 8 2025 г.)

ОКС 75.100

Поправка к ГОСТ Р 52247—2021 Нефть. Методы определения хлорорганических соединений

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Пункт 8.1.2	Титратор автоматический потенциометрический, оснащенный микробюреткой вместимостью не более 5 $см^3$ и магнитной мешалкой.	Титратор автоматический потенциометрический, оснащенный микробюреткой и магнитной мешалкой.
Библиографические данные	ОКС 75.100	ОКС 75.040

(ИУС № 5 2023 г.)

gost.e-ecolog.ru