**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН**

# НЕФТЬ СЫРАЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ. КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ПО МЕТОДУ КАРЛА ФИШЕРА

**СТ РК ИСО 10337 – 2004**
**(ИСО 10337:1997, IDT)**

**Издание официальное**

**Комитет по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан (Госстандарт)**

**Астана**

gost.e-ecolog.ru

## Предисловие

1 **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН** Техническим комитетом ИСО/ТК 28 "Нефтепродукты и смазочные материалы", подкомитетом SC 6 "Перевозка насыпных грузов, учет, инспекция и согласование"

2 **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Приказом Комитета по стандартизации, метрологии и сертификации Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан от 24 ноября 2004 г. № 391

3 **СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ** 2010 год
**ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ** 5 лет

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 10337:1997. Информация по внесенным изменениям в соответствии с 5.1.1 СТ РК 1.9 изложена в приложении С

5 **ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ**

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространён в качестве официального издания без разрешения Комитета по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан

## Содержание

1 Область применения
2 Нормативные ссылки
3 Краткое описание метода испытаний
4 Реагенты
5 Оборудование
6 Отбор проб и их приготовление
7 Процедура
8 Вычисление
9 Представление результатов
10 Точность
11 Отчет об испытании
Приложение А ращение с пробой
Приложение В Альтернативный метод испытаний с использованием измерений объема исследуемой части пробы
Приложение С дакционные изменения, внесенные в настоящий стандарт по сравнению с международным стандартом

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

# НЕФТЬ СЫРАЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ. КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ПО МЕТОДУ КАРЛА ФИШЕРА

**Дата введения 2006.01.01**

## 1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод кулонометрического титрования Карла Фишера для прямого определения содержания воды в сырой нефти. Он охватывает диапазон от 0,050 до 5,00 % (по массе) воды в сырой нефти, содержащей менее 0,05 % (по массе) но более 0,005 % (по массе) меркаптановой серы или ионного сульфида серы, либо обоих компонентов. Он охватывает диапазон от 0,020 % (по массе) до 5,00 % (по массе) воды в сырой нефти, содержащей менее 0,005 % (по массе) меркаптановой серы или ионного сульфида серы, либо обоих компонентов.

Примечания

1 Ряд веществ и классов смесей, для которых характерны конденсация или окислительно-восстановительные реакции, мешают определению содержания воды в сырой нефти методом титрования Карла Фишера. Из таких веществ наиболее часто встречаются в сырых нефтях меркаптаны и ионные сульфиды. При их содержании менее 0,05 % (по массе) погрешности, вносимые этими смесями в результаты измерений, незначительны при определении содержания воды в диапазоне от 0,050 до 5,00 % (по массе).

2 Альтернативная процедура прямого определения содержания воды в диапазоне от 0,05 до 5,00 % (по объему) в сырой нефти, содержащей менее 0,05 % (по объему) меркаптановой серы и/или ионного сульфида серы, приведена в приложении В. Условия, при которых может быть использовано такое альтернативное измерение объема, приведены в приложении В. Измерение объема можно также использовать для определения содержания воды в диапазоне от 0,02 до 5,00 % (по объему), если вышеуказанные вещества, вносящие погрешность в измерения, такие как меркаптановая сера и/или ионный сульфид серы, присутствуют в концентрации менее 0,005 % (по объему).

3 В настоящем стандарте термины «% (по массе)» и «% (по объему)» используются для обозначения массовой и объемной доли вещества соответственно.

---

Издание официальное

## 2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ИСО 3170:1988 Нефтяные жидкости. Ручной отбор проб.

ИСО 3171:1988 Нефтяные жидкости. Автоматический отбор проб из трубопровода.

ИСО 3696:1987 Вода для использования в аналитической лаборатории. Спецификации и методы испытаний.

ИСО 3733:1976 Нефтепродукты и битуминозные вещества. Определение содержания воды. Метод дистилляции.

ИСО 3734:1997 Нефтепродукты. Определение содержания воды и осадка в топочных мазутах. Метод центрифугирования.

## 3 Краткое описание метода испытаний

После гомогенизации сырой нефти с помощью миксера навеска пробы впрыскивается в титровальный сосуд кулонометрической установки Карла Фишера, в которой на аноде кулонометрически генерируется йод для реакции Карла Фишера. Когда вся вода протитрована, избыток йода определяют электрометрическим детектором конечной точки, и титрование прекращают. В соответствии со стехиометрией реакции один моль йода вступает в реакцию с одним молем воды. Таким образом, количество воды пропорционально полному интегрированному току согласно закону Фарадея.

## 4 Реагенты

4.1 Ксилол, чистый для анализа.

4.2 Реагенты Карла Фишера

Следует использовать имеющиеся в продаже реагенты, которые удовлетворяют требованиям к рабочим характеристикам, приведенным в 7.3.

4.2.1 Анодный электролитный раствор (анолит)

Смешать 6 объемных частей имеющегося в продаже анодного раствора Карла Фишера и 4 объемные части ксилола реагентного сорта. Можно использовать и другие пропорции анодного раствора Карла

Фишера и ксилола при условии, что они удовлетворяют эксплутационным критериям, указанным в 7.3.

4.2.2 Катодный электролитный раствор (католит)

Использовать имеющийся в продаже катодный раствор Карла Фишера.

4.3 Вода, соответствующая сорту 3 согласно ИСО 3696.

## 5 Оборудование

5.1 Автоматический кулонометрический титратор Карла Фишера

Примечание: В настоящее время в продаже имеется ряд серийно выпускаемых измерительных приборов. Инструкции по работе с этими приборами поставляются производителями и здесь не приводятся.

5.2 Безвоздушный смеситель, способный пройти тест на эффективность гомогенизации, описанный в приложении А.

Примечание - Допустимы и погружаемые в вещество смесители, и внешние смесители с циркуляционным насосом, при условии, что они удовлетворяют принципам, приведенным в приложении А.

5.3 Шприцы

Добавить исследуемую часть пробы в сосуд для титрования с помощью стеклянных шприцов с соединительными частями LUER и медицинскими иглами подходящей длины, достаточной для того, чтобы погрузить их в анолит при вставлении через перегородку впускного окна. Диаметр отверстия игл должен быть как можно меньше, но все же достаточно большим, чтобы избежать проблем, возникающих из-за противодавления/закупоривания при отборе проб.

Примечания

1 Признаны походящими иглы с каналом от 0,5 до 0,8 мм.

2 Рекомендуются следующие размеры шприцов:

a) 10 мкл с неподвижной иглой для периодического добавления воды, чтобы проверить рабочие характеристики титратора;

b) 250 мкл и 1 мл для проб сырой нефти.

5.4 Весы, способные измерить вес с точностью ± 0,1 мг.

5.5 Термометр, способный измерить температуру пробы с точностью 1 °С.

## 6 Отбор проб и их приготовление

6.1 Общие положения

Отбор образцов определяется как последовательность действий, необходимых для получения репрезентативной (представительной) пробы содержимого трубопровода, резервуара или другой системы, и помещения пробы в лабораторную испытательную емкость.

6.2 Лабораторная проба

Следует использовать для целей настоящего стандарта только репрезентативные пробы, полученные в соответствии с ИСО 3170 или ИСО 3171.

6.3 Подготовка лабораторной пробы

Следующие процедуры обращения с пробой должны применяться в дополнение к 6.2.

6.3.1 Записать температуру пробы в градусах Цельсия непосредственно перед перемешиванием.

6.3.2 Перемешать образец непосредственно перед испытанием, чтобы обеспечить его полную однородность. Перемешать образец в исходной емкости, при этом время перемешивания, интенсивность (скорость) перемешивания и положение смесителя относительно дна емкости должны быть признаны удовлетворительными для исследуемой сырой нефти в соответствии с процедурой, приведенной в А.3.3. Объем сырой нефти и содержание в ней воды не должны превышать максимума, приведенного в А.3.3.

6.3.3 Записать температуру пробы в градусах Цельсия сразу после перемешивания. Повышение температуры между этим измерением и исходным (по 6.3.1) не должно превышать 10°С, в противном случае может произойти потеря воды или дестабилизация эмульсии.

## 7 Процедура

7.1 Подготовка аппарата

7.1.1 При подготовке титровального аппарата и работе с ним необходимо следовать указаниям его производителя.

7.1.2 Добавить анолит$^{+}$ во внешнее отделение титровальной камеры до уровня, рекомендованного производителем.

7.1.3 Добавить католит во внутреннее отделение титровальной камеры до уровня на 2-3 мм ниже уровня анолита.

7.1.4 Запечатать все стыки и соединения с титровальной камерой, чтобы предотвратить попадание туда атмосферной влаги.

7.1.5 Включить титратор и смеситель. Провести титрование

остаточной влаги в титровальной камере до тех пор, пока не будет достигнута конечная точка. Не прерывать этой стадии до тех пор, пока фоновый ток (или фоновая скорость титрации) не станет постоянным и меньшим, чем максимум, рекомендованный производителем прибора.

Примечание - Высокий фоновый ток в течение продолжительного периода времени может быть обусловлен наличием влаги на внутренних стенках титровальной камеры. Легкое сотрясение камеры (или более интенсивное перемешивающее воздействие) омоет внутренние стенки электролитом. Проверить также плотность соединений всех деталей, чтобы убедиться, что атмосферная влага не попадает в камеру. Для стабилизации фонового тока на низком уровне рекомендуется, чтобы титратор был постоянно включен.

7.2 Исследуемая часть пробы

Перемешать пробу, как указано в пунктах с 6.3.1 до 6.3.3.

7.2.1 Сразу после перемешивания воспользоваться чистым сухим шприцом подходящей емкости (см. таблицу 1 и примечание к ней) для отбора по меньшей мере 3 порций лабораторной пробы и сброса их в отход. Немедленно после этого отобрать исследуемую часть пробы, очистить иглу бумажной салфеткой, и взвесить шприц и его содержимое с точностью 0,1 мг. Вставить иглу через перегородку впускного окна, начать титрование и, поместив кончик иглы чуть ниже поверхности жидкости, впрыснуть всю исследуемую часть пробы. Вынуть шприц, очистить иглу чистой салфеткой и снова взвесить шприц с точностью 0,1 мг. После того, как достигнута конечная точка, записать количество титрованной воды по показаниям титратора.

Таблица 1 Размер исследуемой части пробы в зависимости от ожидаемого содержания воды

| Ожидаемое содержание воды, % (по массе) | Исследуемая часть пробы, мл | Титрованная вода, мг |
|---|---|---|
| 0,02 – 0,1 | 1 | 200 - 1 000 |
| 0,10-0,5 | 0,5 | 500 - 2 500 |
| 0,50 - 5 | 0,25 | 1250-12500 |

Примечание: Если концентрация воды в лабораторной пробе неизвестна, то рекомендуется начать с маленькой части пробы для предварительных испытаний, чтобы избежать избыточного времени титрования и расхода

реагентов. При необходимости можно производить и дальнейшие корректировки размера исследуемой части пробы.

7.2.2 Когда фоновый ток или скорость титрования возвращаются к стабильным показаниям, как описано в 7.1.5, следует взять дополнительную часть пробы, чтобы получить повторное измерение. Дубликаты следует отбирать и впрыскивать в такой период времени, в течении которого проба однородна и стабильна, как установлено в А.3.3. Результаты повторных измерений должны совпадать в пределах повторяемости, приведенной в 10.1.1.

7.3 Контрольные испытания

Количество титрованной воды является прямой функцией количества израсходованного электричества в Кулонах. Тем не менее, характеристики реагентов ухудшаются в процессе использования, и их следует регулярно контролировать путем аккуратного впрыскивания 10 мкл воды. Рекомендуемые интервалы контроля от момента начала работы с новыми реагентами-после каждых 10 впрыскиваний исследуемых частей проб. Заменить анолит или католит, если фиксируется хотя бы один из следующих пунктов:

- результат впрыска 10 мкл воды превышает 10 000 мкг ± 200 мкг;
- постоянно высокий или нестабильный фоновый ток;
- разделение фаз во внешнем отделении или покрытие сырой нефтью электродов;
- содержание сырой нефти в титровальной камере превышает треть объема анолита;
- титратор выдает сообщения об ошибке, предлагающие заменить электролиты (см. инструкции производителя).

Если сосуд загрязняется сырой нефтью, тщательно очистить отделения анода и катода ксилолом. Никогда не использовать для этого ацетон или другие кетоны. Засорение фритты, разделяющей отделения сосуда, также вызовет неправильное функционирование прибора.

## 8 Вычисление

Вычислить содержание воды, $w$, как процентное соотношение (по массе) по формуле:

$$w = \frac{m_2}{10^6 \times m_1} \times 100 \qquad (1)$$



$$w = \frac{m_2}{10^4 \times m_1}$$

(2)

где:

$w$ - содержание воды в процентах (по массе);

$m_1$ - масса исследуемой части пробы в граммах;

$m_2$ - масса воды, показанная титратором в микрограммах.

Если результаты требуется дополнительно представить в процентах по объему, посчитайте их, используя следующее уравнение:

$$w_V = w_m \times \rho \qquad (3)$$

где:

$w_v$- содержание воды в процентах по объему;

$w_m$ - содержание воды в процентах по массе;

$\rho$ - плотность пробы сырой нефти в килограммах на кубический метр при 15 °С.

## 9 Представление результатов

Если содержание воды меньше, чем 1,00 % (по массе), записать содержание воды в пробе как процентное соотношение (по массе) с точностью 0,001 % (по массе).

Если содержание воды находится между 1,00 % (по массе) и 5,00 % (по массе) записать содержание воды в пробе как процентное соотношение (по массе) с точностью 0,01 % (по массе).

## 10 Точность

10.1 Точность настоящего метода, определенная статистическим исследованием результатов, полученных в разных лабораториях, такова:

10.1.1 Повторяемость, r

Разность между результатами, полученными одним и тем же работником на одной и той же аппаратуре при одинаковых условиях с использованием одних и тех же испытуемых материалов, должна в течение продолжительного отрезка времени и при нормальной и правильной эксплуатации превышать нижеприведенное значение не чаще чем только в одном случае из двадцати:

$$r = 0{,}040\ X^{2/3} \qquad (4)$$

где X - это среднее результатов, сравниваемых в диапазоне от 0,020 до 5,00 % (по массе).

10.1.2 Воспроизводимость, R

Разность между двумя отдельными и независимыми результатами, полученными различными работниками в разных лабораториях на идентичном материале, должна в течение продолжительного отрезка времени при нормальной и правильной эксплуатации превышать нижеприведенное значение не чаще чем только в одном случае из двадцати:

$$R = 0{,}105\ X^{2/3} \qquad (5)$$

где X - это среднее результатов, сравниваемых в диапазоне от 0,020 % (по массе) до 5,00 % (по массе).

Примечание - Примеры см. в таблице 2.

## 11 Отчет об испытании

Отчет об испытании обязательно должен содержать следующую информацию:

a) ссылку на настоящий стандарт;

b) тип и полную маркировку исследуемого нефтепродукта;

c) результаты испытания (см. п. 9);

d) тип миксера, его скорость, время перемешивания и положение миксера относительно дна сосуда;

e) температуры пробы до и после перемешивания;

f) любые отклонения от установленной процедуры, произведенные по соглашению или в ином порядке;

g) дату испытания.

Таблица 2 - Интервалы точности

| Содержание воды, % (по массе) | Повторяемость, r | Воспроизводимость, R |
|---|---|---|
| 0,020 | 0,003 | 0,008 |
| 0,050 | 0,005 | 0,014 |
| 0,100 | 0,009 | 0,023 |
| 0,300 | 0,018 | 0,047 |

| | | |
|---|---|---|
| 0,500 | 0,025 | 0,066 |
| 0,700 | 0,032 | 0,083 |
| 1,00 | 0,04 | 0,11 |
| 1,50 | 0,05 | 0,14 |
| 2,00 | 0,06 | 0,17 |
| 2,50 | 0,07 | 0,19 |
| 3,00 | 0,08 | 0,22 |
| 3,50 | 0,09 | 0,24 |
| 4,00 | 0,10 | 0,26 |
| 4,50 | 0,11 | 0,29 |
| 5,00 | 0,12 | 0,31 |

## Приложение А
(обязательное)

## Обращение с пробой

А.1 Общие положения

А.1.1 Методы обращения с пробами в период между их отбором и лабораторными испытаниями или размещением проб на хранение разработаны с целью обеспечения поддержания характеристик пробы и ее целостности.

А.1.2 Метод обращения с пробой зависит от цели, с которой она была взята. Для использования лабораторных аналитических процедур часто требуется, чтобы с ними была связана специальная процедура обращения с пробой. Поэтому следует проанализировать соответствующие методы испытаний, чтобы можно было обеспечить персонал, производящий отбор проб, необходимыми инструкциями по обращению с пробой. Если аналитические процедуры, которые следует применить, содержат противоречащие друг другу требования, то следует отобрать раздельные пробы и применить соответствующую процедуру к каждой из проб.

А.1.3 Следует проявлять особую тщательность при обращении со следующими веществами:

a) жидкостями, содержащими летучие вещества, так как могут произойти потери из-за испарения;

b) жидкостями, содержащими воду и/или осадок, так как в емкости с пробой может произойти разделение;

c) жидкостями, в которых возможно осаждение парафина, так как если не поддерживать достаточную температуру, то может произойти осаждение парафина.

А.1.4 При составлении смешанных проб следует уделять особое внимание тому, чтобы не произошло потери легких фракций из летучих жидкостей и не изменилось содержание воды и осадка. Это очень трудная операция, и ее следует избегать, если это представляется возможным.

А.1.5 Не следует перемещать пробы летучих жидкостей в другие емкости на месте отбора проб, следует транспортировать их в лабораторию в исходных емкостях, при необходимости охлажденных и перевернутых. Необходима повышенная осторожность, если проба

содержит и летучие компоненты, и несвязанную воду.

А.2 Гомогенизация проб

А.2.1 Введение

В этом пункте определены процедуры для гомогенизации проб, которые могут содержать воду и осадок или быть каким-либо иным образом неоднородными, перед переноской из емкости с пробой в меньшую емкость или в лабораторный испытательный аппарат. Процедуры подтверждения того, что проба удовлетворительно перемешана перед переноской, даны в А.3.

Невозможно вручную перемешать пробы жидкостей, содержащих воду и осадок, так, чтобы обеспечить диспергирование воды и осадка в пробе. Для того, чтобы гомогенизировать пробу перед переноской или отбором субпробы, необходимо интенсивное механическое или гидравлическое перемешивание.

Гомогенизацию можно произвести различными методами. Независимо от того, какой метод используется, рекомендуется, чтобы гомогенизирующая система получала капли воды меньше 50 мкм, но не менее 1 мкм. Капли воды меньше 1 мкм дадут устойчивую эмульсию, и содержание воды в этом случае невозможно будет определить методом центрифугирования.

А.2.2 Гомогенизация при помощи высокоскоростного сдвигового безвоздушного механического смесителя

Погрузить высокоскоростной механический смеситель в сырую нефть так, чтобы наконечник вала был на расстоянии 30 мм от дна. Обычно пригоден смеситель, работающий на скорости 15 000 мин$^{-1}$. Другие модели также могут использоваться при условии, если они имеют достаточную производительность. Для того, чтобы свести к минимуму потерю легких фракций из сырой нефти или других проб, содержащих летучие соединения, следует работать со смесителем через сальник в крышке емкости с пробой. Время перемешивания 3 мин. может быть достаточным, чтобы обеспечить полную гомогенизацию пробы, но размер емкости и сорт сырой нефти влияют на время гомогенизации. Необходимо проверить, стала ли проба однородной (см. А.3).

Примечание - Высокоскоростные сдвиговые смесители часто создают устойчивую эмульсию, такую, что содержание воды после перемешивания не может быть определено методом центрифугирования.

Следует избегать повышения температуры при перемешивании более, чем на 10 °С.

А.2.3 Циркуляция при помощи безвоздушной циркуляционной смесительной системы

Обеспечить с помощью небольшого насоса циркуляцию содержимого стационарных или переносных контейнеров через статичный смеситель, установленный снаружи, в трубной обвязке малого диаметра. Для переносных контейнеров следует использовать быстроразборное соединение. Необходимо следовать инструкциям производителя для работы с конкретной конструкцией насоса и выбранной емкостью.

Использовать скорость циркуляционного потока, достаточную для того, чтобы все содержимое емкости проходило полный цикл циркуляции не более чем за одну минуту.

Примечание - Типичное время перемешивания составляет 15 мин, но оно может варьироваться в зависимости от содержания воды, типа углеводорода и конструкции системы.

Когда вся проба тщательно перемешана, спустить требуемое количество субпробы из крана на линии циркуляции, пока работает насос. Затем опорожнить емкость и тщательно очистите всю систему, прокачивая по ней растворитель до тех пор, пока все следы углеводорода не будут удалены.

А.3 Проверка времени перемешивания

А.3.1 Если проба остается однородной и стабильной после перемешивания (например, когда смешаны полностью смешивающиеся компоненты, такие как смазочные вещества), следует продолжать процедуру перемешивания до тех пор, пока последовательные пробы, взятые из основного объема пробы, не дадут одинаковые результаты. Этот критерий определяет минимальное время перемешивания.

Примечание - Так как проба после этого однородна и останется таковой, то переносы пробы из основного объема можно производить без дальнейшего перемешивания.

А.3.2 Если проба не остается однородной на время большее, чем короткий период после перемешивания (например, если в состав перемешиваемой смеси входят вода и осадок), следует использовать специальные методы проверки времени перемешивания, описанные в А.3.3.

Примечание - Может оказаться необходимым, вследствие специфики характеристик сырой нефти, взять субпробы в то время, когда перемешивание ещё идет.

А.3.3 Необходимо обеспечить, чтобы взятая проба заполняла

предварительно взвешенную емкость примерно на три четверти, и гомогенизировать пробу. Записать время перемешивания, скорость смесителя и положение смесителя относительно дна емкости. После перемешивания взять дублирующие части пробы и сразу определить содержание в них воды стандартным методом (см. А.3.4). Если результаты испытаний хорошо сходятся в пределах повторяемости настоящего метода, то записать полученное среднее значение в качестве контрольного значения содержания воды.

Если результаты испытаний не сходятся в пределах повторяемости, повторить процедуру, используя большее время или скорость перемешивания.

Взвесить емкость для пробы еще раз и вычислите массу сырой нефти. Добавить точно отмеренное количество воды, чтобы поднять содержание воды примерно до 2 % (по массе). Гомогенизировать полученную смесь, используя то же время перемешивания, скорость смесителя и его положение относительно дна емкости, которые были использованы для контрольного измерения содержания воды. После перемешивания взять дублирующие части пробы и сразу определить содержание в них воды стандартным методом. Если наблюдается хорошее согласие между определенным содержанием воды и полным количеством воды, которое, как известно, присутствует в этой пробе (добавленная вода плюс вода, бывшая в контрольной пробе), то записать условия перемешивания как пригодные. Время между окончанием перемешивания и отбором второй части пробы является периодом времени, в течение которого, как установлено, проба однородна и стабильна.

Если результаты испытаний имеют сходимость не соответствующую установленному пределу повторяемости метода испытаний, то следует забраковать их и вернуться к началу А.3.3 и использовать больший период перемешивания и/или скорость перемешивания.

А.3.4 Не следует определять содержание воды методом с использованием центрифуги (по ИСО 3734) или методом дистилляции (по ИСО 3733), так как эти методы не определяют полное содержание воды в пробе.

А.4 Перенос проб

А.4.1 Если емкость с пробой не является переносной, или если неудобно отбирать пробы прямо из этой емкости в лабораторный

испытательный аппарат, то для доставки репрезентативной (представительной) пробы в лабораторию следует использовать переносную емкость.

А.4.2 При каждой переноске пробы необходимо гомогенизировать содержимое емкости, из которой берется проба, при помощи одного из методов, указанных в А.2.

А.4.3 Проверить время перемешивания для каждой комбинации контейнера и смесителя при помощи одного из методов, указанных в А.3.

А.4.4 Следует завершить любую переноску пробы за время, в течение которого смесь остается однородной и стабильной. Этот период - короткий: время переноски не должно превышать 20 мин.

## Приложение В
(информационное)

## Альтернативный метод испытаний с использованием измерений объема исследуемой части пробы

В.1 Основные положения

Настоящий альтернативный метод испытаний охватывает определение содержания воды в сырой нефти, как описано в настоящем стандарте, за исключением того, что для исследуемой части пробы сырой нефти, впрыснутой в титровальный сосуд, используется измерение объема. Настоящий альтернативный метод испытаний можно использовать при следующих условиях:

- было получено предварительное согласие обеих сторон;
- давление паров и вязкость сырой нефти позволяют точное определение объема исследуемой части пробы.

В.2 Краткое описание метода испытаний

Принцип тот же самый, который описан в пункте 3 за тем исключением, что измеряют не массу исследуемой части пробы, а ее объем. Все процедуры настоящего стандарта выполняются за исключением нижеуказанных случаев.

В.3 Дополнительные погрешности

Присутствие пузырьков газа в шприце может быть источником погрешностей, приводящих к заниженным результатам. Способность сырой нефти образовывать пузырьки газа зависит от сорта сырой нефти, внешних условий и соответствующего давления насыщенного пара. Для вязкой сырой нефти может оказаться затруднительным измерение объема с помощью точного шприца.

В.4 Оборудование

Шприцы, емкостью 250 мкл, 500 мкл и 1 мл, с точностью 2 мкл, 2 мкл и 0,01 мл (10 мкл) соответственно.

В.5 Процедура

Добавить исследуемую часть пробы в титровальную камеру сразу после стадий перемешивания, описанных в пунктах с 6.3.1 по 6.3.3, используя следующий метод.

Используя чистый сухой шприц подходящей емкости (см. таблицу В.I и примечание к ней), отобрать по меньшей мере 3 порции лабораторной пробы и дополнительный объем для выбраковки и сброса.

Немедленно отобрать исследуемую часть пробы, очистить иглу бумажной салфеткой и записать объем в шприце с точностью 2 мкл или 10 мкл (см. В.4). Вставить иглу через перегородку впускного окна, начать титрование впрыснуть пробу, поместив кончик иглы чуть ниже поверхности жидкости. После того, как конечная точка достигнута, записать количество титрованной воды, показанное на приборе.

Таблица В.1 - Объем исследуемой части пробы в зависимости от ожидаемого содержания воды

| Ожидаемое содержание воды, % (по объему) | Исследуемая часть пробы, мл | Титрованная вода , мг |
|---|---|---|
| 0,02 - 0,1 | 1 | 200 - 1 000 |
| 0,1 - 0,5 | 0,5 | 500 - 2 500 |
| 0,5 – 5 | 0,25 | 1 250 - 12 500 |

Примечание - Если концентрация воды в лабораторной пробе неизвестна, то рекомендуется начать с маленькой части пробы для предварительных испытаний, чтобы избежать избыточного времени титрования и затрат реагентов.

В.6 Вычисление

Вычислить содержание воды, $w_v$, как процентное соотношение (по объему) по формуле:

$$w_V = \frac{V_2}{10^6 \times V_1} \times 100 \qquad \text{(В.1)}$$

$$w_V = \frac{V_2}{10^4 \times V_1} \qquad \text{(В.2)}$$

где

$w_v$ - содержание воды в процентах (по объему);

$V_1$ - объем исследуемой части пробы в мл;

$V_2$ - объем титрованной воды в нанолитрах (эквивалент массы воды, показанной титратором в мкг, если предположить, что 1 нл воды весит 1 мкг).

В.7 Представление результатов

Записать содержание воды в пробе, как процентное соотношение (по объему) с точностью 0,01 % (по объему).

В.8 Точность

В.8.1 Точность настоящего метода, определенная статистическим исследованием результатов, полученных в разных лабораториях, такова:

В.8.1.1 Повторяемость, r

Разность между результатами, полученными одним и тем же работником на одной и той же аппаратуре при одинаковых условиях измерения с использованием одних и тех же испытуемых материалов, должна в течение продолжительного отрезка времени и при нормальной и правильной эксплуатации превышать нижеприведенное значение не чаще чем только в одном случае из двадцати:

$$r = 0{,}056\ X^{2/3} \qquad (В.3)$$

где X - это среднее результатов, сравниваемых в диапазоне от 0,020 % (по объему) до 5,00 % (по объему).

В.8.1.2 Воспроизводимость, R

Разность между двумя отдельными и независимыми результатами, полученными различными работниками в разных лабораториях на идентичном материале, должна в течение продолжительного отрезка времени при нормальной и правильной эксплуатации превышать нижеприведенное значение не чаще чем только в одном случае из двадцати:

$$R = 0{,}112X^{2/3} \qquad (В.4)$$

где X - это среднее результатов, сравниваемых в диапазоне от 0,020 % (по объему) до 5,00 % (по объему).

Примечание - Примеры см. в таблице В.2.

Таблица В.2 Интервалы точности

| Содержание воды, % (по объему) | Повторяемость, *r* | Воспроизводимость, *R* |
|---|---|---|
| 0,02 | 0,004 | 0,008 |
| 0,05 | 0,008 | 0,015 |
| 0,10 | 0,01 | 0,02 |
| 0,30 | 0,03 | 0,05 |
| 0,50 | 0,04 | 0,07 |
| 0,70 | 0,04 | 0,09 |
| 1,00 | 0,06 | 0,11 |
| 1,50 | 0,07 | 0,15 |
| 2,00 | 0,09 | 0,18 |
| 2,50 | 0,10 | 0,21 |
| 3,00 | 0,12 | 0,23 |
| 3,50 | 0,13 | 0,26 |
| 4,00 | 0,14 | 0,28 |
| 4,50 | 0,15 | 0,31 |
| 5,00 | 0,16 | 0,33 |

В.9 Отчет об испытании

Следует дополнительно указывать «приложение В» при ссылке на настоящий стандарт, если используется объемное содержание составляющих компонентов исследуемой пробы. В противном случае использование результатов не будет иметь законной силы для любых юридических или договорных целей.

## Приложение С
(информационное)

## Редакционные изменения, внесенные в настоящий стандарт по сравнению с международным стандартом

Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 10337:1997 и в него внесены следующие редакционные изменения в соответствии с 5.1.1 СТ РК 1.9:

1) внесены изменения в наименование стандарта;
2) изменена нумерация страниц;
3) заменена фраза "настоящий международный стандарт" на "настоящий государственный стандарт", "настоящий стандарт";
4) внесены изменения в соответствии с 6.1.2 СТ РК 1.9.

**УДК** **МКС 75.040.00**

**Ключевые слова:** нефть сырая, химический анализ, определение содержания, вода, кулонометрические методы, метод Карла Фишера

gost.e-ecolog.ru