ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МЕМЛЕКЕТТІК СТАНДАРТЫ

ШИКІ МҰНАЙ.
ҚҰРАМЫНДАҒЫ СУДЫ АНЫҚТАУ
КАРЛ ФИШЕРДІҢ ПОТЕНЦИОМЕТРИЯЛЫҚ ТИТРЛЕУ ӘДІСІ

НЕФТЬ СЫРАЯ.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ.
МЕТОД ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ
КАРЛА ФИШЕРА

ҚР СТ ИСО 10336 – 2004
(ISO 10336:1997 ITD)

Ресми басылым

Қазақстан Республикасы Индустрия және сауда министрлігінің
Техникалық реттеу және метрология жөніндегі комитеті
(Мемстандарт)

Астана

gost.e-ecolog.ru

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МЕМЛЕКЕТТІК СТАНДАРТЫ

ШИКІ МҰНАЙ. ҚҰРАМЫНДАҒЫ СУДЫ АНЫҚТАУ. КАРЛ ФИШЕРДІҢ ПОТЕНЦИОМЕТРИЯЛЫҚ ТИТРЛЕУ ӘДІСІ

ҚР СТ ИСО 10336 – 2004
(ISO 10336:1997 ITD)

Ресми басылым

Қазақстан Республикасы Индустрия және сауда министрлігінің
Техникалық реттеу және метрология жөніндегі комитеті
(Мемстандарт)

Астана

Алғы сөз

1 Мұнай-газ саласындағы стандарттау жөніндегі техникалық комитетпен ТК 49 **ӘЗІРЛЕНІП, ЕНГІЗІЛГЕН**

2 Қазақстан Республикасы Индустрия және сауда министрлігінің Стандарттау, метрология және сертификаттау жөніндегі комитетінің 2004 жылғы 24 қарашадағы № 391 бұйрығымен **БЕКІТІЛІП, ІСКЕ ҚОСЫЛҒАН**

3 Осы стандарт ISO 10336 : 1997 «Шикі мұнай. Құрамындағы суды анықтау. Карл Фишердің потенциометриялық титрлеу әдісі»

4 **АЛҒАШҚЫ ТЕКСЕРУДІҢ МЕРЗІМІ** 2010 жыл
ТЕКСЕРУДІҢ КЕЗЕҢДІЛІГІ 5 жыл

5 **АЛҒАШ РЕТ ЕНГІЗІЛІП ОТЫР**

Осы стандарт Қазақстан Республикасы Индустрия және сауда министрлігінің Техникалық реттеу және метрология жөніндегі комитетінің рұқсатынсыз ресми басылым ретінде толық және бір бөлігін көшіріп басуға, көбейтуге және таратуға болмайды.

Мазмұны

1	Қолданылу саласы	1
2	Нормативтік сілтемелер	2
3	Принцип	2
4	Реактивтер	2
5	Аппаратура	4
6	Таңдау және сынамаларды дайындау	5
7	Әдістеме	5
8	Есептер	8
9	Нәтижелерді білдіру	9
10	Дәлдік	9
11	Сынақтар жөніндегі есеп	10
	А қосымшасы (міндетті) Сынамалармен жұмыс істеу	11

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МЕМЛЕКЕТТІК СТАНДАРТЫ

ШИКІ МҰНАЙ. ҚҰРАМЫНДАҒЫ СУДЫ АНЫҚТАУ. КАРЛ ФИШЕРДІҢ ПОТЕНЦИОМЕТРИЯЛЫҚ ТИТРЛЕУ ӘДІСІ

Енгізілген күні 2006.01.01

Осы стандарттың қолданылуы қауіпті заттармен, әрекеттермен және жабдықтармен байланысты. Осы стандартта қолдану кезінде туындайтын барлық мәселелер қарастырылмайды. Стандарт пайдаланушысы пайдаланбас бұрын қауіпсіздік пен денсаулығын қорғау, сондай-ақ қауіпсіздікті қамтамасыз ету жөніндегі сәйкес нұсқауларды орындау бойынша қажетті әрекеттерді анықтап алуға міндетті.

1 Қолданылу саласы

Осы стандарт шикі мұнай құрамындағы суды тікелей анықтау үшін Карл Фишердің потенциометриялық титрлеу әдісін белгілейді. Бұл әдіс құрамында 0,05%-дан аз, бірақ 0,005% (массасы бойынша) артық болатын судың пайыздық концентрациясы 0,05%-дан (массасы бойынша) 2,00% -ға дейінгі (массасы бойынша), шикі мұнайға немесе меркаптанды күкіртке немесе сульфидті ионды күкіртке немесе екеуіне де қолданылады.

Ескерту

1 Тотығу-тотықсыздану реакцияларымен байланысты қосылыстардың заттары мен кластарының бір қатары Карл Фишердің титрлеу әдісімен құрамындағы суды анықтауға әсер етеді. Бірақ, маркаптандар мен иондық сульфидтер ғана шикі мұнайдағы бар заттарға әсер ететін заттар болып табылады. 0,05% (массасы бойынша) аз күкірт концентрациялары кезінде оның 0,05%-дан (массасы бойынша) 2,00% (массасы бойынша) дейінгі арақашықтағы құрамындағы суды анықтауға әсері өте аз болады.

2 Осы стандартта «% (масса бойынша)» және «% (көлем бойынша)» терминдері массалық және көлемдік үлестерді сәйкес түрде белгілеу үшін қолданылады.

2 Нормативтік сілтемелер

Осы стандартта төмендегі нормативтік құжаттарға жасалған сілтемелер пайдаланылған:

ISO 3170:1988 Сұйық мұнай өнімдері. ISO 3171:1988 сынамаларын қолмен таңдау. Сұйық мұнай өнімдері. Құбыржолынан сынамаларды автоматты таңдау.

ISO 3696:1987 Зертханалық талдауға арналған су. Техникалық шарттары мен әдістері

ISO 3733:1976 Мұұнай өнімдері мен битумды материалдар. Құрамындағы суды анықтау.Талдау-айдау әдісі.

ISO 3734:1997 Мұнай өнімдері. Құрамындағы суды анықтау және отын мазутіндегі шөгінді. Центрифуганы қолдана отырып орындалатын әдіс.

3 Принцип

Шикі мұнайды гомогендеуден кейін араластырғышта өлшенген сыналатын сынама Карл Фишердің титрлеуге арналған аппаратының араластырылған еріткіші бар титрлеу ыдысына енгізіледі. Құрамындағы бар су парапарлықтың потенциометриялық нүктесіне дейін титрленеді.

4 Реактивтер

4.1 Карл Фишердің реактивтері

Сипаттамалары төменде келтірілген талаптарға жауап беретін сатуда бар реактивтерді қолданған жөн.

4.1.1 **Карл Фишердің құрамында пиридині бар реактиві,** атаулы су парапарлығы – судың 5 миллиграммы реактивтің миллилитріне (5 мг/мл). Осы реактивтің негізі не метанол, не этиленді глицидті монометилді эфир болуы керек. Карл Фишердің реактиві 7.2.т. сипатталған әдіспен ерітінді титрлеуін анықтаған жағдайда, 3 мг/мл тең ең төменгі су парапарлығына ие болуы керек. Осы реактивпен 4.6.1 т. сипатталған еріткіш қолданылуы керек.

4.1.2 **Карл Фишердің құрамында пиридині жоқ,** йод, күкірт қос тотығы мен иіссіз аминдер бар **реактиві**. Атаулы су парапарлығы 5 мг/мл тең. Осы реактив араластырылмаған күйінде немесе реактивтің үш бөлігін ксилолдың бір бөлігіне қосу арқылы арастыру арқылы қолданылуы керек.

Екі жағдайда да, 7.2 т. сипатталған әдіспен ерітінді титрін анықтаған кезде Карл Фишердің реактиві 3мг/мл тең ең төменгі су парапарлығына ие болуы керек. Осы реактивпен 4.6.2 т. сипатталған еріткіш қолданылуы керек.

4.2 **Ксилол, реактив сорты**

4.3 Карл Фишердің талдау әдісінде қолдану үшін арнайы құрғатылған, құрамында 0,05% (массасы бойынша) аз су болатын **метанол.**

4.4 **N-этилпиперидин, реактив сорты**

4.5 Пиридинді қолданбай Карл Фишердің әдісімен **титрлеуге арналған еріткіш**

Құрамында күкірт қос тотығы мен метанолда ерітілген иіссіз аминдер бар, сатуда бар еріткішті қолданған жөн.

4.6 **Титрлеуге арналған еріткіштер**

Карл Фишердің реактивіне арналған құрамында пиридин бар 4.6.1 т. аталған еріткішті және Карл Фишердің реактивіне арналған құрамында пиридин жоқ 4.621 т. аталған еріткішті қолданған жөн.

4.6.1 Карл Фишердің реактивін қолдану кезінде қолданылатын, құрамында пиридин бар **титрлеуге арналған еріткіш**

N-этилпиперидиннің 40 мл, метанолдың 20 мл және Карл Фишер реактивінің 40 мл (4.1.1 т.) қымтап жабылатын шыны ыдысқа араластыру керек. Ыдысты қымтап жауып, ксилолдың 200 мл қосар алдында түні бойы ұстап тұру керек.

Ескерту – Кейбір жағдайларда бір фазалы ерітінді алу үшін метанолдың қосымша саны қажет болуы мүмкін.

4.6.2 Карл Фишердің реактивін қолдану кезінде құрамында пиридин жоқ **титрлеуге арналған еріткіш**

Ксилолдың бір бөлігін құрамынды пиридин жоқ еріткіштің бір бөлігімен (4.6 т.) араластырып, осы қоспаны қымтап жабылатын шыны ыдысқа салады. Альтернативті еріткіш ретінде хлороформның үш бөлігі мен құрамында пиридині жоқ еріткіштің бір бөлігінен құралған еріткішті қолдануға болады.

Ескерту - Хлороформға канцерогенді зат ретінде қарау керек.

4.7 ISO 3696 халықаралық стандартында белгіленген 3-сұрпына сәйкес су.

5 Аппаратура

5.1 Парапарлықтың потенциометриялық нүктесін қолданатын **Карл Фишердің титрлеуіші**

Ескерту – Қазіргі уақытта Карл Фишердің кейбірі парапарлық нүктесіне жеткенде автоматты түрде титрлеуін тоқтататын титрлеуіштері сатылуда. Осы құрылғылардың жұмысына қатысты нұсқауларды әзірлеуші береді, сондықтан осы стандартта сипатталмаған.

5.2 А қосымшасында келтірілген гомогендеуге қойылатын талаптарға жауап беретін **ауа толтырмайтын араластырғыш**.

Ескерту – Ішіне орнатылған араластырғыштардың, сондай-ақ айналым сорғысы бар сыртқы араластырғыштардың да, мысалы шикі мұнай сынамасын таңдайтын автоматты жүйелерді қолданатын араластырғыштардың да қолданылуына жол беріледі, бірақ олар А қосымшасында келтірілген гомогендеудің тиімділігіне қойылатын талаптарға сәйкес келуі керек.

5.3 **Шприцтер**

Әдетте, сыналатын сынамалар кіру тесігі арқылы енгізілгенде ұшы титрлеу үшін қолданылатын еріткіш бетінің астында болатындай Луэ керек-жарақтарымен және сәйкес ұзындықтағы медициналық инерелермен шыны шприцтердің көмегімен титрлеу үшін арналған ыдысқа оңай енгізіледі. Қолданылатын инелердің тесіктері мүмкін болғанынша үлкен болмауы керек, бірақ сынамаларды таңдау кезінде кері қысыммен немесе тығындалуымен байланысты қиындықтар туындамайтындай өте кішкентай да болмауы керек.

Ескертулер

1 Диаметрі 0,5 мм -дан 0,8 мм дейін болатын тесіктері бар инелерді қолдануға нұсқау беріледі.

2 Шприцтердің нұсқау берілетін көлемдері:

а) ерітінді титрін анықтау кезінде суды енгізу үшін тіркелген инемен 10 мкл (7.2 т.);

b) шикі мұнай сынамалары үшін 500 мкл, 1 мл, 2 мл және 5 мл .

5.4 ± 0,1 мг тең дәлдікпен өлшеу дәлдігін қамтамасыз ететін **таразы**

5.5 1° дейінгі дәлдіктегі сынама температурасын өлшеу **термометрі**.

6 Сынамаларды таңдау және әзірлеу (А қосымшасын қараңыз)

6.1 Жалпы ережелер

Сынамаларды таңдау кез келген құбырдан, резервуардан немесе басқа да жүйелерден репрезентативті (өкілдік) сынамаларын алу және сынаулар өткізу үшін зертханалық сыйымдылықтағы сынаманы орнықтыру жөніндегі барлық әрекеттер ретінде анықталады.

6.2 Зертханалық сынама

Осы стандарттың негізінде ISO 3170 немесе ISO 3171 халықаралық стандартына сәйкес алынған репрезентативті сынамалар ғана сыналуы керек.

6.3 Зертханалық сынамаларды әзірлеу

Төменде сипатталған сынамалармен жұмыс істеу әдістемесі 6.2.т. аталған әдістемеден басқа да сынамалармен қолданылуы мүмкін.

6.3.1 Араластырар алдында зертханалқ сынама температурасын Цельсия градустарымен жазып қою керек.

6.3.2 Толық бір тектілігін қамтамасыз ету үшін талдау жүргізер алдында тікелей зертханалық сынаманы араластырады. Зертханалық сынаманы алғашқы сыйымдылықта араластырады, мұнда араластыру ұзақтығы, аралстыру үдемелігі (араластыру жылдамдығы) және сыйымдылықтың түбіне қатысты араластырғыштың жай-күйі А.3.3 т. сипатталған әдістемеге сәйкес белгіленген болса, шикі мұнай талдауын жүргізу үшін олар қанағаттандырылған деп саналады. Шикі мұнайдағы судың көлемі мен болуы А.3.3 т. белгіленген максималды мәндерден артпауы керек.

6.3.3 Арастырғаннан кейін бірден зертханалық сынаманың температурасын Цельсий градустерінде жазып қою керек. Осы мән мен араластырар алдында жазылған мән (6.3.1 т. бойынша) арасындағы температурасының өсуі 10°С артық болмауы керек, әйтпесе, су буланып кетуі мүмкін немесе эмульсия ыдырап кетуі мүмкін.

7 Әдістеме

7.1 Аппаратураны әзірлеу

Әзірлеушінің нұсқауларына сәйкес аппаратураны жөндеу керек.

7.2 Карл Фишердің реактиві титрін орнату

7.2.1 Күн сайын қолданар алдында Карл Фишер реактивінің титрін анықтап алу керек. Титрді анықтаудың тура осындай әдістемесі құрамында пиридин бар еріткіш жүйесі/титрант үшін және құрамында пиринт жоқ еріткіш жүйесі/титрант үшін де қолданылады.

7.2.2 Құрамында пиридин бар немесе пиридин жоқ сәйкес еріткіштің жеткілікті санын еріткіш электродтарды жабатындай титрлеу үшін таза құрғақ ыдысқа қосу керек. Ыдыстағы барлық тесіктерді жақсылап қымтап, магнитті былғауышты іске қосып, араластыру жылдамдығын баяу реттейді. Индикация схемасын іске қосып, парапарлық нүктесіне жеткенге дейін өлшеуірден Карл Фишердің титрантын қосады. Ішкі қабырғаларын құрғату үшін титрлеуге арналған ыдысты бұрайды. Қажет болған жағдайда, Карл Фишердің реактивін парапарлықтың тұрақты нүктесіне жеткенге дейін және осы күйінде ең болмғанда 30 с сақталғанға дейін іске қосады. Ыдысты қайтадан бұрып, ыдыс қабырғалары құрғақ болмайынша, титрлеу керек.

7.2.3 Шприцті 10 мкл сумен (4.7т.) толтыру керек, мұнда, көбікшелердің болуына жол бермеу керек. Иненің бетінен су қалдықтарын алып тастау үшін матамен сүртеді. Шприцтің ішіндегіні парапарлықтың нүктесіне сәйкес келетін күйде болатын титрлеуге арналған ерітіндісі бар ыдысқа құяды, мұнда иненің ұшы титрлеу үшін ерітінді бетінен төмен болуы керек. Парапарлықтың тұрақты нүктесіне жеткенге дейін осы күйді, ең болмағанда, 30 с сақтай отырып, Карл Фишердің реактивімен суды титрлейді. Суды қосқаннан кейін ыдысты шайқамау керек. 0,01 мл жуық болатын дәлдікпен парапарлық нүктесіне жеткенге дейін қажетті титрант көлемін жазып қою керек.

7.2.4 Карл Фишердің реактивінің су парапарлығын келесі формула бойынша есептейді:

7.2.5

$$F = V \setminus T \qquad (1)$$

мұнда,

F - Карл Фишер реактивінің су парапарлығы, миллиграммның миллилитрге;

V - қосылған судың көлемі микролитрлерде (болжамды түрде, 1 мкл салмағы 1 мг);

T - титр миллилитрлермен.

7.2.5 Тура сондай мәнді алу үшін 7.2.3т. бойынша әрекеттерді қайталайды. Су параларлығының тура сондай мәндері бір-бірімен 2%

дәлдік тәртіппен келісілуі керек. Еге екі титрдің мәндерінің айырмашылығы осы көлемнен артып кететін болса, ыдыстың құрамын титрлеу үшін істен шығарып тастаңыз. Ыдысқа сәйкес ертіндінің жаңа мөлшерін енгізіп, 7.2.2 т. сипатталған титрді анықтау әрекеттерін қайталаңыз. Егер судың жаңа мөлшерлері үшін титрлеу нәтижелері бір-бірінен 2% артық ерекшеленетін болса, Карл Фишердің реактиві және/немесе титрлеу үшін қолданылатын еріткіш өз қасиеттерін жоғалтқан болуы керек. Оларды жаңа реактивтерге ауыстырып, 7.2.2 т. аталған әрекеттерді қайталаңыз.

7.2.6 Су парапарлығының орташа мәндерін анықтап, жазып қою керек.

7.3 Сыналатын мөлшер

6.3.1- 6.3.3 т. нұсқауларын дәл орындай отырып, зертханалық сынаманы араластыру керек.

7.3.1 Құрамында пиридин бар немесе жоқ ерітіндіні титрлеуге арналған ыдысқа қосып, 7.2.2 т. сәйкес парапарлық нүктесіне жеткенге дейін еріткішті титрлеуге келтіреді.

7.3.2 Шприцті титрлеуге арналған еріткішпен толтырып, сәйкес шприцті құрғатады (1-кес. қараңыз), содан кейін ертікішті қайтадан ыдысқа кері құяды. Егер ыдыстағы ылғал болатын болса, парапарлық нүктесіне сәйкес келетін күйі титрантты бұдан былай қоспай-ақ 30 с бойы сақталатын болғанға дейін Карл Фашердің реактивін қосады. Осы әрекеттерді Карл Фишердің реактивін, ең болмағанда, 30 с қосу қажет болмайтын парапарлық нүктесіне сәйкес күйге келгенге дейін осы әрекеттерді қайталау керек (ұқсас түрде пеште кептірілген және эксикаторда салқындатылған шприцтерді қолдануға болады).

1-кесте. Құрамында күтілген судың негізінде сыналатын мөлшер көлемі

Құрамында күтілген су % (т/т)	Өлшеуір көлемі мл	Титрлеуге арналған еріткіш көлемі мл	Мөлшер көлемі г
0,02-0,3	5	<20	2
	5, 10 не 20	>20	5
0,3-1	5	<20	1
	5, 10 не 20	>20	2
1-2	5	<20	0,5
	5, 10 не 20	>20	1

7.3.3 Араластырғаннан кейін құрғақ шприцті бірден сынаманың, ең болмағанда, 3 мөлшерін алу үшін қолданып, содан кейін тастау керек.

7.3.4 Сыналатын сынама мөлшерін бірден алып, инені қағаз салфеткамен тазартады, 0,1 мг дәлдікпен құрамындағымен қоса шприцті өлшейді. Ине титрлеу үшін қолданылатын еріткіш бетінің астында болатындай шприцті титрлеу үшін ыдысқа шприцті енгізеді және шприцтің ішіндегісін төгіп тастайды. Шприцті алып, ыдысты қайтадан қымтап жабады, инені таза матамен сүртіп, 0,1 мг дейінгі дәлдікпен шприцті қайтадан енгізеді, содан кейін сынау мөлшерінен алынған массаны жазып қояды.

7.3.5 Ең болмағанда, 30 с ішінде тұрақты болатын парапарлық нүктесіне сәйкес келетін күйге жеткенге дейін титрлеу жүргізу керек. Сынаманы қосқаннан кейін ыдысты шайқамайды. 0,01 мл дәлдікпен титр мәнін жазып қояды.

7.3.6 Қайтадан сол (тура сол) нәтижелерді алу үшін 7.3.4т. сипатталған әрекеттерді қайталайды. Қайталанған нәтижелер сынама бір текті және тұрақты (А.3.3т.) болатын уақыт аралығы анықталуы керек. Қайта болатын нәтижелер өлшеу нәтижелерінің қайталану шегінде сәйкес келуі керек (10.1.1 т.).

Ескерту - Сыналатын мөлшердегі шикі мұнайдың құрамы 15 мл еріткіштің 2 г артық болатын болса немесе титрлеуге арналған ыдысқа еріткіштің 15 мл титранттың 4 мл қосылған болса, еріткішті ауыстыру керек.

8 Есептер

Су құрамын, w, пайыздармен (масса/масса) келесі формула бойынша есептейді:

$$w = (F \times T) \setminus (10 \times m) \qquad (2)$$

мұнда

F- Карл Фишер реактивінің су парапарлығы миллиграммен миллилитрге;

Т- сыналатын мөлшер титрі миллилитрде;

m – сыналатын мөлшер массасы граммен.

Егер қатынастың көлемдік пайыздарындағы нәтижені беру қосымша талап етілетін болса (көлем/көлем) келесі формуланы қолданыңыз:

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

мұнда

w_v- көлем бойынша судың болуы пайызда (көлем/көлем);

w_m- масса бойынша судың болуы пайызда (масса/масса);

р - 15°С тең температура кезіндегі шикі мұнай сынамасының тығыздығы килограммның кубикалық метрге.

9 Нәтижелерді беру

Сынамада судың болуы туралы пайыздармен массасы бойынша (масса/масса) 0,0 1% (m/m) дәлдікпен жазады.

10 Дәлдік

10.1 Әртүрлі зертханаларда алынған нәтижелерді статистикалық өңдеу арқылы анықталатын сынақтардың қолданылатын әдісінің дәлдігі төменде белгіленеді.

10.1.1 Қайтанғыштығы, r

Бір ғана оператормен тура сол бір ғана аппаратта өзгертілмеген жұмыс жағдайларында сынақтардың дұрыс қолданылатын әдістерінде алынған сыналамалардың кезекті-кезекті нәтижелерінің әртүрлілігі жиырма жағдайдың біреуінде ғана сынамалардың үлкен партиясы үшін төменде келтірілетін мәндердің артық болуы мүмкін:

Карл Фишердің құрамында пиридин бар реактиві үшін,

$$r = 0{,}034\ X^{1/3}, \quad (4)$$

Карл Фишердің құрамында пиридин жоқ реактиві үшін,

$$r = 0{,}032\ X^{1/3}, \quad (5)$$

мұнда

X- 0,02 %-дан 2,00 % дейінгі арақашықта салыстырылатын нәтижелердің орташа мәні.

10.1.2 Қайталанбалық, R

Сынаулар әдісін дұрыс қолданған жағдайда атаулы бірдей сыналатын заттармен әртүрлі зертханаларда жұмыс істейтін әртүрлі операторлардың алған екі жеке-жеке және тәуелсіз нәтижелерінің әртүрлілігі сынамалардың үлкен партиясы үшін жиырма жағдайдың тек біреуінде ғана кездесетін төменде келтірілген мәндерден артық болуы мүмкін:

Карл Фишердің құрамында пиридин бар реактиві үшін,

$$R = 0{,}111\ X^{1/3}, \quad (6)$$

Карл Фишердің құрамында пиридин жоқ реактиві үшін,

$$R = 0{,}095\ X^{1/3}, \quad (7)$$

мұнда

X - 0,02 % -дан 2,00 % дейінгі арақашықта салыстырылатын нәтижелердің орташа мәні.

11 Сынаулар жөніндегі есеп

Сынау жөніндені есеп, ең болмағанда, төмендегі мәліметтерді қамтуы керек:

a) осы стандартқа жасалған сілтеме:

b) сыналатын өнімнің типі мен толық сәйкестігі;

c) сынаулар нәтижесі (9-т. қараңыз);

d) арастырғыш типі, жылдамдығы, араластыру ұзақтығы, сондай-ақ сынамалы сыйымдылық түбіне қатысты араластырғыштың жай-күйі;

e) араластырар алдындағы және одан кейінгі температура;

f) тапсырыспымен келісілген немесе онымен келісілмеген өлшемдер әдісімен белгіленгеннен кез келген ауытқу;

g) өлшеулер жүргізілген күн.

А қосымшасы
(міндетті)

Сынамалармен жұмыс істеу

А.1 Жалпы бөлім

А.1.1 Сынамалармен жұмыс істеу әдістері алынатын жерден басталып, сынау өткізілетін зертхана үстелімен немесе сақталатын жермен аяқталады және сынамалардың қасиеттері мен бүтіндігін қамтамасыз етуі керек.

А.1.2 Сынамалармен жұмыс істеу әдісі олар алынатын мақсатпен анықталады. Қолданылатын зертханалық талдау әдісі сынамалармен жұмыс істеудің арнайы әдісін жиі талап етеді. Осыған байланысты сынаманы алатын тұлғаға онымен жұмыс істеуге қатысты кез келген қажетті нұсқауды беру үшін сынаулардың сәйкес әдістерімен танысып алу керек. Егер қолданылатын талдау әдістеріне қойылатын талаптар бір-біріне қайшы келетін болса, жекелеген сынамаларды алып, сәйкес әдісті әрбір сынама үшін жеке-жеке қолданыңыз.

А.1.3 Төмендегілерге ерекше көңіл бөлінуі керек:

a) буланудан шығындалуы мүмкін болғандықтан, құрамында ұшатын заттар бар сұйықтықтарға;

b) сынамаларға арналған сыйымдылықта ыдырап кетуі мүмкін болғандықтан, құрамында су және/немесе шөгінділері бар сұйықтықтарға;

c) температураның белгіленген мәні қамтамасыз етілмесе, парафиннің шөгуі мүмкін болатын парафин шөгінділі сұйықтықтарға.

А.1.4 Құрама сынамаларды таңдау кезінде ұшатын сұйықтықтардың жеңіл фракцияларының болмауына және су мен шөгінділердің үнемі болуына қол жеткізу керек.

Бұл қиын мәселе болып табылады, мүмкіндігінше, осы мәселенің туындамауы үшін ұмтылу керек.

А.1.5 Ұшатын сұйықтықтардың сынамаларын таңдау жерінде басқа сыйымдылықтарға ауыстырмаңыз, осы операцияны сынамаларға арналған бастапқы сыйымдылықтарды қолдана отырып, зертханада жасаңыз, мұнда қажет болғанда, суытып ала аласыз әрі аударып ала аласыз. Сынамада су сияқты ұшатын бөліктер болса, мұқият болыңыз.

А.2 Сынамаларды гомогендеу

А.2.1 Кіріспе

Құрамында су мен шөгінділер болуы мүмкін немесе шағын көлемдегі сыйымдылыққа немесе зертханалық сынау аппаратурасына алу үшін сыйымдылықтан ауыстырғанға дейін әлі бір текті болуы мүмкін сынамаларды гомогендеу үшін сәйкес әдістер белгіленеді. Ауыстырар алдындағы қанағаттанарлық сынамаларды тексеру әдістері А.3. келтірілген.

Құрамында су және шөгінді бар сұйықтықтықтардың шағын сынамаларын сынамадағы су мен шөгіндіні бытыратындай қолмен араластыру мүмкін емес. Сынаманы гомогендеу үшін араластырғанға дейін немесе мөлшерін алғанға дейін энергиялық механикалық немесе гидравликалық араластыруды қолдану керек.

Гомогендеуді әртүрлі әдістермен жүзеге асыруға болады. Әдістің қолдануына байланысты су тамшыларының мөлшерлері 50 мкм аз, бірақ 1 мкм көп болмайтындай қол жеткізуге мүмкіндік беретін гомогендеу жүйесін қолдануға нұсқау беріледі. Мөлшері 1 мкм аз болатын су тамшылары тұрақты эмульсияның құралуына алып келуі мүмкін және сондай құрамдағы суды центрафуганы қолданатын әдістермен анықтау мүмкін емес болады.

А.2.2 Қуатты араластыру күшімен механикалық арастырғышты қолдана отырып гомогендеу

Біліктің ұшы түптен 30 мм шекте болатындай қуатты араластыру күшімен механикалық арастырғышты сынамамен сыйымдылыққа енгізеді. Әдетте, 15 000 мин $^{-1}$ жылдамдықпен айналатын араластырғыш қолданылады. Ұқсас техникалық сипаттары бар араластырғыштардың басқа да құрылымдары қолданылуы мүмкін.

Шикі мұнайдың немесе құрамында ұшатын қосылыстар бар басқа да сынамалардың жеңіл фракция шығындарын ең аз шамаға келтіру үшін араластырғышты сынамаларға арналған сыйымдылық арабөлгішінде төсеме арқылы қояды. 3мин тең араластыру ұзақтығы кейде нұсқаның толық гомогенделуі үшін жеткіліксіз болуы мүмкін, бірақ сыйымдылықтың мөлшерлері және шикі мұнай типі гомогендеу уақытына әсер етеді. Сынама бір текті (А.3 т. қараңыз) болғандығына сенімді болыңыз.

Ескерту - Қуатты араластыру күші бар араластырғыштардың қолданылу эмульсиясын қолдануға жиі алып келеді және осыған байланысты құрамындағы суды центрафуганы қолданалытн әдістермен анықтау мүмкін емес.

Аралстыру кезінде температураны 10°С артық деңгейге дейін сынама температурасын көтеруге жол берілмейді.

А.2.3 Ауа толтырмайтын сыртқы араластырғышты қолдану арқылы айналым

Шағын сорғы қолданып, шағын диаметрлі құбыр сыртына орнатылатын статистикалық аралстырғыштың көмегімен стационарлы немесе портативті сыйымдылықтың айналымын қамтамасыз етеді. Портативті араластырғыштар үшін жылдам ажыратылатын муфта қолданылады.

Тапсырылатын өндіргіштігі бар нақты бір сорғымен жұмыс істеу кезінде әзірлеушінің нұсқауларын орындаған жөн.

Құрамындағының айналымын қамтамасыз ететін айналым ағының жылдамдығын, ең болмағанда, минутына бір рет анықтау керек.

Ескерту - Әдетте, араластыру ұзақтығын 15 минут құрайды, бірақ ол құрамындағы суға, көмірсутегі типіне, жүйе құрылымына қарай әртүрлі болуы мүмкін.

Барлық сынаманы жақсылап араластыру кезінде жұмыс істеп сорғыдағы айналу жолына клапан арқылы шикі мұнайдың қажетті санын жұмыс істеп тұрған сорғыға құйып тастау керек. Содан кейін сыйымдылықтың құрамындағыны төгіп тастап, көмірсутегінің барлық іздері кетпейінше айдау ерітіндісімен барлық жүйесін жақсылап тазалаңыз.

А.3 Араластыру ұзақтығын анықтау

А.3.1 Егер араластырғаннан кейін сынама бір текті және тұрақты болып қалатын болса (мысалы, жағу майының қосынды сияқты араластырылатын бөліктер толығымен араластырылып қойған болса), сынаманың негізгі көлемінен алынған келесі сынамалар үшін бірдей нәтижелер алынғанға дейін араластыруды жалғастырады. Бұл араластырудың минималды ұзақтығын белгілейді.

Ескерту - Осыдан кейін сынама бір текті, тура сондай болғандықтан, сынамаларды алу бұдан былай араластырмай-ақ жүргізілуі мүмкін.

А.3.2 Егер араластырғаннан кейін сынама қысқа уақыт аралығында бір текті болып қалатын болса (мысалы, су мен шөгінді қоспаның бір бөлігі болып табылса), араластыру ұзақтығын анықтау үшін А.3.3 т сипатталған арнайы әдісті қолдану керек.

Ескерту - Араластыру кезіндегі шикі мұнай сипаттамаларына байланысты сынама мөлшерін алу қажеттілігі туындауы мүмкін.

А.3.3 Алдын-ала өлшенген сыйымдылықты шамамен көлемінің төрттен үшіне сынамамен толтырылуын қмтамсыз етеді, содан кейін сынаманы гомогендейді. Арастыру ұзақтығын, араластыру

жылдамдығын, сыйымдылық түбіне қатысты араластырғыштың жай-күйін жазып қояды. Арастырғаннан кейін тура сондай сыналатын мөлшерді төгіп тастап, бірден стандарт әдісін қолдана отырып (А.3.4 т. қараңыз) құрамындағы суды анықтау керек. Егер сынақ нәтижелері қайталау әдісі шегінде бір-бірімен сәйкес келетін болса, алынған орташа мәнді сынамадағы су құрамы ретінде жазып қояды. Егер нәтижелер жеткілікті дәлдікпен өзара сәйкес келмесе, араластыру ұзақтығын немесе жылдамдығын ұлғайтып, жоғарыда аталған әрекеттерді қайталау керек.

Сынамалы сыйымдылықты қайта өлшеп, шикі мұнай массасын есептеңіз. 2% (масса бойынша) деңгейге дейін құрамын ұлғайту үшін судың дәл өлшенген санын қосады. Араластыру уақытының, араластыру жылдамдығының тура сол мендері үшін, сондай-ақ сынама үшін қолданылған сыйымдылықтың түбіне қатысты араластырудың тура сол күйі үшін гомогендеу жүргізу керек. Араластырғаннан кейін тура ол сыналатын сынаманы алып, стандарт әдісімен құрамындағы суды анықтайды. Егер құрамындағы су өлшеу нәтижелерінің қайталағыштық шегінде болатын болса және белгілі толық санымен жақсы үйлесетін болса (қосылған су қосу сынамада табылған су), араластыру шарттарын жазып қою керек. Ақырғы араластыру мен екінші сыналатын нұсқаны алу арасындағы уақыт аралығы сынама бір текті және тұрақты болатын уақытты анықтайды.

Егер өзгерту нәтижелерінің қайталағыштық шегінде нәтижелер бір-бірімен өзара сәйкес келмесе, оларды шығарып тастап, А.3.3т. басына қайтадан оралады да араластыру ұзақтығын және/немесе жылдамдығын ұлғайтады.

А.3.4 Араластыру жүйесін бақылау кезінде құрамындағы суды анықтау үшін центрифуга әдісін (ISO 3734 халықаралық стандарты бойынша) немесе айдау әдісін (ISO 3733 халықаралық стандарты бойынша) қолданудың қажеті жоқ, себебі осы әдістер құрмындағы суды толық белгілеуге мүмкіндік бермейді.

А.4 Сынамаларды ауыстыру

А.4.1 Егер сынамаларға арналған сыйымдылық портативті болып табылмаса немесе ол сынамаларды таңдау үшін зертханалық сынау аппаратурасына сыйымдылықпен тікелей сәйкес келмесе, типтік сынамамен ауыстыру үшін зертханада портативті сыйымдылыққа сынаманы орнықтыру керек.

А.4.2 Сынаманы ауыстырудың әрбір сатысында А.2.т. белгіленген әдістердің бірімен алынатын сыйымдылықтың ішіндегісін гомогендеу

керек.

А.4.3 Сыйымдылықтың әрбір үйлесімі үшін және арастырғыш үшін араластырғыштың ұзақтығын А.3.т. белгіленген әдістердің бірімен анықтау керек.

А.4.4 Қоспа бір текті және тұрақты болатын уақыт аралығында сынаманы араластыру керек. Осы уақыт аралығы қысқа болуы керек әрі сынаманы ауыстыру үшін 20 мин көп уақыт кетірудің қажеті жоқ.

ӘОС МСЖ 75.040.00

Түйінді сөздер: шикі мұнай, құрамындағы су, Карл Фишердің потенциометриялық титрлеу әдісі.



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

НЕФТЬ СЫРАЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ. МЕТОД ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ КАРЛА ФИШЕРА

СТ РК ИСО 10336 – 2004
(ИСО 10336:1997 ITD)

Ресми басылым

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

Астана

Предисловие

1 **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН** Техническим комитетом по стандартизации в нефтегазовой отрасли ТК 49

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 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 10336:1997 «Нефть сырая. Определение содержания воды. Метод потенциометрического титрования Карла Фишера»

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

5 **ВВЕДЁН 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	1
2	Нормативные ссылки	2
3	Принцип	2
4	Реактивы	2
5	Аппаратура	4
6	Отбор и приготовление проб	5
7	Методика	6
8	Расчёты	9
9	Представление результатов	9
10	Точность	9
11	Отчёт об испытаниях	10
	Приложение А (обязательное) Обращение с пробами	11

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

НЕФТЬ СЫРАЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ. МЕТОД ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ КАРЛА ФИШЕРА

Дата введения 2006.01.01

Применение настоящего стандарта может быть связано с опасными веществами, действиями и оборудованием. В данном стандарте не рассматриваются все вопросы безопасности, возникающие при его использовании. Пользователь стандарта обязан до его применения определить необходимые действия по обеспечению безопасности и охраны здоровья, а также выполнению соответствующих инструкций по обеспечению безопасности.

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод потенциометрического титрования Карла Фишера для прямого определения содержания воды в сырой нефти. Метод распространяется на сырую нефть с процентной концентрацией воды от 0,05% (по массе) до 2,00% (по массе), содержащую менее 0,05% (по массе), но более 0,005% (по массе) либо меркаптановой серы, либо сульфидной ионной серы, либо и того и другого.

Примечания

1 Ряд веществ и классов соединений, связанных с окислительно-восстановительными реакциями, влияют на определение содержания воды методом титрования Карла Фишера. Однако, единственными оказывающими влияние веществами, присутствующими в сырой нефти, являются меркаптаны и ионные сульфиды. При концентрациях серы, меньших 0,05% (по массе), её влияние на определение содержания воды в интервале от 0,05% (по массе) до 2,00% (по массе) оказывается незначительным.

2 В настоящем стандарте термины «% (по массе)» и «% (по объему)» используются для обозначения массовой и объёмной долей, соответственно.

Издание официальное

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ИСО 3170:1988 Нефтепродукты жидкие. Ручной отбор проб ИСО 3171:1988 Нефтепродукты жидкие. Автоматический отбор проб из трубопровода

ИСО 3696:1987 Вода для лабораторного анализа. Технические условия и методы

ИСО 3733:1976 Нефтепродукты и битумные материалы. Определение содержания воды. Метод аналитической разгонки

ИСО 3734:1997 Нефтепродукты. Определение содержания воды и осадка в топливном мазуте. Метод с применением центрифуги

3 Принцип

После гомогенизации сырой нефти в смесителе взвешенная испытываемая проба вводится в титровальный сосуд аппарата для титрования Карла Фишера, содержащего перемешенный растворитель. Имеющаяся вода титруется до потенциометрической точки эквивалентности.

4 Реактивы

4.1 Реактивы Карла Фишера

Следует использовать имеющиеся в продаже реактивы, характеристики которых отвечают требованиям, приведённым ниже.

4.1.1 **Реактив Карла Фишера, содержащий пиридин**, номинальная водная эквивалентность - 5 миллиграммов воды на миллилитр реактива (5 мг/мл). Основой этого реактива должен быть либо метанол, либо этиленовый глицидный монометиловый эфир. Реактив Карла Фишера при установлении титра раствора методом, описанным в п.7.2, должен иметь минимальную водную эквивалентность, равную 3 мг/мл. С этим реактивом должен использоваться растворитель, описанный в п.4.6.1.

4.1.2 **Реактив Карла Фишера, не содержащий пиридина**, включающий йод, двуокись серы и амины без запаха. Номинальная водная эквивалентность равна 5 мг/мл. Этот реактив должен применяться либо неразбавленным, либо должен разбавляться путём добавления трёх частей данного реактива к одной части ксилола. В обоих случаях при установ-

лении титра раствора методом, описанным в п.7.2, реактив Карла Фишера должен иметь минимальную водную эквивалентность, равную 3 мг/мл. С этим реактивом должен использоваться растворитель, описанный в п.4.6.2.

4.2 **Ксилол, сорт реактива**

4.3 **Метанол**, специально высушенный для использования его в аналитическом методе Карла Фишера, содержащий менее 0,05% (по массе) воды.

4.4 **N-этилпиперидин, сорт реактива**

4.5 **Растворитель для титрования** методом Карла Фишера без использования пиридина

Следует использовать имеющийся в продаже растворитель, содержащий двуокись серы и амины без запаха, растворённые в метаноле.

4.6 **Растворители для титрования**

Следует использовать растворитель, указанный в п.4.6.1, для реактива Карла Фишера, содержащего пиридин, и растворитель указанный в п.4.6.2, для реактива Карла Фишера, не содержащего пиридин.

4.6.1 **Растворитель для титрования** при использовании реактива Карла Фишера, содержащего пиридин

Перемешать 40 мл N-этилпиперидина, 20 мл метанола и 40 мл реактива Карла Фишера (п.4.1.1) в герметизируемом стеклянном сосуде. Герметизировать сосуд и выдержать его в течение ночи перед тем, как добавить 200 мл ксилола.

Примечание - В некоторых случаях для получения однофазного раствора может потребоваться дополнительное количество метанола.

4.6.2 **Растворитель для титрования** при использовании реактива Карла Фишера, не содержащего пиридин

Перемешать одну часть ксилола с одной частью растворителя, не содержащего пиридин (п.4.6), и поместить эту смесь в герметизированный стеклянный сосуд. В качестве альтернативного растворителя можно использовать растворитель, состоящий из трёх частей хлороформа и одной части растворителя, не содержащего пиридин.

Примечание - С хлороформом нужно обращаться как с канцерогенным веществом.

4.7 **Вода**, соответствующая сорту 3, установленному в международном стандарте ИСО 3696.

5 Аппаратура

5.1 **Титратор Карла Фишера**, использующий потенциометрическую точку эквивалентности

Примечание - В настоящей время в продаже имеются титраторы Карла Фишера, некоторые из которых автоматически прекращают титрование при достижении точки эквивалентности. Инструкции, касающиеся работы этих устройств, предоставляются изготовителем и не описываются в настоящем стандарте.

5.2 **Неаэрирующий смеситель**, отвечающий требованиям, предъявляемым к гомогенизации, приведённым в приложении А.

Примечание - Допускается применение как встроенных смесителей, так и наружных смесителей с циркуляционным насосом, например, используемых в автоматических системах отбора проб сырой нефти, при условии, что они соответствуют требованиям, предъявляемым к эффективности гомогенизации, приведённым в приложении А.

5.3 **Шприцы**

Обычно испытываемые пробы легко вводятся в сосуд для титрования с помощью стеклянных шприцов с приспособлениями Луэ и с медицинскими иглами соответствующей длины так, чтобы наконечник находился под поверхностью растворителя, используемого для титрования, при вводе их через входное отверстие. Отверстия используемых игл должны быть по возможности небольшими, но не настолько, чтобы возникали проблемы, связанные с обратным давлением или закупоркой их во время отбора проб.

Примечания

1 Рекомендуется использовать иглы с отверстиями диаметром от 0,5 мм до 0,8 мм.

2 Рекомендуемые объёмы шприцов:

a) 10 мкл с фиксированной иглой для введения воды при установлении титра раствора (п.7.2);

b) 500 мкл, 1 мл, 2 мл и 5 мл для проб сырой нефти.

5.4 **Весы,** обеспечивающие точность взвешивания, равную ± 0,1 мг.

5.5 **Термометр,** измеряющий температуру пробы с точностью до 1°.

6 Отбор и приготовление проб (см. приложение А)

6.1 Общие положения

Отбор проб определяется как все действия по получению репрезентативной (представительной) пробы из любой трубы, резервуара или других систем и размещению пробы в лабораторной ёмкости для проведения испытаний.

6.2 Лабораторная проба

На основе настоящего стандарта должны испытываться только репрезентативные пробы, полученные в соответствии с международным стандартом ИСО 3170 или ИСО 3171.

6.3 Приготовление лабораторных проб

Описываемая ниже методика обращения с пробами может применяться помимо методики, указанной в п. 6.2.

6.3.1 Записать температуру лабораторной пробы в градусах Цельсия непосредственно перед перемешиванием.

6.3.2 Для обеспечения полной однородности перемешать лабораторную пробу непосредственно перед проведением анализа. Перемешать лабораторную пробу в первоначальной ёмкости, при этом продолжительность перемешивания, интенсивность перемешивания (скорость перемешивания) и положение смесителя относительно дна ёмкости считаются удовлетворительными для проведения анализа сырой нефти, если они устанавливаются в соответствии с методикой описанной в п.А.3.3. Объём и содержание воды в сырой нефти не должны превышать максимальных значений, установленных в п.А.3.3.

6.3.3 Записать температуру лабораторной пробы в градусах Цельсия сразу же после перемешивания. Прирост температуры между этим значением и значением записанным перед перемешиванием (по п.6.3.1) не должен превышать 10°С, иначе может произойти испарение воды или распад эмульсии.

7 Методика

7.1 Подготовка аппаратуры

Смонтировать аппаратуру в соответствии с инструкциями изготовителя.

7.2 Установление титра реактива Карла Фишера

7.2.1 Ежедневно перед использованием необходимо определять титр реактива Карла Фишера. Такая же методика определения титра применяется для системы растворитель / титрант, содержащий пиридин и системы растворитель / титрант, не содержащий пиридин.

7.2.2 Добавить достаточное количество соответствующего растворителя, либо содержащего, либо не содержащего пиридин, в чистый, сухой сосуд для титрования так, чтобы растворитель покрывал электроды. Объём растворителя зависит от размеров сосуда для титрования. Герметизировать все отверстия в сосуде, запустить магнитную мешалку и плавно отрегулировать скорость перемешивания. Включить схему индикации и добавлять титрант Карла Фишера из бюретки до достижения точки эквивалентности. Повертеть сосуд для титрования с целью высушивания его внутренних стенок. В случае необходимости добавить реактив Карла Фишера до достижения стабильной точки эквивалентности и сохранения этого состояния в течение, по крайней мере, 30 с. Снова повертеть сосуд и проводить титрование до тех пор, пока стенки сосуда не станут сухими.

7.2.3 Наполнить шприц объемом 10 мкл водой (п.4.7), не допуская при этом образования пузырьков. Протереть иглу тканью для удаления остатков воды с её поверхности. Добавить содержимое шприца в сосуд с растворителем для титрования, который уже находится в состоянии, соответствующем точке эквивалентности, при этом конец иглы должен находиться ниже поверхности растворителя для титрования. Сразу же вновь герметизировать сосуд. Титровать воду с реактивом Карла Фишера до достижения стабильной точки эквивалентности и сохранения этого состояния в течение, по крайней мере, 30 с. После добавления воды не трясти сосуд. Записать объём титранта, необходимого для достижения точки эквивалентности, с точностью до ближайших 0,01 мл.

7.2.4 Рассчитать водную эквивалентность реактива Карла Фишера по следующей формуле:

$$F = V \setminus T \qquad (1)$$

где

F - водный эквивалент реактива Карла Фишера в миллиграммах на миллилитр;

V - объём добавленной воды в микролитрах (в предположении, что 1 мкл весит 1 мг);

T - титр в миллилитрах.

7.2.5 Повторить действия по п.7.2.3 для получения дублирующего значения. Дублирующие значения водной эквивалентности должны согласовываться друг с другом с точностью порядка 2%. Если разность значений для двух титрований превышает эту величину, забракуйте содержимое сосуда для титрования. Введите в сосуд новую порцию соответствующего растворителя и повторите действия по определению титра, описанные в п.7.2.2. Если результаты титрования для двух новых порций воды по прежнему отличаются друг от друга более чем на 2%, возможно, что реактив Карла Фишера и/или растворитель, используемый для титрования, утратили свои свойства. Заменить их на свежие реактивы и повторите действия, описанные в п.7.2.2.

7.2.6 Определите и запишите среднее значение водной эквивалентности.

7.3 Испытываемая порция

Перемешать лабораторную пробу, точно следуя инструкциям п.п.6.3.1- 6.3.3.

7.3.1 Добавить в сосуд для титрования растворитель, содержащий или не содержащий пиридин, и провести титрование растворителя до достижения точки эквивалентности в соответствии с п.7.2.2.

7.3.2 Просушить соответствующий шприц (см. табл. 1), наполняя шприц растворителем для титрования, а затем сливая растворитель обратно в сосуд. Если содержимое сосуда становится влажным, добавить реактив Карла Фишера до тех пор, пока состояние, соответствующее точке эквивалентности, не будет сохраняться в течение 30 с без дальнейшего добавления титранта. Повторять эти действия до тех пор, пока для поддержания состояния, соответствующего точке эквивалентности, по крайней мере, в течение 30 с не нужно добавлять реактив Карла Фишера (альтернативно можно использовать шприцы, высушиваемые в печи и охлаждаемые в эксикаторе).

Таблица 1. Величина испытываемой порции на основе ожидаемого содержания воды

Ожидаемое содержание воды % (т/т)	Объём бюретки мл	Объём растворителя для титрования мл	Величина порции г
0,02-0,3	5	<20	2
	5, 10 или 20	>20	5
0,3-1	5	<20	1
	5, 10 или 20	>20	2
1-2	5	<20	0,5
	5, 10 или 20	>20	1

7.3.3 Сразу же после перемешивания использовать сухой шприц для извлечения, по крайней мере, 3-х порций пробы, а затем выбросить его.

7.3.4 Сразу же набрать испытываемую порцию пробы, очистить иглу бумажной салфеткой и взвесить шприц вместе с его содержимым с точностью до 0,1 мг. Ввести шприц в сосуд для титрования так, чтобы игла находилась под поверхностью растворителя, используемого для титрования, и слить содержимое шприца Извлечь шприц, вновь герметизировать сосуд, протереть иглу чистой тканью, вновь взвесить шприц с точностью до 0,1 мг, а затем записать массу взятой испытательной порции.

7.3.5 Провести титрование до достижения состояния, соответствующего точке эквивалентности, которое должно быть стабильным в течение, по крайней мере, 30 с. Не трясти сосуд после добавления пробы. Записать значение титра с точностью до 0,01мл.

7.3.6 Повторить действия, описанные в п.7.3.4, для получения повторных (дублирующих) результатов. Повторные результаты должны определяться в течение такого промежутка времени, при котором проба является однородной и стабильной (см. п.А.3.3). Повторные результаты должны согласовываться в пределах повторяемости результатов измерений (см. п. 10.1.1).

Примечание - Растворитель необходимо заменить, если содержание сырой нефти в испытываемой порции превышает 2 г на 15 мл растворителя или если в сосуд для титрования было добавлено 4 мл титранта на 15 мл растворителя.

8 Расчёты

Рассчитать содержание воды, w, в процентах (масса/масса) по формуле:

$$w = (F \times T) \setminus (10 \times m) \qquad (2)$$

где

F- водный эквивалент реактива Карла Фишера в миллиграммах на миллилитр;

Т- титр испытываемой порции в миллилитрах;

m - масса испытываемой порции в граммах.

Если дополнительно требуется выразить результат в объёмных процентах отношения (объём/объём), воспользуйтесь следующей формулой:

$$w_V = w_{n,x} P \qquad (3)$$

где

w_v- содержание воды в процентах по объему(объём/объём);

w_m- содержание воды в процентах по массе (масса/масса);

р - плотность пробы сырой нефти в килограммах на кубический метр при температуре, равной 15°С.

9 Представление результатов

Записать в отчёте содержание воды в пробе в процентах по массе (масса/масса) с точностью 0,0 1% (m/m).

10 Точность

10.1 Точность используемого метода испытаний, определяемая статистической обработкой результатов, полученных в различных лабораториях, устанавливается ниже.

10.1.1 Повторяемость, r

Разность последовательных результатов испытаний, полученных одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре в неизменных рабочих условиях при правильном применении метода испытаний, может для большой партии проб превышать приводимые ниже значения только в одном случае из двадцати:

для реактива Карла Фишера, содержащего пиридин,

$$r = 0{,}034\ X^{1/3}, \quad (4)$$

для реактива Карла Фишера, не содержащего пиридин,

$$r = 0{,}032\ X^{1/3}, \quad (5)$$

где

X- среднее значение сравниваемых результатов в интервале от 0,02 % до 2,00 % .

10.1.2 Воспроизводимость, R

Разность двух одиночных и независимых результатов, полученных разными операторами, работающими в разных лабораториях с номинально одинаковыми испытываемыми веществами при правильном применении метода испытаний, может для большой партии проб превышать приводимые ниже значения только в одном случае из двадцати:

для реактива Карла Фишера, содержащего пиридин,

$$R = 0{,}111\ X^{1/3}, \quad (6)$$

для реактива Карла Фишера, не содержащего пиридин,

$$R = 0{,}095\ X^{1/3}, \quad (7)$$

где

X - среднее значение сравниваемых результатов в интервале от 0,02 % до 2,00 % .

11 Отчёт об испытаниях

Отчёт об испытаниях должен, по крайней мере, включать следующие данные:

a) ссылка на настоящий стандарт:

b) тип и полная идентификация испытываемого продукта;

c) результат испытаний (см. п. 9);

d) тип смесителя, его скорость, продолжительность перемешивания, а также положение смесителя относительно дна ёмкости с пробой;

e) температура пробы перед и после перемешивания;

f) любое отклонение от установленного метода измерений согласованное с заказчиком или не согласованное с ним;

g) дата проведения измерений.

Приложение А
(обязательное)

Обращение с пробами

А.1 Общая часть

А.1.1 Методы обращения с пробами, начиная с места, где они извлекаются или берутся, и кончая лабораторным столом, где проводятся испытания, или местом хранения, должны обеспечивать сохранение свойств и целостности проб.

А.1.2 Метод обращения с пробами определяется целью, с которой они берутся. Используемый лабораторный аналитический метод часто требует специальной методики обращения с пробами. По этой причине следует ознакомиться с соответствующими методами испытаний с тем, чтобы предоставить лицу, берущему пробы, любые необходимые инструкции, касающиеся обращения с ними. Если требования, предъявляемые к используемым аналитическим методам, противоречат друг другу, тогда возьмите отдельные пробы и примените соответствующий метод по отдельности к каждой пробе.

А.1.3 Следует быть особенно внимательным к

a) жидкостям, содержащим летучие вещества, ввиду возможных потерь на испарение;

b) жидкостям, содержащим воду и/или осадки, поскольку в ёмкости для проб может произойти их разделение;

c) жидкостям с возможным осаждением парафина, поскольку последнее может произойти, если установленное значение температуры не поддерживается.

А.1.4 При отборе составных проб, следует добиваться отсутствия потерь лёгких фракций летучих жидкостей и постоянства содержания воды и осадков.

Это является весьма трудной задачей и, по возможности, необходимо добиться, чтобы такая проблема не возникала.

А.1.5 Не помещайте пробы летучих жидкостей в другие ёмкости в месте их отбора, а осуществляйте эту операцию в лаборатории, используя исходные ёмкости для проб, при необходимости охлаждая их и переворачивая. Будьте особенно внимательными, если проба содержит как летучие компоненты, так и воду.

А.2 Гомогенизация проб

А.2.1 Введение

Для гомогенизации проб, которые могут содержать воду и осадки или быть неоднородными ещё до перемещения их из ёмкости для отбора проб в емкости меньшего объёма или в лабораторную испытательную аппаратуру, устанавливаются соответствующие методы. Методы проверки удовлетворительного перемешивания проб перед их перемещением, приведены в п. А.3.

Невозможно перемешать вручную небольшие пробы жидкостей, содержащие воду и осадки, так, чтобы диспергировать воду и осадки в пробе. Для гомогенизации пробы до её перемещения или взятия её порции необходимо применить энергичное механическое или гидравлическое перемешивание.

Гомогенизацию можно осуществить различными методами. В зависимости от применяемого метода рекомендуется использовать гомогенизирующую систему, позволяющую добиться того, чтобы размеры капелек воды были бы меньше 50 мкм, но не больше 1 мкм. Капельки воды размером, меньшим 1 мкм, могут приводить к образованию устойчивой эмульсии и тогда содержание воды невозможно определить методами, использующими центрифуги.

А.2.2 Гомогенизация с использованием о механического смесителя с мощным перемешивающим усилием

Ввести механический смеситель с мощным перемешивающим усилием в ёмкость с пробой так, чтобы конец вала находился в пределах 30 мм от дна. Обычно используется смеситель, вращающийся со скоростью 15 000 мин $^{-1}$. Могут использоваться и другие конструкции смесителей, обладающие аналогичными техническими характеристиками.

Для сведения к минимуму потерь лёгких фракций сырой нефти или других проб, содержащих летучие соединения, смеситель вставляется через прокладку в перегородке ёмкости для проб. Продолжительность перемешивания, равная 3 мин, иногда оказывается достаточной для полной гомогенизации образца, однако, размеры ёмкости и тип сырой нефти оказывают влияние на время гомогенизации. Убедитесь в том, что проба стала однородной (см. п. А.3).

Примечание - Применение смесителей с мощным перемешивающим усилием часто приводит к образованию эмульсий и по этой причине содержание воды невозможно определить методами, использующими центрифуги.

Не допускать повышения температуры пробы до уровня, превы-

шающего на 10°С температуру во время перемешивания.

А.2.3 Циркуляция с использованием неаэрирующего наружного смесителя

Используя небольшой насос обеспечить циркуляцию либо стационарной, либо портативной ёмкостей при помощи статического смесителя, устанавливаемого снаружи в трубу небольшого диаметра. Для портативных ёмкостей используйте быстро отсоединяемую муфту.

При работе с конкретным насосом с заданной производительностью необходимо следовать инструкциям изготовителя.

Установить скорость циркуляционного потока, обеспечивающую циркуляцию содержимого, по крайней мере, раз в минуту.

Примечание - Обычно продолжительность перемешивания составляет 15 мин, однако, она может варьироваться в зависимости от содержания воды, типа углеводородов и конструкции системы.

Во время тщательного перемешивания всей пробы слить, при работающем насосе, необходимое количество сырой нефти через клапан в циркуляционную линию при работающем насосе. Затем слейте содержимое ёмкости и тщательно прочищайте всю систему накачиваемым растворителем до тех пор, пока все следы углеводородов не будут удалены.

А.3 Определение продолжительности перемешивания

А.3.1 Если после перемешивания проба остаётся однородной и стабильной (например, когда полностью смешивающиеся компоненты, такие как присадки к смазочному маслу, уже смешались), продолжать перемешивание до тех пор, пока для последовательных проб, взятых из основного объёма проб, не получатся одинаковые результаты. Это устанавливает минимальную продолжительность перемешивания.

Примечание - Поскольку после этого проба является однородной и остаётся такой, взятие проб может происходить без дальнейшего перемешивания.

А.3.2 Если после перемешивания проба остаётся однородной только в течение короткого промежутка времени (например, если вода и осадок являются частью смеси), для определения продолжительности перемешивания следует использовать специальный метод, описанный в п. А.3.3.

Примечание- В зависимости от характеристик сырой нефти во время перемешивания может возникнуть необходимость взятия порции пробы.

А.3.3 Обеспечить заполнение пробой предварительно взвешенной ёмкости приблизительно на три четверти её объёма, а затем гомогенизировать пробу. Записать продолжительность перемешивания, скорость

перемешивания и положение смесителя относительно дна ёмкости. После перемешивания слить дублирующие испытываемые порции и сразу же определить содержание в них воды, используя стандартный метод (см. п.А.3.4). Если результаты испытаний хорошо согласуются между собой в пределах повторяемости метода, записать полученное среднее значение как содержание воды в пробе. Если результаты испытаний не согласуются между собой с достаточной точностью, повторить указанные выше действия, увеличив при этом продолжительность или скорость перемешивания.

Вновь взвесить ёмкость с пробой и рассчитайте массу сырой нефти. Добавить точно измеренное количество воды для увеличения её содержания до уровня порядка 2% (по массе). Для тех же значений времени перемешивания, скорости перемешивания, а также для того же положения смесителя относительно дна ёмкости, что использовались для пробы, произвести гомогенизацию. После перемешивания взять дублирующие испытываемые пробы и сразу же определить стандартным методом содержание в них воды. Если содержание воды находится в пределах повторяемости результатов измерений и хорошо согласуется с известным полным количеством воды (добавленная вода плюс вода, обнаруженная в пробе), тогда следует записать условия перемешивания. Промежуток времени между окончанием перемешивания и взятием второй испытываемого образца, определяет время, в течение которого проба является однородной и стабильной.

Если в пределах повторяемости результатов измерений полученные результаты не согласуются между собой, забраковать их и вновь вернуться к началу п. А.3.3 и увеличить продолжительность и/или скорость перемешивания.

А.3.4 При контроле системы перемешивания не следует использовать для определения содержания воды метод центрифуги (по международному стандарту ИСО 3734) или метод разгонки (по международному стандарту ИСО 3733), поскольку эти методы не позволяют установить полное содержание воды.

А.4 Перемещение проб

А.4.1 Если ёмкость для проб не является портативной или если она не подходит для отбора проб непосредственно из ёмкости в лабораторную испытательную аппаратуру, тогда для перемещения типовой пробы в лабораторию следует поместить пробу в портативную ёмкость.

А.4.2 На каждом этапе перемещения пробы необходимо гомоге-

низировать содержимое ёмкости, из которой она отбирается, одним из методов, установленных в п.А.2.

А.4.3 Определить продолжительность перемешивания для каждого сочетания ёмкости и смесителя одним из методов, установленных в п.А.3.

А.4.4 Осуществить перемещение пробы за время, в течение которого смесь является однородной и стабильной. Этот промежуток времени должен быть коротким; не следует затрачивать на перемещение пробы более 20 мин.

УДК МКС 75.040.00

Ключевые слова: нефть сырая, содержание воды, метод потенциометрического титрирования Карла Фишера.

Басуға 11.07.05 ж. қол қойылды Пішімі 60х84 1\16
Қағазы офсеттік. Қаріп түрі «KZ Times New Roman», «Times New Roman»
Шартты баспа табағы 1,86. Таралымы 45 дана. Тапсырыс 178

«Қазақстан стандарттау және сертификаттау институты»
республикалық мемлекеттік кәсіпорны
473000, Астана қаласы, Әуезов көшесі, 104/1 үй
тел/факс: 8 (317 2) 395027

gost.e-ecolog.ru