ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Стандартный метод испытаний для определения содержания органических хлоридов в сырой нефти

СТ РК АСТМ Д 4929-2011

ASTM D 4929-07 «Standard Test Method for Determination of Organic Chloride Content in Crude Oil», IDT

Издание официальное

Данный национальный стандарт РГП «КазИнСт» разработан совместно с РГП «КазИнМетр» и основан на «ASTM D 4929-07 «Standard Test Method for Determination of Organic Chloride Content in Crude Oil»», авторское право принадлежит АСТМ Интернешнел, 100 Барр Харбор Драйв, Вест Конекшен, Штат Пенсильвания, 19428, США.
Переиздается с разрешения АСТМ Интернешнел

Комитет технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан (Госстандарт)

Астана

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН республиканским государственным предприятием «Казахстанский институт метрологии», Техническим комитетом по стандартизации № 69 «Инновационные технологии и инфраструктуры»

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Председателя Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан от 17 ноября 2011 года № 623-од

3 Настоящий стандарт идентичен Американскому национальному стандарту ASTM D 4929-07 «Standard Test Method for Determination of Organic Chloride Content in Crude Oil», авторское право принадлежит АСТМ Интернешнел, 100 Барр Харбор Драйв, Вест Конекшен, Штат Пенсильвания, 19428, США. Переиздается с разрешения АСТМ Интернешнел

Официальной версией является текст на государственном и русском языке.

Перевод с английского языка (en)

Степень соответствия – идентичная, IDT

4 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2016 год
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 5 лет

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Нормативные документы по стандартизации», а текст изменений и поправок – в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Государственные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Государственные стандарты»

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без решения Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Стандартный метод испытаний для определения содержания органических хлоридов в сырой нефти [1]

Дата введения 2012-07-01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает методы определения органического хлорида (выше 1 мг/г органически связанного хлора) в сырой нефти, используя либо дистилляцию и сокращение бифенил натрия, либо дистилляцию и микрокулометрию.

1.2 Данные методы проверки включают дистилляцию проверочных экземпляров сырой нефти, для получения фракции керосина при определении хлорида. Таким образом, может быть получено содержание хлорида фракции всей сырой нефти. Относительно потенциальных вмешательств см. Раздел 5.

1.3 Метод проверки А предусматривает определение органического хлорида в вымытой фракции керосина сырой нефти сокращением бифенил натрия потенциометрическим титрованием.

1.4 Метод проверки В предусматривает определение органического хлорида в вымытой фракции керосина сырой нефти окислительным сгоранием, сопровождаемым микрокулометрическим титрованием.

1.5 Значения, выраженные в принятых единицам СИ, следует считать стандартными. За единицу массовой доли принимают микрограммы хлорида на 1 г образца.

1.6 Ответственность за безопасность несет пользователь, который должен обеспечить надлежащую безопасность и медицинские методы и определить применимость регулирующих ограничений до использования данного стандарта.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные нормативные документы:

2.1 СТ РК 1.9-2007 Государственная система технического регулирования Республики Казахстан. Порядок применения международных, региональных и национальных стандартов иностранных государств, других нормативных документов по стандартизации в Республике Казахстан.

2.2 Стандарты Американского общества по испытанию материалов (ASTM)[2]

---

[1] Данные методы проверки находятся под юрисдикцией ASTM (Комитета Американского общества по проверке материалов) D02 по нефтепродуктам и смазочным материалам и являются прямой ответственностью подкомиссии D02.03 по элементному анализу

[2] Для рекомендуемых стандартов ASTM , посетите веб-сайт ASTM gost.e-ecolog.ru службу по обслуживанию клиентов ASTM в gost.e-ecolog.ru і ежегодной книги по полной информации о стандартах ASTM обратитесь на страницу сводки документов по стандартам на веб-сайте ASTM

ASTM D 86* Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure (Метод проверки для дистилляции нефтепродуктов атмосферном давлении).

ASTM D 1193* Specification for Reagent Water (Спецификация для реактива воды).

ASTM D 4057* Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products (Технология для ручной выборки нефти и нефтепродуктов).

ASTM D 4177* Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products (Технология для автоматической выборки нефти и нефтепродуктов).

ASTM D 6299* Practice for Applying Statistical Quality Assurance Techniques to Evaluate Analytical Measurement System Performance (Технология применения статистических методов гарантии качества для оценки аналитической работы системы измерения).

ПРИМЕЧАНИЕ При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по ежегодно издаваемому информационному указателю «Указатель нормативных документов по стандартизации» по состоянию на текущий год и соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться замененным (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Сущность методов

3.1 Дистилляция сырой нефти выполняется, чтобы получить сокращение керосина при температуре 204°C (400°F). Метод дистилляции был адаптирован от метода проверки ASTM D 86 для дистилляции нефтепродуктов. Сокращение керосина вымывается с каустической содой, неоднократно, когда необходимо, пока весь водородный сульфид не удалится.

Сокращенный керосин, свободный от водородного сульфида, затем вымывается водой, неоднократно, если необходимо, чтобы удалить неорганические галиды (хлориды).

3.2 Существуют следующие два альтернативных метода проверки для определения органического хлорида в вымытой фракции керосина.

3.2.1 Метод испытаний А, сокращение бифенил натрия и потенциометрия - вымытая фракция керосина сырой нефти взвешивается и передается по разделительной трубе, содержащей реактив бифенил натрия в толуоле. Реактив - дополнительный состав натрия и бифенила в этиленовом эфире этана гликоля. Природа свободного радикала этого реактива дает очень быстрое преобразование органического галогена в неорганический галид. В действительности этот реактив делает растворимым металлический натрий в органических соединениях. Лишний реактив анализируется, смесь окисляется и фазы отделяются. Водная фаза испаряется до 25-30 мл, ацетон добавляется и раствор титруется потенциометрически.

3.2.2 Метод проверки В, окисление и микрокулометрия - вымытая фракция керосина сырой нефти вводится в текущий поток газа, содержащего около 80% кислорода и 20% инертного газа, таких, как аргон, гелий, или азот. Газовый и типовой поток через трубу сгорания поддерживается при, приблизительно, 800°C. Хлор преобразуется в хлорид и оксихлориды, которые потом поступают в клетку титрования, где вступают в реакцию с ионами серебра.

* Применяется в соответствии с СТ РК 1.9

Ионы серебра, таким образом, поглощаются и кулометрически заменяются. Полный поток требуется, чтобы заменить ионы серебра и является мерой присутствия хлора в введенных образцах.

3.2.3 Реакция в клетке титрования, после того как вступает хлорид происходит следующим образом:

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

3.2.4 Ион серебра, потребляемый в вышеупомянутой реакции генерируется кулометрически следующим образом:

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

3.2.5 Количество микроэквивалентов серебра пропорционально числу микроэквиватентов иона хлора титруемого образца, поступающего в ячейку для титрования.

4 Значение и использование

4.1 Органические разновидности хлорида потенциально разрушают процесс переработки. Соляная кислота может быть произведена в гидрообрабатываемых или перерабатываемых реакторах и кислота накапливается в областях конденсирования перерабатывающего завода. Неожиданные концентрации органических хлоридов не могут быть эффективно нейтрализованы и может быть нанесен вред. Органические хлориды, как известно, естественно не присутствуют в сырой нефти и обычно получаются при очистительных действиях при производстве буровых площадок, трубопроводов, или резервуаров. Для нефтедобывающей промышленности важно иметь общепринятые методики, подходящие для определения органических хлоридов в сырой нефти, особенно когда включена передача хранения.

5 Мешающие факторы

5.1 Метод А

Мешающим фактором являются соли галоидоводородных кислот HBr и HJ, которые при титровании дают положительный результат.

5.2 Метод Б

Мешающим фактором являются соли галоидоводородных кислот HBr и HJ, которые при титровании также дают положительный результат, однако оксигалоиды HOBr и HOJ не осаждаются серебром. Так как оксигалоиды не участвуют в реакции, протекающей в ячейке для титрования, чувствительность определения уменьшается приблизительно на 50 %.

5.2.1 Этот метод проверки применим при присутствии полной концентрации серы до 10 000 раз превышающего уровень хлора.

6 Чистота реактивов

6.1 Во всех испытаниях должны применяться химически чистые (х. ч.) реактивы. Если не указано иное, то предполагается, что все реактивы должны соответствовать техническим требованиям комитета по аналитическим реактивам американского

химического общества, где такие технические требования доступны[3]. Другие марки, могут быть использованы, если установлено, что реактив имеет достаточно высокую чистоту, чтобы разрешить ее использование, не уменьшая точность определения.

Можно использовать реактивы другой квалификации при условии высокой степени чистоты, чтобы их использование не снизило точность результатов определения.

6.2 Чистота воды

Воду следует считать дистиллированной или деионизированной водой, если вода соответствует воде типа III согласно АСТМ Д 1193.

ДИСТИЛЛЯЦИЯ И ПРОЦЕДУРА УБОРКИ

7 Аппаратура

7.1 Колба для перегонки круглодонная из боросиликатного стекла вместимостью 1 дм^3 с одним коротким горлышком и стеклянным шлифом 24/40

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

7.3 Термометр АСТМ 2С (от минус 5 °С до плюс 300 °С) или 2F (от 20 °F до 580 °F).

7.3.1 Допускается применять другие устройства измерения температуры (термопары или термометры сопротивления) при условии, что они имеют ту же погрешность, что и ртутные стеклянные термометры.

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

7.5 Конденсатор Liebig, из боросиликатного стекла длиной 300 мм со стеклянными шлифами 24/40.

7.6 Устройство соединительное вакуумное их боросиликатного стекла с отводом под углом 105°, со стеклянными шлифами 24/40.

7.7 Приемный цилиндр из боросиликатного стекла вместимостью 250 см^3 со стеклянным шлифом 24/40.

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

7.9 Сосуд для ледяной бани (сосуд для охлаждения) вместимостью 4 дм^3.

7.10 Медная трубка для теплообменника, охлаждающего воду конденсатора, внешним диаметром 6,4 мм и длиной 3 м.

7.11 Электронагревательный кожух, Clas-Col Series O, объемом 1 дм^3, с мощностью верхнего нагревательного элемента 140 Вт, нижнего нагревательного элемента - 380 Вт).

7.12 Регуляторы нагрева для регулирования температуры верхнего и нижнего нагревательных элементов кожуха напряжением 120 В, силой тока 10 А.

8 Реактивы и материалы

8.1 Ацетон, не содержащий соединений хлора (**Осторожно.** Чрезвычайно воспламеняем, может быть причиной пожара, опасен для здоровья).

---

[3] Химические продукты реактива, технические требования Американского химического Обществ Американское химическое общество, Вашингтон, округ Колумбия. Для предложений по тестирован реактивов , не перечисленных Американским химическим обществом, см. Стандарты Analar д Лаборатории химических продуктов, BDH Ltd., Пул, Дорсет, Великобритания, и фармакопею Соединенн Штатов и национальный формуляр, U.S Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Роквилл, MD

8.2 Калия гидроокись, раствор 1 моль/дм^3 в дистиллированной или деионизированной воде (**Предупреждение.** Может вызвать сильные ожоги кожи).

8.3 Дистиллированная/деионизированная вода.

8.4 Бумага фильтровальная, ватман № 41 или равноценная.

8.5 Смазка для запорного крана [4,5]

8.6 Толуол, не содержащий соединений хлора (**Предупреждение.** Воспламеняем. Опасен для здоровья).

9 Отбор проб

9.1 Пробу отбирают по АСТМ Д 4057 или АСТМ Д 4177. Для сохранения летучих компонентов, присутствующих в некоторых образцах, не следует держать образцы открытыми больше, чем это необходимо.

Чтобы предотвратить потерю хлорорганических соединений или загрязнение образца при открытии контейнера, анализ следует проводить быстро, непосредственно после отбора из поставок крупными партиями (**Предупреждение.** Если пробу отбирают при температуре ниже комнатной, над образцом оставляют достаточное воздушное пространство для расширения при комнатной температуре).

9.2 Перед началом испытания и взятием образца пробу в контейнере тщательно перемешивают. Для некоторых проб необходимо нагревание, чтобы обеспечить полную гомогенность образца (**Предупреждение.** При нагревании следует соблюдать осторожность, чтобы избежать потерь хлорорганических соединений).

10 Подготовка аппаратуры

10.1 Всю стеклянную химическую посуду ополаскивают последовательно толуолом и ацетоном, затем сушат струей сухого газообразного азота. Взвешивают и записывают массу круглодонной колбы и приемного цилиндра. Собирают стеклянный аппарат для перегонки, герметизируют все шлифы смазкой (7.5) и проволочными зажимами во избежание ослабления соединений.

Положение термометра регулируют в переходнике таким образом, чтобы нижний конец капилляра был на уровне наивысшей точки нижней части внутренней стенки той части переходника, которая соединяется с холодильником.

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Схема, показывающая правильное положение термометра, согласно АСТМ Д 86.

10.2 Медной трубке придают форму змеевика, оставляя пространство в центре, чтобы установить внутри сосуда приемный цилиндр для охлаждения.

С помощью поливинилхлоридной (ПВХ) трубки один конец медного змеевика соединяют с источником воды, а другой присоединяют к нижнему отводу охлаждающей рубашки конденсатора охлаждения Liebig.

---

[4] Единственным источником поставки смазки противовыбросовой задвижки, известный комитету в это время, является силикон Доу Корнинга, доступный от Dow Corning Corporation, Корпоративного Центра, Почтовый ящик 994, Мидленд, MI

[5] Если Вы знаете об альтернативных поставщиках, пожалуйста, предоставьте эту информацию Международному штабу Американское общества по проверке материалов. Ваши комментарии получат внимательное рассмотрение на встрече ответственного технического комитета[1], который Вы можете посетить

Соединяют верхнюю часть конденсатора с канализацией. Заполняют колбу приемника смесью льда/воды, и включают воду. Поддерживают температуру конденсатора ниже 10°С.

11 Проведение испытания

11.1 500 $см^3$ испытуемого образца нефти помещают во взвешенную круглодонную колбу. Взвешивают колбу, заполненную нефтью, и записывают массу с погрешностью не более 0,1 г. Колбу присоединяют к аппарату для перегонки. Вокруг колбы помещают электронагревательный кожух и укрепляют снизу. Электронагревательный кожух присоединяют к регуляторам нагрева. Включают нагрев и начинают перегонку до получения показания термометра 204 °С. Нагрев регулируют так, чтобы скорость перегонки составляла приблизительно 5 $см^3$/мин. При температуре 204 °С перегонку заканчивают, отсоединяют и удаляют приемный цилиндр. Отключают регуляторы температуры и снимают с колбы нагревательный кожух. Взвешивают приемный цилиндр с дистиллятом и записывают массу.

11.1.1 Точность и отклонения были определены, только при применении ртутных стеклянных термометров. Поэтому, когда используют другие приборы измерения температуры, температура сокращения должна быть такой, чтобы произвести сокращение керосина, подобно той, которую достигают с помощью ртутных стеклянных термометров. Такие дополнительные измерительные приборы температуры не покажут те же самые температурные особенности задержки, как ртутные стеклянные термометры.

11.2 Передают фракцию керосина от цилиндра получения до разделительной трубы. Используя разделительную трубу, промывают фракцию керосина три раза с равными объемами едкого раствора (KOH на 1 м.). После мытья с едким раствором, промывают водой, снова три раза с равными объемами. Едкое мытье удаляет водородный сульфид, в то время как водное мытье удаляет следы неорганических хлоридов, которые либо первоначально присутствовали в сырье, либо получены от примесей в едком растворе. После того, как мытье завершено, отфильтровывают фракцию керосина, чтобы удалить остаточную автономную воду. Хранят фракцию керосина в чистой стеклянной бутылке. Данная фракция керосина теперь может быть проанализирована для органических хлоридов или бифенил натрия, или методами окисления/микрокулометрии.

11.3 Измеряют плотность экземпляра сырой нефти и фракции керосина, получив массу в 10,0 мл (используя колбу объемом 10 мл) каждой с погрешностью более 0,1 г.

12 Обработка результатов

12.1 Выход фракции керосина вычисляют по Формуле (3)

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

где f - масса собранной фракция керосина
M_n - масса собранного керосина, и
M_c - масса экземпляра сырой нефти.

12.2 Плотность вычисляют по формуле

$$\text{Плотность, г/мл} = m / v \qquad (4)$$

где m - масса образца, г,
v - объем образца, мл.

Метод проверки А – сокращение бифенил натрия и потенциометрия

13 Аппаратура

13.1 Электроды

Для обеспечения точности метода решающими являются очистка и надлежащий уход за электродами. Необходимо следовать инструкциям изготовителя по уходу за электродами.

13.1.1 Электрод стеклянный общего назначения. Когда стеклянные электроды находятся в непрерывном использовании, рекомендуется еженедельно чистить с хромово-серной кислотой (**Предупреждение.** Сильный окислитель; может вызвать тяжелые ожоги; признанное канцерогенное вещество), или другим сильно окисляющимся моющим раствором.

13.1.2 Электрод серебряный - хлорсеребряный, палочного типа.

13.2 Титратор потенциометрический, снабженный бюреткой вместимостью не менее 5 мл и магнитной мешалкой.

14 Реактивы и материалы

14.1 Ацетон, не содержащий соединений хлора (**Предупреждение.** Чрезвычайно огнеопасен, может вызвать вспышки огня. Опасен для здоровья).

14.2 Бумага индикаторная «Конго красный».

14.3 2,2,4-триметилпентан (изооктан), *х.* ч. (**Предупреждение.** Огнеопасен. Опасен для здоровья).

14.4 Азотная кислота, раствор массовой долей 5 моль/дм^3 (**Предупреждение**. Коррозийный, вызывает серьезные ожоги). 160 мл концентрированной азотной кислоты растворяют в 200 мл воды и доливают до 500 мл.

14.5 Пропанол, не содержащий соединений хлора (**Предупреждение**. Огнеопасен. Опасен для здоровья).

14.6 Нитрат серебра, стандартный водный раствор массовой долей 0,01 моль/дм^3.

14.7 Натрия бифенил, расфасованный в ампулы вместимостью 15 см^3. Для каждого анализа используют полностью содержимое одной ампулы. Одна ампула содержит от 13 до 15 миллиэквивалентов активного натрия. Бифенил натрия оберегают от нагревания, но не охлаждают. Перед использованием реактив подогревают приблизительно до 50 °С и тщательно встряхивают, чтобы обеспечить однородность жидкости.

14.8 Толуол, не содержащий соединений хлора (**Предупреждение**. Огнеопасен. Опасен для здоровья).

15 Подготовка аппаратуры

15. 1 Повторное покрытие серебряных - хлорсеребряных электродов

Очищают металлические поверхности пары серебряных-хлорсеребряных электродов мягким моющим средством и чистящим порошком. Ополаскивают электроды дистиллированной водой. Погружают металлические концы в насыщенный раствор хлорида калия. Один электрод присоединяют к положительному полюсу батареи мощностью 1,5 Вт, а другой - к отрицательному. Несколько раз меняют полярность на несколько секунд, при этом каждый раз очищается и повторно покрывается рецепторный электрод, присоединенный к положительному полюсу. При достаточном покрытии конец

рецепторного электрода становится фиолетовым в результате воздействия света на свежий хлорид серебра.

16 Проведение испытания

16.1 Во избежание загрязнения при проведении испытания следует соблюдать чрезвычайную аккуратность. Подготовку химической посуды проводят непосредственно перед определением хлоридов. Химическую посуду моют дистиллированной водой, затем ацетоном. Для запорного крана не применяют хлорсодержащие смазки, например, полимерную смазку на основе трифторхлорэтана.

16.2 Помещают 50 $см^3$ толуола в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$ и добавляют содержимое одной ампулы реактива бифенил натрия. Смесь тщательно перемешивают кругообразным движением и добавляют около 30 г взвешенной с точностью до 0,1 г промытой фракции керосина выделенной из сырой нефти. Для определения точной массы промытой нафты определяют массу емкости из-под образца. Закрывают делительную воронку и тщательно перемешивают содержимое кругообразным вращением. Полученный раствор или суспензия должны быть сине-зеленого цвета. Если этой окраски нет, то добавляют содержимое еще одной ампулы реактива бифенила натрия до тех пор, пока раствор или суспензия не окрасится в сине-зеленый цвет.

16.3 После перемешивания смесь выдерживают 10 мин для завершения реакции, затем добавляют 2 мл 2-пропанола и, аккуратно вращая, перемешивают при открытой делительной воронке до тех пор, пока цвет раствора не изменится от сине-зеленого во белого, что указывает на отсутствие свободного натрия. Воронку закрывают и осторожно покачивают, часто сбрасывая давление через запорный кран. Затем добавляют 20 мл воды и 10 мл раствора азотной кислоты массовой долей 5 моль/$дм^3$. Осторожно встряхивают, часто сбрасывая давление через запорный кран. С помощью индикаторной бумаги «Конго красный» проверяют водную фазу. Если бумага не синеет, то добавляют порциями до 5 мл раствор азотной кислоты массовой долей 5 моль/$дм^3$ до получения синего цвета.

16.4 Водную фазу переносят в другую делительную воронку, содержащую 50 мл изооктана, и хорошо встряхивают. Переносят водную фазу в стакан для титрования вместимостью 250 мл. Проводят второе экстрагирование смеси образца с изооктаном 25 мл воды, подкисленной несколькими каплями раствора азотной кислоты 5 моль/$дм^3$. Переносят второй экстракт в тот же стакан для титрования вместимостью 250 мл. Раствор упаривают на горячей плитке до объема от 25 мл до 30 мл. Температуру плитки поддерживают несколько ниже температуры кипения жидкости. Не допускается уменьшать объем экстракта менее 25 мл, так как в этом случае может произойти потеря хлорорганических соединений.

16.5 Раствор охлаждают и добавляют 100 мл ацетона и титруют потенциометрическим стандартным раствором нитрата серебра 0,01 моль/$дм^3$, используя систему стеклянного и серебряного - хлорсеребряного электродов.

Если имеется в наличии автоматический титратор, такой как Metrohm, используют микробюретку вместимостью 5 мл.

Если титрование выполняют с помощью pH-метра, управляемого вручную, то используют микробюретку вместимостью 5 мл, которая дает точность показания до второго десятичного знака.

16.6 Для ручного титрования определяют конечную точку титрования путем построения кривых титрования, показывающих зависимость измеренного потенциала от объема использованного раствора нитрата серебра. Для автоматического титратора конечную точку определяют из средней точки перегиба кривой титрования.

16.7 Проводят холостой опыт для каждой группы образцов, используя все реактивы, включая бифенил натрия, и проводя все операции анализа, за исключением ввода образца.

17 Обработка результатов

17.1 Массовую долю хлорорганических соединении X мкг/г, во фракции керосина вычисляют по формуле:

$$\text{Хлорид мг/г} = \frac{(A-B)(M)(35460)}{W} \quad (5)$$

где А - объем раствора нитрата серебра 0, 01 моль/дм^3, израсходованный на титрование испытуемого образца, см^3;

В - объем раствора нитрата серебра 0, 01 моль/дм^3, израсходованный для холостого опыта, см^3;

М - массовая доля раствора нитрата серебра, моль/дм^3;

W - масса испытуемого образца, г;

35 460 - коэффициент пересчета.

17.2 Массовую долю хлорорганических соединений в пробе сырой нефти можно получить, умножая содержание хлорорганических соединений во фракции керосина (17.1) на выход фракции керосина (12.1).

МЕТОД ПРОВЕРКИ В - СГОРАНИЕ И МИКРОКУЛОМЕТРИЯ

18 Аппаратура

18.1 Печь для сжигания электрическая температурой 800 °С для окисления хлорорганических соединений.

18.2 Трубка для сжигания (пиролизная трубка) из кварца, изготовленная так, чтобы обеспечить перенос полностью испарившегося образца из зоны ввода в зону окисления с помощью инертного газа, где он смешивается с кислородом и сгорает. Вход в трубку должен иметь мембрану для ввода образца шприцем и боковые ответвления для ввода кислорода и инертного газа. Центральная зона должна быть достаточного объема, чтобы обеспечить полное окисление образца.

18.3 Ячейка для титрования снабжена парой «измерительный электрод - электрод сравнения» для обнаружения изменений в массовой доле ионов серебра, парой генераторных электродов «анод-катод» для поддержания постоянной массовой доли ионов серебра, а также входным отверстием для ввода газообразного образца из пиролизной трубки.

Измерительный и анодный электроды и электрод сравнения должны быть серебряными. Катодный электрод должен быть из платиновой проволоки.

Электрод сравнения наполовину погружен в ячейку с насыщенным раствором ацетата серебра. Электролит представляет собой 70%-ный раствор уксусной кислоты в воде.

18.4 Микрокулонометр с регулятором переменного усиления и смещения для измерения разности потенциалов пары «измерительный электрод - электрод сравнения» и сравнения этого потенциала с потенциалом смещения, а также для передачи усиленной разности потенциалов паре генераторных электродов «рабочий - вспомогательный электрод» для восстановления титранта. Выходной сигнал микрокулонометра должен быть пропорционален генерирующему току. Микрокулонометр может иметь цифровой электроизмерительный прибор и электрическую схему для преобразования этого

выходного сигнала непосредственно в нанограммы или микрограммы определяемого хлорида.

18.5 Шприц для отбора проб - Для отбора образца используют микрошприц вместимостью 50 мкл, обеспечивающий подачу от 5 до 50 мкл образца в пиролизную трубку. Для достижения зоны ввода рекомендуется использовать иглу длиной 7,62 или 15,24 мм (3 или 6 дюймов соответственно). В зоне сжигания поддерживают температуру приблизительно 500 °С.

18.6 Чтобы обеспечить медленный ввод образца в трубку для сжигания с постоянной скоростью ввода, можно использовать шприц-насос или ручное дозирующее устройство. Скорость ввода не должна превышать 0,5 мкл/с.

19 Реактивы и материалы

19.1 Кислота уксусная ледяная (**Предупреждение.** Коррозийный, вызывает серьезные ожоги).

19.2 Аргон, гелий, азот или двуокись углерода высокой степени чистоты, используемые в качестве газ-носителя (**Предупреждение**. Газы обычно хранят в баллонах под высоким давлением. При утечке эти газы также снижают содержание кислорода в окружающем воздухе).

19.3 Раствор электролита для ячейки - уксусная кислота 70 % -ная.

Смешивают 300 мл воды (6.2) с 700 мл ледяной уксусной кислоты (19.1) и хорошо перемешивают.

19.4 Хлорид, исходный стандартный раствор 1000 мг/дм^3.

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 вводят 1,587 г хлорбензина и доводят до метки, доливая 2,2,4-триметилпентан (изооктан).

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Точную массовую долю хлорида можно определить умножением массовой доли взятого хлорбензина на атомную массу хлора, умноженный на 2000 и поделенную на молекулярную массу хлорбензина.

$$Cl\ (mg/L) = \frac{w \times m_1 \times 2000}{m_2} \qquad (6)$$

где w – масса взятого хлорбензина;

m_1 – атомная масса хлорида;

m_2 – молекулярная масса хлорбензина.

19.5 Хлор, стандартный раствор 10 мг/дм^3.

В мерную колбу вместимостью 10 мг пипеткой вводят 1,0 мл исходного раствора хлорбензина (19.4) и доводят объем до метки, доливая 2,2,4-триметилпентан (изооктан).

19.6 Хлорбензин, х. ч.

19.7 Регулятор подачи кислорода и газа-носителя двухступенчатый

19.8 Изооктан, 2,2,4-триметилпентан, х. ч.

19.9 Кислород высокой степени чистоты, используемый в качестве реагента.

19.10 Ацетат серебра, порошок, очищенный, для насыщенного раствора электрода сравнения.

20 Подготовка аппаратуры

20.1 Устанавливают аппаратуру в соответствии с инструкциями изготовителя.
20.2 Типичные эксплуатационные условия следующие:

Поток газа реагента, O_2	160 мл/мин
Поток дыхательной смеси	40 мл/мин
Температура печи:	
Входная зона	700°С
Центр и зоны выхода	800°С
Кулометр:	
Напряжение уклона, мВ	240-265
Усиление	1200

20.3 Оптимизируют урегулирование напряжения уклона для пустого пункта клетки титрования, введя 30 мкл воды без хлоридов прямо в клетку титрования, используя 6 иглу. Устанавливают уклон вверх или вниз, чтобы минимизировать полную интегрированную величину, благодаря этому эффекту растворения.

21 Проведение испытания

21.1 Шприц вместимостью 50 мкл аккуратно, чтобы не образовалось пузырьков, заполняют приблизительно 30-40 мкл образца промытой фракции керосина. Затем перемещают поршень так, чтобы нижний мениск жидкости находился на отметке, кратной 5 мкл, и записывают объем жидкости в шприце. После введения образца снова перемещают поршень так, чтобы нижний мениск жидкости опустился на соответствующую отметку, кратную 5 мкл, и записывают объем жидкости в ширине. Разность показаний данных объемов равна объему введенного образца.

21.2 Альтернативно количество введенного образца определяют по разности масс шприца до и после введения образца. Этот метод обеспечивает большую точность, чем метод отсчета по объему, при условии, что используют весы с погрешностью взвешивания ± 0, 01 мг и аккуратно обращаются со шприцем, чтобы получить удовлетворительную повторяемость результатов взвешивания.

21.3 Образец вводят в трубку для пиролиза со скоростью не более 0,5 мкл/с.

21.4 Ниже 5 мкг/г заглушка перегородки иглы может стать более видимой. Чтобы улучшить точность, необходимо вставить иглу шприца в горячее входное отверстие и затем подождать пока заглушка перегородки иглы титруется прежде, чем ввести образец или стандарт.

21.5 Для проб с концентрацией хлора более 25 мкг/г нужно вводить только 5,0 мкл образца.

21.6 Проверяют готовность системы к определению, анализируя стандартный раствор (19.5) который титруют каждые 4 ч. Система готова к испытаниям, если результаты определения содержания хлора не ниже 85 % установленного для стандартного образца.

21.7 Повторяют процедуру измерения на стандартном растворе не менее трех раз.

21.8 Ежедневно проверяют систему, проводя холостой опыт с изооктаном (19.8). Вычитают значение результата холостого опыта из значения результатов, полученных как для испытуемого образца, так и стандартного раствора. Как правило, значение в холостом опыте при проверке системы составляет менее 0,2 мкг/г хлорида при однократном проведении холостого опыта (21.4).

22 Обработка результатов

22.1 Массовую долю хлорорганических соединении во фракции керосина вычисляют следующим образом:

22.1.1 Для микрокулонометров, на которых снимают показания непосредственно в нанограммах хлорида, применяются следующие формулы:

$$Хлорид,\ \mu g = \frac{СтандартноеСчитывание}{(V)(D)(RF)} - \frac{СчитываниеЗаглушки}{(V)(D)(RF)} \quad (7)$$

или

$$Хлорид,\ \mu g = \frac{СтандартноеСчитывание}{(M)(RF)} - \frac{СчитываниеЗаглушки}{(M)(RF)} \quad (8)$$

где Считывание - показывает объединенную величину (образца/стандарта/заглушки)

V - введенный объем, в μL,

D - плотность, г/мл;

RF - фактор восстановления, порция хлорида, определенного в стандарте, разделенного на содержание известного стандарта и минус заглушку системы.

$$RF = \frac{СтандартноеСчитывание}{(V)(D)(C_s)} - \frac{СчитываниеЗаглушки}{(V)(D)(C_s)}$$

M- масса экземпляра образца, мг,

C_s - стандартная концентрация (допустимая), mg/L

22.1.2 Для микрокулометров с единственным выходом аналового сигнала к рекодеру применяется следующая формула:

$$Хлорид,\ \mu g = \frac{(A)(X)(0.367)}{(R)(Y)(M)(RF)} - B \quad (9)$$

где A- площадь в соответствующих единицах,

X- чувствительность рекодера для полномасштабной реакции, милливольт,

$$0{,}367 = \frac{(35{,}45 gCL/eq)(10^{-3} V/mV)(10^{6} mg/g)}{(96500 coulombs/tq)},$$

R-сопротивление, Ω,

Y-эквивалентность площади для срабатывания по всей шкале на регистрирующем устройстве в единицах секунда-площадь в секунду,

M-масса образца, г,

RF-фактор восстановления,

B-заглушка системы, μg/g *Cl*

22.2 Массовую долю хлорорганического соединения в исходной пробе сырой нефти получают умножением содержания его во фракции керосина (22.1) на выход фракции керосина (12.1)

23 Гарантия качества (QA) / контроль качества (QC)

23.1 Контроль качества испытаний (QC) при анализе контрольного образца проводят для оценки правильности работы прибора и выполнения процедуры испытания.

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

23.1.2 Если протоколы QA/QC не основаны на установленных условиях испытания, то для QA/QC следует использовать Приложение А.

23.2 Пользователи данного метода испытания, одна или более сторон, заключающих контракт, должны согласовать применение Приложения А.

24 Прецизионность (точность) и смещение (отклонение)[7]

24.1 Прецизионность - точность этих методов испытаний, как определено статистической экспертизой межлабораторных результатов испытаний следующие:

24.1.1 Воспроизводимость - различие между последовательными результатами полученное тем же самым оператором с тем же самым аппаратом под постоянными эксплуатационными режимами на идентичном проверочном материалах при нормальном и правильном действии, превысили бы следующие величины только в одном случае из двадцати.

24.1.1.1 Метод проверки А - величины могут быть получены для органически связанного хлора для любой данной концентрации выше 1 µg/g Cl (в первоначальной пробе сырой нефти) следующим образом:

$$r = 0.32\,(X + 0.33)^{0.644} \qquad (10)$$

где X - массовая доля хлорорганического соединения, мкг/г.

24.1.1.2 Метод проверки В - величины могут быть получены для органически связанного хлора для любой данной концентрации выше 1 µg/g Cl (в первоначальном экземпляре сырой нефти) следующим образом:

$$r = 1.01\,(X - 0{,}17)^{0{,}467} \qquad (11)$$

где X - массовая доля хлорорганического соединения, мкг/г.

24.1.2 Воспроизводимость - различие между двумя единственными и независимыми результатами, полученные различными операторами, работающими в различных лабораториях над идентичным материалом, в конечном счете, превышают следующие величины только в одном случае из двадцати.

24.1.2.1 Метод проверки А - величины могут быть получены для органически связанного хлора для любой данной концентрации выше 1 мкг/г Cl (в первоначальной пробе сырой нефти) следующим образом:

$$R = 0.7\,(X + 0.33)^{0.644} \qquad (12)$$

где X - массовая доля хлорорганического соединения, мкг/г.

24.1.2.2 Метод проверки В - величины могут быть получены для органически связанного хлора для любой данной концентрации выше 1 µg/g Cl (в первоначальной пробе сырой нефти) следующим образом:

$$R = 1.32\,(X - 0.17)^{0.467} \qquad (13)$$

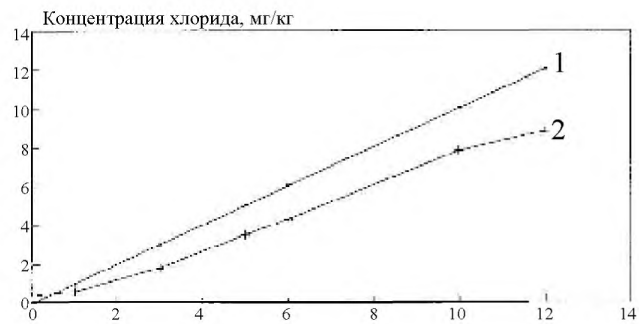
где X - массовая доля хлорорганического соединения, мкг/г.

[7] Подтверждающие данные зарегистрированы в Международный Штаб ASTM и возможно получение по требованию отчет о научно-исследовательской работе RR:D02-1293.

24.2 Смещение (отклонение)

Смещение (отклонение) для Методов А и Б показано на Рисунке 1, согласно анализу с использованием известных концентраций различных хлорорганических соединений, введенных методом добавок в различные нефти, значения которых оказались меньше истинного значения. Отклонение происходит, потому что не все летучие компоненты перегоняются из нефти в условиях данного метода испытания.

Степень данного отклонения показана на Рисунке 1, где в виде графика приведены значения концентраций извлеченных хлоридов в сопоставлении с известным содержанием хлорорганических соединений, введенных методом добавок



1- ожидаемая массовая доля хлорорганических соединений;
2- измеренная массовая доля извлеченных хлорорганических соединений

Рисунок 1 - Отклонение измеренных концентраций хлорорганических соединений от концентрации хлорорганических соединений, внесенных методом добавок

Приложение А
(информационное)

Основные положения контроля качества результатов испытаний для методов испытаний

Непатентованное заявление контроля качества для методов проверки DO2

А.1 Подтверждают исполнение инструмента и процедуру проверки, анализируя образец QC.

А.2 До контроля процесса измерения, пользователь метода проверки должен определить среднее значение и пределы контроля образца QC (см. ASTM D 6299 и MNL7[8]).

А.3 Записывают результаты QC и анализируют диаграммами контроля или другими статистически эквивалентными методами, чтобы установить статистический статус контроля общего процесса проверки[7] (см. технологию ASTM D 6299 и MNL7[8]). Любые неконтролируемые данные должны быть исследованы для выявления первопричины. Результаты этого исследования, но не обязательно, могут привести к перекалибровке инструмента.

А.4 В отсутствии явных требований, данных в методе проверки, частота проверки QC зависит от критичности измеряемого качества, продемонстрированной стабильности процесса проверки и требованиями потребителя. Вообще, образец QC должен быть анализирован каждый день при проверке обычных образцов. Частота QC должна быть увеличена, когда большое количество образцов обычно анализируется. Однако, когда показано, что проверка находится под статистическим контролем, частота проверки QC может быть сокращена. Точность образца QC должна периодически проверяться против точности метода проверки ASTM, чтобы гарантировать качество данных.

А.5 Рекомендуется, если возможно, представлять тип образца QC, который регулярно проверяется, также представлять образцы, стандартно анализируемые. Вполне достаточная поставка материала образца QC должна быть доступной для намеченного периода использования и должна быть однородной, и стабильной при предвидимых условиях хранении.

А.6 Смотрите технологию ASTM D 6299 и MNL7[8] для дальнейшего руководства по QC и методам контроля составления диаграммы.

[8] MNL7, Руководство по представлению анализа диаграммы контроля за данными, 6-ой выпуск, раздел 3: диаграмма контроля для физических лиц, Международное Американское Общество по испытанию материалов, W. Коншохокен, PA.

УДК 665.761.3.035 **МКС 75.040**

Ключевые слова: кулометрия, сырая нефть, органический хлорид, органохлор, бифенил натрия

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

«Қазақстан стандарттау және сертификаттау институты»
республикалық мемлекеттік кәсіпорны
010000, Астана қаласы, Орынбор көшесі, 11 үй,
«Эталон орталығы» ғимараты
Тел.: 8 (7172) 79 33 24

gost.e-ecolog.ru