ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

СТБ 1558-2005

НЕФТЬ СЫРАЯ

Методы определения содержания органических хлоридов

НАФТА СЫРАЯ

Метады вызначэння змяшчэння арганічных хларыдаў

(ASTM D 4929-04, IDT)



Издание официальное

БЗ 5-2005

Госстандарт
Минск

gost.e-ecolog.ru

УДК 665.61.033.5(083.74) МКС 75.160.20 КП 03 IDT
Ключевые слова: нефть сырая, методы определения органических хлоридов

Предисловие

Цели, основные принципы, положения по государственному регулированию и управлению в области технического нормирования и стандартизации установлены Законом Республики Беларусь «О техническом нормировании и стандартизации»

1 ПОДГОТОВЛЕН научно-производственным республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации (БелГИСС)»
ВНЕСЕН отделом стандартизации Госстандарта Республики Беларусь

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 19 июля 2005 г. № 33

3 Настоящий стандарт идентичен стандарту Американского общества по испытаниям и материалам ASTM D 4929-04 «Standard Test Methods for Determination of Organic Chloride Content in Crude Oil» (АСТМ Д 4929-04 «Стандартные методы испытания для определения содержания органического хлорида в сырой нефти»).
ASTM D 4929-04 разработан Комитетом ASTM D02 по нефтепродуктам и смазочным материалам, прямую ответственность за него несет Подкомитет D02.03 по элементному анализу.
Перевод с английского языка (en).
Официальный экземпляр стандарта, на основе которого подготовлен настоящий государственный стандарт, имеется в БелГИСС.
Степень соответствия – идентичная (IDT)

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Настоящий стандарт не может быть тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта Республики Беларусь

Издан на русском языке

Содержание

1 Область применения....1
2 Нормативные ссылки....1
3 Сущность метода....2
4 Значимость и использование метода....2
5 Помехи....2
6 Чистота реактивов....3
7 Процедура перегонки и очистки. Аппаратура....3
8 Реактивы и материалы....3
9 Отбор проб....4
10 Подготовка аппаратуры....4
11 Процедура....4
12 Обработка результатов....5
13 Метод А. Восстановление бифенила натрия и потенциометрия. Аппаратура....5
14 Реактивы и материалы....5
15 Подготовка аппаратуры....6
16 Проведение испытаний....6
17 Обработка результатов....7
18 Метод В. Сжигание и микрокулонометрия. Аппаратура....7
19 Реактивы и материалы....8
20 Подготовка аппаратуры....8
21 Проведение испытаний....9
22 Обработка результатов....9
23 Обеспечение качества/контроль качества(QA/QC)....10
24 Точность и отклонение метода....10
Приложение (информационное) XI Основные положения, касающиеся контроля качества методов испытаний Комитета ASTM D02....12

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

НЕФТЬ СЫРАЯ
Методы определения содержания органических хлоридов

НАФТА СЫРАЯ
Метады вызначэння змяшчэння арганічных хларыдаў

Grude Oil.
Standard Test Methods for Determination of Organic Chloride Content

Дата введения 2006-01-01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает методы определения содержания органических хлоридов (при содержании органически связанного хлора более 1 мкг/г) в сырой нефти с применением перегонки и метода восстановления бифенила натрия или перегонки и метода микрокулонометрии.

1.2 Методы настоящего стандарта предусматривают перегонку испытуемых проб сырой нефти с целью получения фракции нафты для определения содержания хлоридов. В этом случае содержание хлоридов определяют во фракции нафты неотбензиненной нефти. (Информация о факторах, мешающих определению, приведена в разделе 5.)

1.3 Методом А определяют содержание органических хлоридов в промытой фракции нафты сырой нефти путем восстановления бифенила натрия, используя потенциометрическое титрование.

1.4 Методом В определяют содержание органических хлоридов в промытой фракции нафты сырой нефти путем сжигания в среде кислорода и последующего микрокулонометрического титрования.

1.5 Значения, выраженные в единицах СИ, следует считать стандартными. Для выражения концентрации предпочтительнее использовать микрограммы хлоридов на грамм пробы.

1.6 Настоящий стандарт не рассматривает всех проблем безопасности, если они существуют, связанных с его применением. Пользователь настоящего стандарта несет ответственность за соблюдение техники безопасности и охрану здоровья и определяет необходимость использования регулирующих ограничений до начала его применения.

2 Нормативные ссылки

Стандарты ASTM[1)]:

ASTM D 86 Стандартный метод перегонки нефтепродуктов при атмосферном давлении

ASTM D 1193 Вода. Технические условия

ASTM D 4057 Установившаяся практика ручного отбора проб нефти и нефтепродуктов

ASTM D 4177 Установившаяся практика автоматического отбора проб нефти и нефтепродуктов

ASTM D 6299 Руководство по применению методов выборочного статистического контроля качества для оценки функционирования системы аналитических измерений

[1)] Информацию о ссылочных стандартах можно найти на веб-сайте ASTM www.agost.e-ecolog.ru службе работы с потребителями по адресу gost.e-ecolog.ru формацию о Ежегоднике стандартов ASTM можно найти на странице Document Summary на веб-сайте.

Издание официальное

3 Сущность метода

3.1 Сырую нефть перегоняют для получения фракции нафты, кипящей при температуре 204 °С (400 °F). Метод перегонки аналогичен методу для нефтепродуктов, изложенному в ASTM D 86. Фракцию нафты при необходимости многократно промывают раствором щелочи для извлечения сероводорода. Фракцию нафты, свободную от сероводорода, при необходимости промывают водой для извлечения неорганических галогенидов (хлоридов).

3.2 Существует два альтернативных метода определения содержания органических хлоридов в промытой фракции нафты.

3.2.1 Метод А. Восстановление бифенила натрия и потенциометрия

Промытую фракцию нафты взвешивают и переносят в делительную воронку, содержащую реагент бифенил натрия в толуоле. Реагент бифенил натрия представляет собой химическое соединение натрия и бефинила в диметиловом эфире этиленгликоля. Свободные радикалы этого реагента способствуют быстрому преобразованию органического хлорида в неорганический галогенид. В результате металлический натрий превращается в металлорганическое соединение. Избыток реагента разлагают подкислением смеси и фазы разделяют. Водную фазу упаривают до объема 25 – 30 мл, добавляют ацетон и раствор титруют потенциометрически.

3.2.2 Метод В. Сжигание и микрокулонометрия

Фракцию промытой нафты вводят в поток газа, содержащего около 80 % кислорода и 20 % инертного газа, например аргона, гелия или азота. Газ и проба проходят через трубку для сжигания, в которой поддерживают температуру около 800 °С. Хлор преобразуется в хлорид и оксихлорид, которые затем поступают в ячейку для титрования, в которой они вступают в реакцию с ионами серебра. Израсходованные таким образом ионы серебра восстанавливаются. Общий ток, необходимый для восстановления ионов серебра, пропорционален содержанию хлора во введенных пробах.

3.2.3 Реакция при введении хлоридов в ячейку для титрования протекает по уравнению

$$Cl + Ag^{+} \rightarrow AgCl. \quad (1)$$

3.2.4 Образование ионов серебра (Ag^{+}), взаимодействующих в ячейке для титрования, протекает по уравнению

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

3.2.5 Количество микроэквивалентов серебра равно количеству микроэквивалентов иона хлорида титруемой пробы, поступающей в ячейку для титрования.

4 Значимость и использование метода

4.1 Органические хлориды являются потенциально опасными для нефтеперерабатывающих процессов. Соляная кислота может образовываться в реакторах гидроочистки или риформинга и собираться в конденсирующих зонах заводской аппаратуры.

Органические хлориды, содержащиеся в больших концентрациях, эффективно нейтрализовать нельзя, это может привести к аварии.

Органические хлориды не присутствуют в сырой нефти изначально, обычно они образуются в трубопроводах или резервуарах при обогащении нефти. Для нефтяной отрасли очень важно применять единые методы определения содержания органических хлоридов в сырой нефти, в частности если это касается безопасного перекачивания продукта потребителю.

5 Помехи

5.1 Метод А. Другие титруемые галогениды также дают положительный сигнал. К таким соединениям относятся HBr и HI.

5.2 Метод В. Другие титруемые галогениды также дают положительный сигнал. К таким соединениям относятся HBr и HI. В присутствии HOBr и HOI серебро в осадок не выпадает, так как эти оксигалогениды не вступают в реакцию в ячейке для титрования, но мешают определению приблизительно 50 % микроэквивалентов по этой реакции, регистрируемых в виде сигнала.

5.2.1 Метод В применяется, если общее содержание серы в пробе превышает содержание хлора не более чем в 10000 раз.

6 Чистота реактивов

6.1 Для всех испытаний должны применяться химические реактивы высокого класса чистоты. Если не указано иное, то все реактивы должны соответствовать требованиям технических условий Комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества, где эти технические условия имеются в наличии[2]. Могут применяться реактивы другого класса чистоты, но необходимо установить, что степень чистоты реактивов позволят их использовать без уменьшения точности определения.

6.2 Воду применяют, если не указано иное, соответствующую требованиям для типа III по ASTM D 1193.

7 Процедура перегонки и очистки. Аппаратура

7.1 Круглодонная колба для перегонки из боросиликатного стекла вместимостью 1 л с одной короткой горловиной, имеющей стеклянный шлиф 24/40.

7.2 Переходник из боросиликатного стекла с боковым ответвлением, расположенным под углом 75° и имеющим стеклянный шлиф 24/40.

7.3 Термометр 2C ASTM (с диапазоном измерений от минус 5 °C до 300 °C) или термометр 2F ASTM (с диапазоном измерений от 20 °C до 580 °C).

7.3.1 Другие устройства измерения температуры, например термопары или термометры сопротивления, можно использовать в том случае, если показания, полученные этими устройствами для той же самой фракции нафты, соответствуют показаниям, которые получают при использовании стеклянных ртутных термометров.

7.4 Переходник для термометра из боросиликатного стекла с внутренним стеклянным шлифом 24/40.

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

7.6 Вакуумный переходник для отбора из боросиликатного стекла, изогнутый под углом 105°, имеющий стеклянные шлифы 24/40.

7.7 Приемный цилиндр из боросиликатного стекла вместимостью 250 мл со стеклянным шлифом 24/40.

7.8 Проволочные зажимы № 24 для стеклянных шлифов из нержавеющей стали.

7.9 Приемная колба для ледяной бани вместимостью 4 л.

7.10 Медные трубки теплообменника для охлаждения воды в холодильнике с наружным диаметром 6,4 мм и длиной 3 м.

7.11 Электронагревательный кожух Glas-Col серии 0, размером 1 л, с верхним нагревательным элементом мощностью 140 Вт и нижним нагревательным элементом мощностью 380 Вт.

7.12 Регулятор нагрева для регулирования температуры верхнего и нижнего нагревательных элементов с напряжением 120 В и силой тока 10 А, 2 шт.

8 Реактивы и материалы

8.1 Ацетон, не содержащий хлоридов. (Предупреждение. Особо опасная, легковоспламеняемая жидкость, мгновенно вспыхивает. Опасен для здоровья.)

8.2 Раствор щелочи, 1 М раствор гидроксида калия, приготовленный с использованием дистиллированной (деионизированной) воды. (Предупреждение. Может вызвать сильные ожоги кожи.)

8.3 Дистиллированная (деионизированная) вода.

8.4 Фильтровальная бумага, ватман № 41 или бумага, равноценная по свойствам.

8.5 Смазка для запорных кранов[3), 4)].

8.6 Толуол, не содержащий хлоридов. (Предупреждение. Легковоспламеняемая жидкость. Опасен для здоровья.)

---

[2] Химические реактивы. Технические условия Американского химического общества, Washington, DC. Рекомендации по проведению испытаний реактивов, не указанных Американским химическим обществом, имеются в Analar Standards for Laboratory Chemicals, BDH Ltd., Poole, Dorset U.K., United States Pharmacopeia and National Formulary, U.S. Pharmaceutical Convention, (USPC), Rockville, MD.

[3] Единственным поставщиком смазки для запорных кранов, силикона Dow Corning, известной комитету, является корпорация Dow Corning, Corporate Center, PO Box 994, Midland, MI.

[4] Если известны другие поставщики, просьба сообщить о них в международную штаб-квартиру ASTM. Ваши комментарии будут внимательно рассмотрены на заседании ответственного технического комитета, который можно посетить.

9 Отбор проб

9.1 Пробу для испытаний отбирают в соответствии с требованиями, изложенными в ASTM D 4057 или ASTM D 4177. Для исключения потерь летучих компонентов, содержащихся в некоторых пробах, не следует открывать сосуд с пробой на более длительное время, чем это необходимо. Пробы следует испытывать по возможности сразу же после отбора их от партии продукции, чтобы исключить потери органических хлоридов или загрязнение вследствие воздействия или соприкосновения с сосудом, в котором находится проба. (Предупреждение. Пробы, отобранные при температуре ниже комнатной, могут расшириться и разрушить сосуд. Для таких проб сосуд доверху не заполняют, а оставляют достаточно воздушного пространства над пробой с учетом возможного ее расширения.)

9.2 Если проба не используется сразу же после отбора, ее тщательно перемешивают в сосуде каждый раз перед тем, как отобрать испытуемую порцию. Для некоторых испытуемых проб может потребоваться нагревание для достижения ими однородности. (Предупреждение. В том случае, если требуется нагревание пробы, необходимо обеспечить, чтобы хлориды, содержащиеся в смеси углеводородов, не разрушались.)

10 Подготовка аппаратуры

10.1 Всю стеклянную посуду очищают, промывая последовательно толуолом и ацетоном. После промывания стеклянную посуду просушивают с помощью струи сухого газообразного азота. Определяют и записывают массу круглодонной колбы и приемного цилиндра. Собирают стеклянное оборудование для перегонки, используя для герметизации шлифов смазку для запорных кранов и проволочные зажимы для предотвращения ослабления соединений. Регулируют положение термометра в Т-образном переходнике таким образом, чтобы нижний конец капилляра термометра находился на уровне наивысшей точки нижней внутренней стенки той части Т-образного переходника, которая соединена с холодильником.

Примечание 1 – Схема А расположения термометра приведена в ASTM D 86.

10.2 Медной трубке придают форму спирали и устанавливают ее внутри приемной колбы, оставляя место в центре колбы для приемного цилиндра.

С помощью поливинилхлоридной трубки один конец медной трубки, которой придали форму спирали, присоединяют к источнику воды, а другой конец трубки соединяют с нижней трубкой охлаждающей рубашки холодильника Либиха. Верхнюю трубку холодильника присоединяют к источнику воды.

Заполняют приемную колбу смесью воды и льда и включают воду. Температуру в холодильнике поддерживают ниже 10 °С.

11 Процедура

11.1 Помещают 500 мл испытуемой пробы сырой нефти во взвешенную круглодонную колбу. Определяют и записывают массу колбы, наполненную сырой нефтью, с точностью до 0,1 г. Присоединяют колбу к установке для перегонки. Устанавливают нагревательный кожух вокруг колбы и обеспечивают опору снизу под кожухом и колбой. Соединяют нагревательный кожух с регуляторами нагрева. Включают регуляторы нагрева и начинают перегонку. При перегонке регулируют нагрев так, чтобы скорость перегонки была приблизительно 5 мл/мин. Перегонку продолжают до тех пор, пока показание термометра не будет 204 °С (400 °F). Когда температура достигнет 204 °С (400 °F), перегонку заканчивают путем отсоединения и извлечения приемного цилиндра. После извлечения цилиндра отключают регуляторы нагрева и с колбы снимают нагревательный кожух. Определяют и записывают массу приемного цилиндра и дистиллята.

11.1.1 Показатели точности и отклонение метода определялись при использовании только стеклянных ртутных термометров. Поэтому при использовании других устройств измерения температуры предельная температура при получении фракции нафты должна быть аналогичной той, которую получают при применении стеклянного ртутного термометра. Альтернативные устройства измерения температуры не проявляют таких же температурных характеристик инерционности, как стеклянный ртутный термометр.

11.2 Фракцию нафты переносят из приемного цилиндра в делительную воронку. Используя делительную воронку, фракцию трижды промывают равными объемами раствора щелочи (1 М раствором щелочи). После этого трижды промывают равными объемами воды. В процессе промывания раствором щелочи удаляется сероводород, тогда как при промывании водой удаляются следы неорганических хлоридов, изначально присутствующих в сырой нефти либо как примесь в растворе щелочи.

Для удаления остатков свободной воды фракцию нафты после промывания фильтруют. Фракцию нафты сливают в чистую стеклянную бутылку. Подготовленную таким образом фракцию нафты испытывают на содержание хлоридов, используя метод с применением бифенила натрия или сжигания с последующей микрокулонометрией.

11.3 Для расчета плотности отбирают 10,0 мл сырой нефти или нафты (используют мерную колбу вместимостью 10 мл) и взвешивают с точностью до 0,1 г.

12 Обработка результатов

12.1 Массовую долю нафты рассчитывают по формуле

$$f = M_n/M_c\,, \qquad (3)$$

где f – массовая доля собранной нафты;
M_n – масса собранной нафты;
M_c – масса пробы сырой нефти.

12.2 Плотность, г/мл, определяют по формуле

$$\text{плотность} = m/v, \qquad (4)$$

где m – масса пробы, г;
v – объем отобранной пробы, мл.

13 Метод А. Восстановление бифенила натрия и потенциометрия. Аппаратура

13.1 Электроды

Очистка и надлежащий уход за электродами имеют важное значение для обеспечения точности этого метода. Необходимо выполнять инструкции изготовителя по уходу за электродами.

13.1.1 Стеклянная посуда общего назначения[5)]

Если стеклянные электроды используются постоянно, то рекомендуется осуществлять еженедельное промывание их хромовой смесью или другим очищающим раствором, содержащим сильный окислитель.

Предупреждение. Хромовая смесь – сильный окислитель, может вызвать сильные ожоги; является канцерогеном.

13.1.2 Электроды хлор-серебряные (палочного типа)

13.2 Титратор потенциометрический

Титратор оснащен бюреткой вместимостью 5 мл или меньшей и магнитной мешалкой.

14 Реактивы и материалы

14.1 Ацетон, не содержащий хлоридов. (Предупреждение. Особо опасная, легковоспламеняемая жидкость, мгновенно вспыхивает. Опасен для здоровья.)

14.2 Индикаторная бумага «конго».

14.3 2,2,4-триметилпентан (изооктан), реактив. (Предупреждение. Легковоспламеняемая жидкость. Опасен для здоровья.)

14.4 Азотная кислота, 5 М раствор. (Предупреждение. Коррозионная, вызывает сильные ожоги.) Добавляют 160 мл концентрированной азотной кислоты к 200 мл воды и объем раствора доводят до 500 мл.

14.5 Пропанол-2, не содержащий хлоридов. (Предупреждение. Легковоспламеняемая жидкость. Опасен для здоровья.)

14.6 Нитрат серебра (титрованный 0,01 М водный раствор).

[5)] Приемлемой считают Beckman № 41262. Можно использовать равноценную посуду.

14.7 Реагент бифенил натрия[6]. Реагент упакован во флаконы квадратной формы вместимостью приблизительно 15 $см^3$ (0,5 унции) (далее – флаконы). Для каждого испытания используют все содержимое флакона. В одном флаконе содержится 13 – 15 мг-экв активного натрия. Хранят реагент бифенил натрия в прохладном помещении, но не охлаждают. Перед применением реагент нагревают приблизительно до 50 °С и тщательно встряхивают для получения однородной жидкости.

14.8 Толуол, не содержащий хлоридов. (Предупреждение. Легковоспламеняемая жидкость. Опасен для здоровья.)

15 Подготовка аппаратуры

15.1 Повторное нанесение покрытия на хлор-серебряные электроды

Металлические поверхности пары хлор-серебряных электродов очищают мягким моющим средством и чистящим порошком. Электроды промывают дистиллированной водой. Металлические концы электродов погружают в насыщенный раствор хлорида калия. Один электрод присоединяют к положительному полюсу батареи с напряжением 1,6 В, а другой – к отрицательному полюсу. Меняют полярность для нескольких интервалов длительностью несколько секунд каждый, чтобы очистить и повторно нанести покрытие на принимающий электрод (подсоединенный к положительному полюсу). При правильном нанесении покрытия концы принимающего электрода станут фиолетового цвета. Это происходит в результате воздействия света на свежий хлорид серебра.

16 Проведение испытаний

16.1 Следует принимать соответствующие меры для исключения загрязнений посуды. Подготовку необходимой стеклянной посуды проводят непосредственно перед определением хлоридов. Стеклянную посуду моют дистиллированной водой, а затем – ацетоном. Не следует применять хлорсодержащие смазки для запорных кранов, например хлортрифторэтиленполимерную смазку (фторотен).

16.2 50 мл толуола помещают в делительную воронку вместимостью 250 мл и добавляют содержимое одного флакона с реагентом бифенилом натрия. Смесь перемешивают круговыми движениями и добавляют около 30 г взвешенной с точностью до 0,1 г промытой фракции нафты, отогнанной из пробы сырой нефти. Определяют массу бутылки с фракцией нафты для точного определения отобранного количества фракции. Закрывают делительную воронку и тщательно перемешивают содержимое круговыми движениями, чтобы оно стало однородным. Полученные в результате смешивания раствор или суспензия должны быть зеленовато-голубого цвета. Если смесь имеет другой цвет, добавляют реагент бифенил натрия до тех пор, пока цвет раствора или суспензии не станет зеленовато-голубым.

16.3 После перемешивания смесь выдерживают в течение 10 мин для завершения реакции, затем добавляют 2 мл пропанола-2 и круговыми движениями осторожно перемешивают в открытой делительной воронке до тех пор, пока зеленовато-голубой цвет не изменится на белый, что свидетельствует об отсутствии в смеси несвязанного натрия. Закрывают воронку пробкой и осторожно встряхивают ее, часто сбрасывая давление при помощи крана. Затем добавляют 20 мл воды и 10 мл 5 М раствора азотной кислоты. Осторожно встряхивают, часто сбрасывая давление при помощи крана. Определяют реакцию водной фазы с помощью индикаторной бумаги «конго». Если бумага не станет голубого цвета, дополнительно добавляют 5 М раствор азотной кислоты порциями по 5 мл, пока не будет получен голубой цвет.

16.4 Водную фазу сливают в другую делительную воронку, содержащую 50 мл изооктана, и хорошо встряхивают. Переносят водную фазу в химический стакан вместимостью 250 мл для титрования. Проводят второе экстрагирование смеси фракции и изооктана, используя 25 мл воды, подкисленной несколькими каплями 5 М раствора азотной кислоты. Добавляют вторую вытяжку в тот же химический стакан вместимостью 250 мл для титрования. Упаривают раствор на плитке, температура которой поддерживается ниже температуры кипения жидкости, до тех пор, пока не останется 25 – 30 мл. Раствор не кипятят и не выпаривают, если объем его менее 25 мл, так как может произойти потеря хлоридов.

---

[6] Единственным известным поставщиком реагента бифенил натрия в настоящее время является South-Western Analytical Chemicals, PO Box 485, Austin, TX.

16.5 Раствор охлаждают и добавляют 100 мл ацетона. Раствор титруют потенциометрически с применением титрованного 0,01 М раствора нитрата серебра, используя стеклянный электрод в паре с хлор-серебряным электродом. При использовании автоматического титратора, например фирмы Metrohm, используют микробюретку клапанного типа вместимостью 5 мл. Если титрование проводят с помощью pH-метра, управляемого вручную, используют микробюретку вместимостью 5 мл, которая позволяет проводить оценку объема титранта с точностью до 0,001 мл.

16.6 При титровании вручную конечную точку определяют по графику, устанавливающему зависимость электродвижущей силы (эдс) от объема используемого раствора нитрата серебра. При использовании автоматического титратора конечной точкой является точка перегиба кривой титрования.

16.7 При проведении испытаний каждой группы проб выполняют холостой опыт, используя все реагенты, включая реагент бифенил натрия, за исключением испытуемой пробы, и выполняя все операции метода.

17 Обработка результатов

17.1 Концентрацию хлоридов, мкг/г, во фракции нафты рассчитывают по формуле

$$\text{хлориды} = \frac{(A-B)(M)(35460)}{W}, \qquad (5)$$

где A – объем титранта для испытуемой пробы, мл;

B – объем титранта в холостом опыте, мл;

M – молярность раствора нитрата серебра;

W – масса испытуемой пробы, г.

17.2 Содержание органических хлоридов в отобранной пробе сырой нефти можно определить умножением концентрации хлоридов во фракции нафты (17.1) на массовую долю фракции нафты (12.1).

18 Метод В. Сжигание и микрокулонометрия. Аппаратура

18.1 Печь для сжигания

Отобранную пробу необходимо сжигать в электропечи, обеспечивающей поддержание температуры около 800 °С, для окисления органического содержимого пробы.

18.2 Трубка для сжигания (пиролизная трубка)

Изготовлена из кварца, имеет конструкцию, при которой проба, выпариваемая во впускной секции, переносится инертным газом в зону окисления, где смешивается с кислородом и сжигается. Трубка должна иметь мембрану для ввода пробы шприцем, боковые отверстия для подачи кислорода и инертных газов. Объем центральной секции трубки должен быть достаточным для обеспечения полного сжигания пробы.

18.3 Ячейка для титрования

Содержит пару электродов (индикаторный и электрод сравнения) для обнаружения изменений концентрации ионов серебра, пару анодно-катодных электродов для поддержания постоянной концентрации ионов серебра и имеет входное отверстие для ввода газообразной пробы из пиролизной трубки. Индикаторный электрод сравнения и анод должны быть серебряными электродами. Катод представляет собой платиновую проволоку. Электрод сравнения наполовину погружен в ячейку с насыщенным раствором ацетата серебра. Электролит представляет собой водный раствор, содержащий 70 % уксусной кислоты.

18.4 Микрокулонометр

Позволяет регулировать коэффициент усиления и напряжение сдвига, способен измерять потенциал электродной пары (индикаторного электрода и электрода сравнения) и сравнивать этот потенциал с напряжением сдвига, способный передать усиленную разность паре рабочий – вспомогательный электроды для того, чтобы генерировать титрант. Выходной сигнал микрокулонометра должен быть пропорциональным возникшему току. Микрокулонометр может иметь цифровой электроизмерительный прибор и электрическую схему для преобразования выходного сигнала непосредственно в количественные характеристики содержания хлоридов, выраженных в нанограммах или микрограммах.

18.5 Шприц для отбора пробы

Шприц вместимостью 50 мкл, способный обеспечить точную подачу от 5 до 50 мкл пробы в пиролизную трубку. Для достижения зоны ввода рекомендуется игла длиной 76,2 или 152,4 мм (3 или 6 дюймов). В зоне сжигания температура достигает приблизительно 500 °С.

18.6 Для обеспечения медленного ввода пробы в трубку сжигания можно использовать шприц-насос с постоянной скоростью или ручное дозирующее устройство. Рекомендуется, чтобы скорость ввода пробы не превышала 0,5 мкл/с.

19 Реактивы и материалы

19.1 Уксусная кислота, ледяная уксусная кислота. (Предупреждение. Коррозионная, вызывает сильные ожоги.)

19.2 Аргон, гелий, азот или углекислый газ высокой степени чистоты, используемые как газы-носители. (Предупреждение. Эти газы обычно хранятся в баллонах под высоким давлением. При утечке эти газы также разбавляют кислород окружающего воздуха.)

19.3 Раствор электролита для ячейки, содержащий 70 % уксусной кислоты. Смешивают 300 мл воды (6.2) с 700 мл уксусной кислоты (19.1) и хорошо перемешивают.

19.4 Исходный стандартный раствор, содержащий 1000 мг хлоридов на литр. Аккуратно переносят 1,587 г хлорбензола в мерную колбу вместимостью 500 мл, объем доводят до метки 2,2,4-триметилпентаном (изооктаном).

Примечание 2 – Точную концентрацию хлоридов можно определить умножением массы хлорбензола на частное от деления атомной массы хлора на молекулярную массу хлорбензола и затем умножением этого результата на 2000:

$$Cl\ (мг/л) = \frac{w \cdot m_1 \cdot 2000}{m_2}, \qquad (6)$$

где w – масса взвешенного хлорбензола;
m_1 – атомная масса хлора;
m_2 – молекулярная масса хлорбензола.

19.5 Стандартный раствор, содержащий 10 мг хлора на литр. Пипеткой переносят 1,0 мл исходного стандартного раствора (19.4) в мерную колбу вместимостью 100 мл и объем доводят до метки 2,2,4-триметилпентаном (изооктаном).

19.6 Хлорбензол, реактив.

19.7 Регулятор давления газа. Двуступенчатый регулятор давления газа используют для реагента и газа-носителя.

19.8 Изооктан (2,2,4-триметилпентан), реактив.

19.9 Кислород высокой степени чистоты, используемый в качестве реагента.

19.10 Ацетат серебра, очищенный порошок для насыщенного электрода сравнения.

20 Подготовка аппаратуры

20.1 Анализатор настраивают в соответствии с инструкциями изготовителя.

20.2 Условия проведения испытания следующие:
– расход газа-реагента (O_2) – 160 мл/мин;
– расход газа-носителя – 40 мл/мин;
– температура в печи:
  – входная зона – 700 °С;
  – центральная и выходная зоны – 800 °С;
– кулонометр:
– напряжение сдвига, мВ, – 240 – 265;
– коэффициент усиления – 1200.

20.3 Для оптимизации напряжения сдвига нулевой точки ячейки титрования непосредственно в ячейку титрования вводят 30 мкл воды, не содержащей хлоридов, используя 6-дюймовую иглу. Сдвиг регулируют вверх или вниз для того, чтобы свести к минимуму суммарную величину, обусловленную эффектом разбавления.

21 Проведение испытаний

21.1 Шприц вместимостью 50 мкл наполняют порцией промытой фракции нафты, отогнанной из сырой нефти, объемом от 30 до 40 мкл, следя за тем, чтобы не образовывались пузырьки. Поршень шприца перемещают так, чтобы нижний мениск жидкости находился на отметке 5 мкл, и записывают объем жидкости в шприце. После введения пробы снова перемещают поршень так, чтобы нижний мениск жидкости находился на отметке 5 мкл, и записывают объем жидкости в шприце. Разница значений объемов – объем введенной пробы.

21.2 Количество введенной пробы может быть определено по разности масс шприца до и после введения пробы. Этот метод обеспечивает большую точность, чем метод введения пробы по объему, при условии использования весов с погрешностью, не превышающей ± 0,01 мг, и осторожного обращения со шприцем при повторных взвешиваниях.

21.3 Пробу в пиролизную трубку вводят со скоростью, не превышающей 0,5 мкл/с.

21.4 Если в холостом опыте (игла – мембрана) получено значение содержания хлоридов менее 5 мкг/г, то результат сомнителен. Для повышения точности до ввода пробы или стандартного раствора иглу шприца вставляют в горячее входное отверстие и ожидают, пока проводится титрование в холостом опыте.

21.5 Для проб, содержащих более 25 мкг/г Cl, необходимо вводить только 5,0 мкл проб.

21.6 Проверяют способность системы определять содержание хлора, анализируя стандартный раствор (19.5), который титруют каждые 4 ч. Степень извлечения хлоридов системой обычно составляет 85 % или более.

21.7 Процедуру измерения стандартного раствора повторяют не менее трех раз.

21.8 Систему проверяют ежедневно, выполняя холостой опыт с реактивом изооктаном (19.8). Результат титрования в холостом опыте вычитают из результатов титрования проб и стандартного раствора. Содержание хлоридов при титровании в холостом опыте (21.4) не превышает 0,2 мкг/г хлорида.

22 Обработка результатов

22.1 Содержание хлоридов во фракции нафты рассчитывают следующим образом.

22.1.1 Для пересчета показаний микрокулонометров в нанограммы хлоридов применяют следующие формулы:

$$\text{хлориды, мкг/г} = \frac{\text{показание для пробы}}{(V)(D)(RF)} - \frac{\text{показание в холостом опыте}}{(V)(D)(RF)} \qquad (7)$$

или

$$\text{хлориды, мкг/г} = \frac{\text{показание для пробы}}{(M)(RF)} - \frac{\text{показание в холостом опыте}}{(M)(RF)}, \qquad (8)$$

где показание для пробы и показание в холостом опыте – преобразованные значения на дисплее;

V – введенный объем, мкл;

D – плотность, г/мл (11.3);

RF – степень извлечения, представляющая разность отношений содержания хлоридов, определенных в стандартном растворе и холостом опыте, к известному содержанию хлоридов в стандартном растворе:

$$RF = \frac{\text{показание для стандартного раствора}}{(V)(D)(C_s)} - \frac{\text{показание в холостом опыте}}{(V)(D)(C_s)},$$

где M – масса отобранной пробы, мг;

C_s – концентрация стандартного раствора, мг/л.

22.1.2 Для микрокулонометров только с аналоговыми выходными данными, поступающими на регистрирующее устройство, применяют формулу

$$\text{хлориды, мкг/г} = \frac{(A)(X)(0{,}367)}{(R)(Y)(M)(RF)} - B, \qquad (9)$$

где A – площадь в соответствующих единицах;

X – чувствительность по полной шкале регистрирующего устройства, мВ;

$$0{,}367 = \frac{35{,}45 г Cl / экв.\,(10^{-3} V/м/\,)(10^{6} мкг/г)}{(96500 \text{ кулонов} / экв.)},$$

R – сопротивление, Ом;
Y – эквивалент площади для срабатывания по всей шкале на регистрирующем устройстве, секунда – площадь в секунду;
M – масса пробы, г;
RF – степень извлечения;
B – содержание хлоридов, определенное в холостом опыте, мкг/г.

22.2 Концентрацию органических хлоридов в отобранной пробе сырой нефти можно определить умножением концентрации хлоридов во фракции нафты (22.1) на массовую долю фракции нафты (12.1).

23 Обеспечение качества/контроль качества (QA/QC)

23.1 Работу аппаратуры и процедуру испытания оценивают путем испытания образцов для QC.

23.1.1 Если протоколы QA/QC для испытательной аппаратуры уже имеются в наличии, то их можно использовать для оценки достоверности результатов испытаний.

23.1.2 Если вышеупомянутых протоколов нет в наличии, то для создания системы QA/QC можно использовать положения приложения XI.

23.2 Пользователям настоящего стандарта рекомендуется, чтобы в контрактных соглашениях одна или несколько сторон положения приложения XI сделали обязательной практикой работы.

24 Точность и отклонение метода[7)]

24.1 Точность

Точность методов испытания настоящего стандарта, определенная статистическим анализом результатов межлабораторных испытаний, рассматривается следующим образом.

24.1.1 Сходимость

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

24.1.1.1 Метод А

Значения сходимости для любой концентрации органически связанного хлора, превышающей 1 мкг/г (в пробе сырой нефти), могут быть получены по формуле

$$r = 0{,}32(X + 0{,}33)^{0{,}644}, \quad (10)$$

где *X* – концентрация хлоридов, мкг/г.

24.1.1.2 Метод В

Значения сходимости для любой концентрации органически связанного хлора, превышающей 1 мкг/г (в пробе сырой нефти), могут быть получены по формуле

$$r = 1{,}01(X - 0{,}17)^{0{,}467}, \quad (11)$$

где *X* – концентрация хлоридов, мкг/г.

24.1.2 Воспроизводимость

Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях с идентичным испытуемым продуктом в течение продолжительного периода времени, только в одном случае из двадцати может превышать следующие значения.

[7)] Подтверждающие данные имеются в Международной штаб-квартире ASTM, и их можно получить, сделав запрос RR:DO2-1293.

24.1.2.1 Метод А

Значения воспроизводимости для любой концентрации органически связанного хлора, превышающей 1 мкг/г (в пробе сырой нефти), могут быть получены по формуле

$$R = 0{,}7(X + 0{,}33)^{0{,}644}, \quad (12)$$

где X – концентрация хлоридов, мкг/г.

24.1.2.2 Метод В

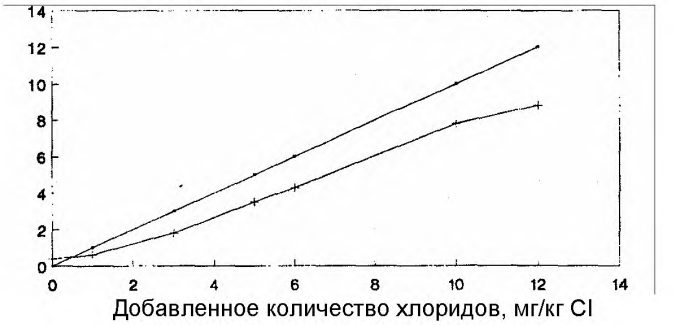
Значения воспроизводимости для любой концентрации органически связанного хлора, превышающей 1 мкг/г (в пробе сырой нефти), могут быть получены по формуле

$$R = 1{,}32(X - 0{,}17)^{0{,}467}, \quad (13)$$

где X – концентрация хлоридов, мкг/г.

24.2 Отклонение метода

При испытании по методам А и В настоящего стандарта разнообразных нефтей с использованием известного содержания различных органических хлоридов было получено отклонение в сторону уменьшения от истинного их содержания. Это происходит потому, что не все летучие компоненты перегоняются из массы сырой нефти при условиях метода испытания. Величина такого отклонения показана на рисунке 1 графически в виде пика по сравнению с известной концентрацией чистых органических хлоридов.



——— – ожидаемое содержание хлоридов;

—×— – определенное количество хлоридов

Рисунок 1 – Степень извлечения органических хлоридов

Приложение
(информационное)

XI Основные положения, касающиеся контроля качества методов испытаний Комитета ASTM D02

XI.1 Работу аппаратуры и процедуру испытания оценивают путем испытания образцов для QC.

X1.2 До начала мониторинга процесса измерения пользователь метода испытания должен определить среднее значение и допускаемые предельные значения показателей образцов для QC (ASTM D 6299 и MNL7[8)]).

X1.3 Регистрируют результаты испытаний образцов для QC и анализируют таблицы (графики, диаграммы) или другие статистические способы подтверждения статуса статистического контроля всего процесса испытания[8)]. Любые данные, выходящие за допускаемые пределы, необходимо исследовать и выявить причину(ы). Результаты такого исследования могут, при необходимости, привести к повторной калибровке аппаратуры.

X1.4 При отсутствии в методе испытаний четких требований периодичность проведения испытаний образцов для QC зависит от критичности измеряемого показателя, стабильности процесса испытания и требований заказчика. В общем случае образец для QC следует анализировать каждый день при проведении обычных испытаний. Периодичность испытаний образцов для QC должна увеличиваться, если анализируется большое количество образцов продуктов. Тем не менее если доказано, что испытание находится под статистическим контролем, то периодичность испытаний образцов для QC может быть уменьшена. Точность контроля образцов для QC должна периодически проверяться и сравниваться с точностью метода испытания ASTM для того, чтобы гарантировать достоверность данных.

X1.5 Рекомендуется, чтобы при возможности тип продукта для QC, испытуемого постоянно, являлся представительным для тех продуктов, которые испытываются. Образцы для QC, поставляемые в достаточном объеме, должны быть доступными в течение заданного периода использования, должны быть однородными и стабильными при соответствующих условиях хранения.

X1.6 Подробная информация по QC и методам статистического контроля качества приведена в ASTM D 6299 и MNL[8)].

[8)] MNL7, Руководство по представлению схемы анализа данных контроля, 6-е издание, Раздел 3: Схема контроля для отдельных организаций, ASTM International, W. Conshohocken, PA.

Ответственный за выпуск *В.Л. Гуревич*

Сдано в набор 08.08.2005 Подписано в печать 07.10.2005 Формат бумаги 60×84/8. Бумага офсетная.
Печать ризографическая Усл. печ. л. 1,86 Уч.-изд. л.0,95 Тираж экз. Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение:
НПРУП "Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации (БелГИСС)"
Лицензия № 02330/0133084 от 30.04.2004
БелГИСС, 220113, г. Минск, ул. Мележа, 3

gost.e-ecolog.ru