ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

НЕФТЬ

Метод определения хлорорганических соединений

СТ РК 1529 - 2006

(ГОСТ Р 52247-2004, MOD)

Издание официальное

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

Астана

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН филиалом «Научно-технический центр» Акционерного общества «КазТрансОйл»

ВНЕСЕН АО «КазТрансОйл»

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ приказом Комитета по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан от 5 октября 2006 г. № 440

3 Настоящий стандарт является модифицированным относительно стандарта Российской Федерации ГОСТ Р 52247-2004 «Нефть. Методы определения хлорорганических соединений, MOD» в части метода А путем введения в его структуру новых разделов и отдельных технических параметров, объяснение которым приведены во введении к настоящему стандарту и приложении Б. Нормы и положения стандарта, отличающиеся от ГОСТ Р 52247-2004, в тексте выделены курсивом.

4 В настоящем стандарте реализованы нормы Закона Республики Казахстан «О нефти» № 2350 от 28 июня 1995 года.

5 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ **2011 год**
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ **5 лет**

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен 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 1
3 Термины и определения 3
4 Сущность метода 3
5 Требования безопасности и охраны окружающей среды 4
6 Требования к средствам измерения, испытания, материалам, реактивам и вспомогательным устройствам 4
7 Порядок подготовки к проведению испытания 7
8 Порядок проведения испытания 8
9 Обработка результатов испытания 11
10 Прецизионность (точность метода) 11
Приложение А (справочное) Общие положения при выполнении процедуры внутреннего контроля качества результатов измерений 13
Приложение Б (справочное) Сравнение структуры настоящего стандарта со структурой ГОСТ Р 52247 -2004 14

Введение

Разработка настоящего стандарта обусловлена необходимостью реализации требований СТ РК 1347 -2005 (ГОСТ Р 51858-2002, МОД) «Нефть. Общие технические условия» в части метода определения содержания хлорорганических соединений.

Хлорорганические соединения (монохлорэтилен, трихлорэтилен, хлороформ, и др. производные хлора) используются при капитальном ремонте скважин, а также для растворения парафино - смолистых отложений в трубопроводах. В условиях каталитической переработки нефти хлорорганические соединения разлагаются и при взаимодействии с водородом образуют соляную кислоту. Наличие последней существенно увеличивает скорость коррозии оборудования установок каталитического риформинга, гидроочистки керосина, дизельного топлива и т.д. Присутствие хлорорганических соединений в прямогонных бензиновых фракциях приводит к дезактивации катализаторов риформинга, влияет на другие вторичные процессы переработки нефти.

В отличие от ГОСТ Р 52247-2004 «Нефть. Методы определения хлорорганических соединений» в настоящем стандарте:

-в разделе 2 даны ссылки на государственные стандарты Республики Казахстан, межгосударственные стандарты;

- введен раздел 3 «Термины и определения»;

- введен раздел 4 «Общие положения», который соответствует разделам 3,4 ГОСТ Р 52247-2004;

-введен раздел 5 «Требования безопасности», в котором отражены требования безопасности при работе на применяемом оборудовании с использованием необходимых реактивов;

В текст стандарта введены технические параметры, относящиеся к средствам контроля, вспомогательным устройствам и материалам, которые отсутствуют в ГОСТ Р 52247-2004:

- приведены технические и метрологические характеристики автоматического титратора;

- даны пояснения по подготовке двухключевого хлорсеребряного электрода сравнения;

- приведены метрологические характеристики термометра для измерения температуры циркулирующей воды в холодильнике, мер вместимости, весов лабораторных;

- приведены вспомогательные устройства и материалы, необходимые для проведения анализа.

В отличие от ГОСТ Р 52247-2004 в настоящем стандарте:

- даны пояснения к процедуре отбора и подготовке проб нефти, получения лигроиновой фракции;

- приведены сведения по приготовлению растворов азотнокислого серебра;

- описана процедура потенциометрического титрования и способ определения конечной точки титрования;

- уточнены формулы расчета сходимости и воспроизводимости.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

НЕФТЬ

Метод определения хлорорганических соединений

Дата введения 2008.01.01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на потенциометрический метод определения содержания хлорорганических соединений в сырой нефти (далее - нефть) при концентрациях более 1 мг/г.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

СТ РК 1.9-2003 Государственная система стандартизации Республики Казахстан. Порядок применения международных, региональных и национальных стандартов и нормативных документов по стандартизации, сертификации и аккредитации.

СТ РК 2.4-2000 Государственная система обеспечения единства измерений Республики Казахстан. Поверка средств измерений. Организация и порядок проведения.

СТ РК 2.21-2001 Государственная система обеспечения единства измерений Республики Казахстан. Порядок проведения испытаний и утверждения типа средств измерений.

СТ РК 2.30-2001 Государственная система обеспечения единства измерений Республики Казахстан. Порядок проведения метрологической аттестации средств измерений.

СТ РК 2.75-2004 Государственная система обеспечения единства измерений Республики Казахстан. Порядок аттестации испытательного оборудования.

СТ РК 1347 -2005 (ГОСТ Р 51858-2002, МОД) Нефть. Общие технические условия.

СТ РК ГОСТ Р 50779.10 -2003 Статистические методы. Вероятность и основы статистики. Термины и определения.

СТ РК ГОСТ Р 50779.41-2003 Статистические методы. Контрольные карты для арифметического среднего с предупреждающими границами.

Издание официальное

СТ РК ГОСТ Р 50779.41-2003 Статистические методы. Контрольные карты для арифметического среднего с предупреждающими границами.

ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиеничекие требования к воздуху рабочей зоны.

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

ГОСТ 12.1.010-76 ССБТ. Взрывобезопасность. Общие требования.

ГОСТ 12.1.019-79 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

ГОСТ 12.2.007.0-75 ССБТ. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности.

ГОСТ 701-89 Кислота азотная концентрированная. Технические условия.

ГОСТ 1277-75 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия.

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия.

ГОСТ 2517-85 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб.

ГОСТ 2603-79 Реактивы. Ацетон. Технические условия.

ГОСТ 2652-78 Калия бихромат технический. Технические условия.

ГОСТ 4095-75 Изооктан технический. Технические условия.

ГОСТ 4204-77Реактивы. Кислота серная. Технические условия.

ГОСТ 4217-77 Реактивы. Калий азотнокислый. Технические условия.

ГОСТ 4234-77 Реактивы. Калий хлористый. Технические условия.

ГОСТ 5789-78 Реактивы. Толуол. Технические условия.

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 9245-79 Потенциометры постоянного тока измерительные. Общие технические условия.

ГОСТ 9293-74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия.

ГОСТ 9410-78. Ксилол нефтяной. Технические условия.

ГОСТ 9805-84 Спирт изопропиловый. Технические условия.

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия.

ГОСТ 14921-78 Газы углеводородные сжиженные. Методы отбора проб.

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования.

ГОСТ 24363-80 Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия.

ГОСТ 24676-81 Пентаны. Метод определения углеводородного состава.

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и разделы.

ГОСТ 25794.3-83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для титрования осаждением, неводного титрования и других методов.

ГОСТ 29169-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой.

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.

ГОСТ 29252-91 Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 2. Бюретки без времени ожидания.

*ASTM D 4057-95 Нефть и нефтепродукты. Ручные методы отбора проб.

*ASTM D 4177-95 Нефть и нефтепродукты. Автоматические методы отбора проб.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 ***Лигроиновая фракция нефти:*** *Смесь парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов, получаемая при дистилляции нефти и выкипающая до температуры 204 °С.*

3.2 ***Мгновенная проба:*** *Количество нештучной продукции, взятое единовременно за один прием из большого объема этой же продукции (СТ РК ГОСТ Р 50779.10).*

3.3 ***Потенциометрическое титрование:*** *Нахождение конечной точки титрования раствора с определяемым компонентом по зависимости величины равновесного потенциала от объема титранта.*

3.4 ***Суммарная проба:*** *Объединение мгновенных проб материала, когда отбирают нештучную продукцию (СТ РК ГОСТ Р 50779.10).*

4 *Сущность метода*

4.1 Метод основан на выделении *лигроиновой* фракции нефти и восстановлении бифенилом натрия содержащихся в ней хлорорганических соединений. При этом последние переходят в неорганические хлориды, содержание которых определяют потенциометрическим *осадительным* титрованием.

4.2 Определению хлорорганических соединений мешают образовавшиеся соли галоидоводородных кислот - HBr и HJ, которые также участвуют в реакции потенциометрического титрования.

---

* Применяется в соответствии с СТ РК 1.9

4.3 Содержание хлорорганических соединений в *лигроиновой* фракции распространяется на всю пробу нефти.

5 Требования безопасности и охраны окружающей среды

5.1 При определении хлорорганических соединений в нефти следует соблюдать следующие требования безопасности при работе:

- с нефтью в соответствии с СТ РК СТ РК 1347;
- со сжатыми газами в соответствии с ГОСТ 12.1.010 и [1];
- с химическими реагентами в соответствии с нормами, установленными для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющими, горючими и взрывчатыми веществами по ГОСТ 12.1.007, в том числе:

1) ацетоном по ГОСТ 2603;
2) кислотой азотной по ГОСТ 701;
3) кислотой серной по ГОСТ 4204;
4)толуолом по ГОСТ 5789;
5) 2,2,4-триметилпентаном (изооктаном) по ГОСТ 4095;
6) серебром азотнокислым по ГОСТ 1277;
7) нитратом калия по ГОСТ 4217;
8) калия бихроматом по ГОСТ 2652;
9) гидроокисью калия по ГОСТ 2436;
10) 2-пропанолом по ГОСТ 9805.

5.2 При работе на приборах должны соблюдаться требования электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019, ГОСТ 12.2.007.0 и инструкций по эксплуатации приборов.

5.3 Воздух рабочей зоны должен соответствовать ГОСТ 12.1.005.

6 Требования к средствам контроля, материалам, реактивам и вспомогательным устройствам

6.1 Для определения содержания хлорорганических соединений потенциометрическим титрованием используют прибор, в состав которого входят:

- *потенциометр по ГОСТ 9245, pH-метр (милливольтметр) или универсальный иономер с диапазоном измерения от 50 до 2000 мВ и ценой деления не более 2 мВ;*

-электрод *индикаторный* стеклянный типа *ЭСЛ-43-07, ЭСЛ-45-11 или других типов;*

-двухключевой хлорсеребряный электрод сравнения типа ЭСр-10101 с потенциалобразующей системой серебро-хлорид серебра. *В двухключевом электроде между рабочим объемом электрода сравнения, заполненным насыщенным раствором хлористого калия и анализируемым раствором, раз-*

мещается дополнительная емкость для второго электролитического ключа. Эта емкость заполняется насыщенным раствором нитрата калия;

- стакан для титрования вместимостью 250 см^3 по ГОСТ 25336;

- магнитная мешалка;

- микробюретка вместимостью 5 см^3 и ценой деления 0,05 см^3 *по ГОСТ 29252.*

6.2 Допускается использование автоматических титраторов *с потенциометрическим детектированием конечной точки титрования и* вместимостью поршневого пространства автоматической бюретки не более 5 см^3, *в которых подача титранта прекращается в точке эквивалентности.*

6.3 Для получения лигроиновой фракции нефти и проведения испытаний используют следующие средства измерений, материалы, реактивы и вспомогательные устройства:

- весы лабораторные 2 класса по ГОСТ 24104;

- весы лабораторные 3 класса по ГОСТ 24104;

- секундомер типа СД Спр-1 2 класса;

- термометр ртутный с диапазоном измерения температуры от минус 5 °С до плюс 300 °С и ценой деления 2 °С. Допускается применять другие устройства для измерения температуры (термопары, термометры сопротивления) при условии, что они имеют ту же погрешность измерения, что и ртутные термометры;

- термометр ртутный с диапазоном измерения температуры от 0 °С до 50 °С и ценой деления 2 °С;

- мерные цилиндры 2 класса вместимостью 50, 200, 500 и 1000 см^3 по ГОСТ 1770;

- колба мерная 2 класса вместимостью 500 см^3 по ГОСТ 1770;

- пипетки 2 класса вместимостью 2 и 10 см^3 по ГОСТ 29227;

- пипетка 2 класса вместимостью 100 см^3 по ГОСТ 29169;

-переходник для термометра из боросиликатного стекла с внутренним стеклянным шлифом 24/40;

- колба круглодонная вместимостью 1000 см^3 из боросиликатного стекла с одним коротким горлышком и стеклянным шлифом 24/40 по *ГОСТ 25336;*

- переходник Т-образный из боросиликатного стекла с боковым отводом под углом 75° со стеклянными шлифами 24/40;

- *прямой холодильник* из боросиликатного стекла длиной не менее 300 мм со стеклянными шлифами 24/40 *по ГОСТ 25336*;

- медная трубка с внешним диаметром не более 6,4 мм и длиной не менее 3 м;

- *поливиниловая трубка для соединения медной трубки с источником циркулирующей воды и холодильником;*

- устройство соединительное вакуумное из боросиликатного стекла с отводом под углом 105° и стеклянными шлифами 24/40;

- приемный цилиндр из боросиликатного стекла вместимостью 250 $см^3$ со стеклянным шлифом 24/40;

- *охлаждающая баня произвольной формы* вместимостью 4000 $см^3$;

- проволочные зажимы из нержавеющей стали для стеклянных шлифов;

- *колбонагреватель вместимостью 1000 $см^3$, пригодный для поддержания температуры с погрешностью* ± 1 °С;

- *воронки делительные вместимостью 250 и 500 $см^3$;*

- *воронка стеклянная по ГОСТ 25336;*

- *баня водяная;*

- *баня песчаная;*

- *бюксы стеклянные для взвешивания лигроиновой фракции нефти вместимостью 50 $см^3$;*

- калия гидроокись *по ГОСТ 24363* (водный раствор концентрацией 1 моль/$дм^3$);

- ацетон *по ГОСТ 2603;*

-толуол *по ГОСТ 5789*;

- *ксилол по ГОСТ 9410;*

- 2,2,4-триметилпентан (изооктан) *по ГОСТ 4095;*

- кислота азотная *по ГОСТ 701* (водный раствор концентрацией 5 моль/$дм^3$);

- 2-пропанол *по ГОСТ 9805;*

- серебро азотнокислое *по ГОСТ 1277* (водный раствор концентрацией 0,01 моль/$дм^3$);

- натрия бифенил, расфасованный в ампулы вместимостью 15 $см^3$, с содержанием от 13 до 15 миллиэквивалентов натрия;

- *калий бихромат по ГОСТ 2652;*

- *калий нитрат по ГОСТ 4217;*

- *кислота серная по ГОСТ 4204;*

- *калий хлористый по ГОСТ 4234.*

Примечание – Во всех испытаниях должны применяться реактивы квалификации «х.ч».

- вода дистиллированная по *ГОСТ 6709;*

- *бумага фильтровальная по ГОСТ 12026;*

- бумага индикаторная «Конго красный»;

- смазка *для смазывания шлифов и запорных кранов на основе* трифторэтилена. Запрещается применение хлорсодержащих смазок;

- азот газообразный *по ГОСТ 9293.*

6.4 *Допускается применение других средств контроля, материалов и реактивов по классу точности и чистоте не ниже предусмотренных стандартом.*

6.5 *Применяемые в ходе испытаний средства измерений, испытательное и вспомогательное оборудование, реактивы должны:*

- соответствовать требованиям действующей нормативной документации и (или) договорам-контрактам на поставку импортной продукции;

- средства измерений должны пройти испытания с целью утверждения типа или метрологическую аттестацию в соответствии с СТ РК 2.21, СТ РК 2.30, поверены в установленном порядке в соответствии с СТ РК 2.4;

- испытательное оборудование, воспроизводящее нормированные внешние воздействующие факторы и (или) нагрузки, должно быть аттестовано в соответствии с СТ РК 2.75.

7 Порядок подготовки к проведению испытаний

7.1 Отбор и подготовка проб

7.1.1 *Для определения содержания хлорорганических соединений составляют суммарную пробу из равных количеств нефти всех мгновенных проб, отобранных по* ASTM D 4057 или ASTM D 4177 *за период между измерениями. Допускается проводить отбор проб по ГОСТ 2517 в герметичные металлические пробоотборники типа ПУ-50 по ГОСТ 14921 или в специальные контейнеры по ГОСТ 24676.*

7.1.2 Для предотвращения потерь хлорорганических соединений анализ необходимо проводить сразу же после отбора пробы.

7.1.3 Если пробу отбирают при температуре ниже температуры испытаний, то в пробоотборнике или контейнере над пробой оставляют воздушное пространство для расширения нефти при нагревании.

7.1.4 Перед проведением испытания пробу тщательно перемешивают *не открывая контейнер или пробоотборник.*

Примечание- Необходимо соблюдать осторожность при открывании контейнера, поскольку из-за повышенного давления насыщенных паров, может произойти утечка пробы нефти.

7.1.5 При необходимости для гомогенизации пробы контейнер с пробой нагревают *на водяной бане при температуре от 40 °С до 60 °С.*

Примечание - При нагревании пробы нефти следует соблюдать осторожность, чтобы избежать потерь хлорорганических соединений.

7.2 Получение лигроиновой фракции нефти

7.2.1 Всю стеклянную посуду, необходимую для получения *лигроиновой* фракции нефти, ополаскивают толуолом *или ксилолом*, затем ацетоном и сушат струей газообразного азота.

7.2.2 Взвешивают на весах с погрешностью не более ±0,1 г круглодонную колбу вместимостью 1000 см^3 и приемный цилиндр вместимостью 250 см^3. В колбу помещают 500 см^3 испытуемого образца нефти и снова взвешивают.

7.2.3 Колбу помещают в колбонагреватель и собирают перегонный аппарат для получения лигроиновой фракции нефти, соединяя герметично все детали на шлифах, используя для этого смазку и проволочные зажимы.

7.2.4 Положение термометра относительно холодильника регулируют в Т-образном переходнике таким образом, чтобы нижний конец капилляра находился на уровне верхней стенки той части переходника, которая соединяется с холодильником.

7.2.5 Медной трубке придают форму змеевика, чтобы в его внутреннюю часть помещался приемный цилиндр, а сам змеевик помещался в охлаждающую баню. Охлаждающую баню заполняют смесью льда с водой.

7.2.6 Нижний конец медного змеевика соединяют поливиниловой трубкой с *водопроводным краном*, а верхний – с нижним отводом охлаждающей рубашки холодильника. *При этом длина поливиниловой трубки в последнем случае не должна превышать 20 см.* Верхний отвод холодильника присоединяют к сливу воды. Температуру в холодильнике поддерживают не выше 10 °С.

7.2.7 Включают нагрев колбонагревателя и начинают перегонку пробы нефти для получения фракции, выкипающей до температуры 204 °С. Нагрев регулируют таким образом, чтобы скорость перегонки *не превышала* 5 см^3/мин.

7.2.8 При достижении температуры 204 °С перегонку прекращают. Отсоединяют приемный цилиндр с дистиллятом, *насухо его вытирают* и взвешивают на весах с погрешностью не более ± 0,1 г.

Примечание - Термопары и термометры сопротивления могут показывать значение температуры с запаздыванием по сравнению со стеклянными ртутными термометрами, что следует учитывать для установления температуры окончания перегонки.

7.2.9 Выход *лигроиновой* фракции нефти f вычисляют по формуле

$$f = \frac{m_{лф}}{m_{н}} \qquad (1)$$

где $m_{лф}$ - масса *лигроиновой* фракции нефти, г;

$m_{н}$ -масса *исходного* образца нефти, г.

7.2.10 Переносят отогнанную по 7.2.8 фракцию в делительную воронку и промывают тремя порциями *по 50 см^3* раствора гидроокиси калия концентрацией 1 моль/дм^3, а затем - тремя порциями по *50 см^3* дистиллированной воды.

Примечание – Данная процедура проводится с целью удаления ионов S^{-2}, которые влияют на точность потенциометрического титрования.

7.2.11 Для удаления остатков воды фракцию нефти по 7.2.10 фильтруют через воронку с бумажным фильтром и собирают в чистый стеклянный сосуд с притертой пробкой.

Примечание – При фильтровании лигроиновой фракции нефти контролируют полноту удаления следов воды по отсутствию мокрых пятен на фильтровальной бумаге.

7.3 Приготовление растворов

7.3.1 Для приготовления раствора азотной кислоты концентрацией 5 моль/дм^3 в мерную колбу вместимостью 500 см^3 помещают 200 см^3 дистиллированной воды, добавляют 160 см^3 концентрированной азотной кислоты, тщательно перемешивают и доводят объем до метки дистиллированной водой.

7.3.2 *Для приготовления раствора азотнокислого серебра концентрацией 0,01 г/см^3 в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 пипеткой вместимостью 100 см^3 вносят 100 см^3 раствора азотнокислого серебра концентрацией 0,1 моль/см^3, который готовят в соответствии с ГОСТ 25794.3. Затем раствор доводят до метки дистиллированной водой.*

8 Порядок проведения испытаний

8.1 Перед проведением испытаний всю химическую посуду *ополаскивают* ацетоном, затем дистиллированной водой *и сушат в сушильном шкафу.*

8.2 Электроды очищают мягким моющим средством и ополаскивают дистиллированной водой. При постоянном применении рекомендуется раз в неделю стеклянный электрод очищать хромовой смесью, приготовленной из равных объемов насыщенного водного раствора бихромата калия и концентрированной серной кислоты.

8.3 Отмеряют мерным цилиндром 50 см^3 толуола *или ксилола*, помещают в делительную воронку вместимостью 250 см^3 и добавляют содержимое одной ампулы раствора бифенила натрия. При необходимости перед проведением анализа ампулу нагревают на водяной бане *до температуры 30* °С и интенсивно встряхивают для получения однородного раствора.

Смесь тщательно перемешивают кругообразными движениями, после чего прибавляют к ней *от 28,0 до 30,0 г* лигроиновой фракции нефти. Для контроля точного веса прибавленной лигроиновой фракции, бюкс с остатками образца взвешивают на весах с точностью 0,1 г.

8.4 Закрывают делительную воронку и тщательно перемешивают содержимое кругообразными движениями. При этом раствор или суспензия

должна окраситься в сине-зеленый цвет. Если этого не происходит, добавляют содержимое еще одной ампулы с бифенилом натрия и так до тех пор, пока содержимое в делительной воронке не окрасится в сине-зеленый цвет.

8.5 После перемешивания смесь выдерживают в течение 10 мин для завершения реакции, а затем добавляют 2 $см^3$ 2-пропанола. Не закрывая воронку, смесь осторожно и тщательно перемешивают до тех пор, пока ее цвет не изменится от сине-зеленого до белого. Это указывает на отсутствие в растворе ионов натрия.

8.6 Воронку закрывают, осторожно покачивают и периодически сбрасывают избыточное давление через *верхнее входное отверстие*. Затем добавляют 20 $см^3$ дистиллированной воды, 10 $см^3$ раствора азотной кислоты концентра-цией 5 моль/$дм^3$ и встряхивают, сбрасывая избыточное давление.

Индикаторной бумагой «Конго красный» проверяют состав раствора в делительной воронке. Если бумага не посинеет, то прибавляют порциями по 5 $см^3$ раствор азотной кислоты до получения синего цвета.

8.7 *Дают смеси отстояться*, отделяют водную фракцию и переносят ее в другую делительную воронку, в которой находится 50 $см^3$ изооктана, интенсивно встряхивают и дают отстояться. Переносят водную фракцию в стакан для титрования вместимостью 250 $см^3$.

8.8 Проводят повторное экстрагирование оставшейся в делительной воронке фракции с добавлением 50 $см^3$ 2-пропанола и 25 $см^3$ дистиллированной воды, подкисленной несколькими каплями раствора азотной кислоты концентрацией 5 моль/$дм^3$. Вторую порцию водной фракции также переносят в стакан для титрования.

8.9 Стакан с раствором помещают *на песчаную баню* и выпаривают, не допуская кипения и разбрызгивания раствора. Объем раствора после упаривания должен составлять от 25 до 30 $см^3$. Не допускается уменьшение объема раствора менее 25 $см^3$.

8.10 Стакан с раствором охлаждают *до температуры окружающего воздуха*, добавляют в него 100 $см^3$ ацетона, включают мешалку и проводят потенциометрическое титрование раствором азотнокислого серебра концентрацией 0,01 моль/$дм^3$, используя систему стеклянного и хлорсеребряного электродов.

8.11 *Регулируют скорость прикапывания раствора азотнокислого серебра из микробюретки по скорости изменения потенциала таким образом, чтобы можно было построить интегральную кривую зависимости потенциала (Е) от объема титранта (V). Точка перегиба на кривой отвечает конечной точке титрования.*

8.12 Величину потенциала после прибавления очередной порции титранта фиксируют после установления ее постоянного значения: потенциал не должен изменяться в течение одной минуты на величину более 2 мВ.

8.13 *Для нахождения точки перегиба проводят две параллельные касательные к пологим участкам нижней и верхней частям кривой титрования. Затем соединяют их прямой таким образом, чтобы точка пересечения этой прямой с восходящей ветвью кривой титрования делила эту прямую на две равные части. Перпендикуляр, опущенный из точки пересечения восходящей (нисходящей) ветви кривой титрования и соединяющей прямой на ось абсцисс (ось объема титранта), соответствует объему азотнокислого серебра, израсходованного на титрование.*

8.14 Перед проведением испытания каждой партии образцов проводят холостой опыт по процедуре раздела 8, исключая ввод пробы *лигроиновой* фракции нефти.

9 Обработка результатов испытаний

9.1 Массовую долю хлорорганических соединений $X_{хлф}$, мкг/г, в *лигроиновой* фракции пробы нефти вычисляют по формуле

$$X_{хлф} = \frac{(V_2 - V_1) \times C_{AgNO_3} \times 35460}{m_{лф}} \qquad (2)$$

где V_1 - объем раствора азотнокислого серебра, израсходованный в холостом опыте, см^3;

V_2 - объем раствора азотнокислого серебра, израсходованный на титрование испытуемого образца, см^3;

C_{AgNO_3} - концентрация раствора азотнокислого серебра, моль/дм^3;

$m_{лф}$ - масса *лигроиновой* фракции в пробе нефти, г;

35460- коэффициент пересчета.

9.2 Массовую долю хлорорганических соединений $X_{хн}$, мкг/г, в пробе нефти вычисляют по формуле

$$X_{хн} = X_{хлф} \times f \qquad (3)$$

10 Прецизионность (точность метода)

10.1 Сходимость (r)

Расхождения между результатами последовательных испытаний, полученных одним и тем же оператором, на одной и той же аппаратуре при постоянных условиях работы и идентичности испытуемого материала, может превысить величины, вычисленные по формуле (4), только в одном случае из двадцати.

$$r = 0{,}32 \times \left(X_{хлф} + 0{,}33\right)^{0{,}644} \qquad (4)$$

10.2 Воспроизводимость (R)

Расхождения между двумя отдельными и независимыми результатами испытания, полученными различными операторами, работающими в различных лабораториях на идентичном испытуемом материале, может превысить величины, вычисленные по формуле (5), только в одном случае из двадцати.

$$R = 0{,}7 \times \left(X_{хлф} + 0{,}33\right)^{0{,}644} \qquad (5)$$

Приложение А
(справочное)

Общие положения при выполнении процедуры внутреннего контроля качества результатов измерений

А.1 Контроль правильности работы прибора проводят с использованием средств контроля (стандартные образцы, аттестованные смеси, контрольные образцы) перед испытанием каждой партии образцов.

А.2 Контроль точности результатов текущих измерений осуществляют на основе проверки соответствия характеристики случайной составляющей погрешности (сходимости) средств контроля установленным нормативам. Содержание определяемого компонента в средствах контроля должно соответствовать содержанию последнего в реальных образцах.

А.3 Периодичность проведения контроля точности результатов текущих измерений зависит от результатов статистического контроля.

А.4 Статистический контроль точности проводят для оценки качества в соответствии *с СТ РК ГОСТ Р 50779.41* всей совокупности результатов текущих измерений, выполненных в течение контролируемого периода и принятия корректирующих действий.

Приложение Б
(справочное)

Сравнение структуры настоящего стандарта со структурой ГОСТ Р 52247-2004

Таблица В.1

Структурные элементы стандарта ГОСТ Р 52247-2004	Структурные элементы настоящего стандарта
1 Область применения	1 Область применения
2 Нормативные ссылки	2 Нормативные ссылки
-	3 Термины и определения
3 Сущность методов 4 Мешающие факторы	4 Общие положения (3,4) -
5 Чистота реагентов	-
-	5 Требования безопасности
6 Аппаратура 7 Реактивы и материалы	6 Требования к средствам контроля, материалам, реактивам и вспомогательным устройствам (5,7,12,13)
8 Отбор проб 9 Подготовка аппаратуры 10 Проведение испытания 11 Обработка результатов	7 Порядок подготовки к проведению анализа 7.1Отбор и подготовка проб (8) 7.2 Получение лигроиновой фракции нефти (9,10,11)
12 Аппаратура *(для метода А)*	-
13 Реактивы и материалы	-
14 Подготовка аппаратуры	-
15 Проведение испытания	8 Порядок поведения анализа
16 Обработка результатов	9 Обработка результатов анализа
22 Гарантии качества (QA)/контроль качества (QC)	-
23 Прецизионность и смещение (отклонение)	10 Точность метода
Приложение А Общие положения контроля качества результатов испытаний для методов испытаний	Приложение А Общие положения при выполнении процедуры внутреннего контроля качества результатов измерений
-	Приложение Б. Сравнение структуры настоящего стандарта со структурой ГОСТ Р 52247-2004

УДК 665.61.048.001.4:006.345 *МКС 75.040* *КПВЭД 11.10.10*

Ключевые слова: нефть, лигроиновая фракция, потенциометрическое титрование, хлорорганические соединения

Для заметок

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, Есіл өзенінің жағалауы, № 35 көше, 11 үй,
«Эталон орталығы» ғимараты
Тел.: 8 (7172) 240074

gost.e-ecolog.ru