ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МЕМЛЕКЕТТІК СТАНДАРТЫ

Мұнай өнімдері

СУДЫҢ БОЛУЫН АНЫҚТАУ

КАРЛ ФИШЕР БОЙЫНША КУЛОНОМЕТРИЯЛЫҚ ТИТРЛЕУ ӘДІСІ

ҚР СТ ИСО 12937-2004
(ИСО 12937:2000, IDT)

Ресми басылым

**Қазақстан Республикасының Индустрия және сауда министрлігінің
Стандарттау, метрология және сертификаттау комитеті
(Мемстандарт)**

Астана

gost.e-ecolog.ru

Алғысөз

1 "Қазақ мұнай және газ институты" АҚ **ӘЗІРЛЕП ЕНГІЗДІ**

2 Қазақстан Республикасының Индустрия және сауда министрлігінің Стандарттау, метрология және сертификаттау жөніндегі комитетінің 2004 жылдың 10 желтоқсандағы № 419 бұйрығымен **БЕКІТІЛІП ҚОЛДАНЫСҚА ЕНГІЗІЛДІ**

3 БІРІНШІ ТЕКСЕРУ МЕРЗІМІ **2009 жыл**
ТЕКСЕРУ КЕЗЕҢДІЛІГІ **5 жыл**

4 Осы стандарт ИСО 12937:2000 "Мұнай өнімдері. Карл Фишер бойынша кулонометриялық титрлеу әдіспен судың болуын анықтау" халықаралық стандартқа сәйкес.

5 АЛҒАШ РЕТ ЕНГІЗІЛДІ

Осы стандарт Қазақстан Республикасының Индустрия және сауда министрлігінің Стандарттау, метрология және сертификаттау комитетінің рұқсатынсыз Қазақстан республикасы аумағында ресми басылым ретінде толықтай немесе бөлшектеліп басылып шығарыла, көбейтіле және таратыла алмайды.

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ МЕМЛЕКЕТТІК СТАНДАРТЫ

Мұнай өнімдері

СУДЫҢ БОЛУЫН АНЫҚТАУ

КАРЛ ФИШЕР БОЙЫНША КУЛОНОМЕТРИЯЛЫҚ ТИТРЛЕУ ӘДІСІ

Енгізілген күні 2006-01-01

1 Қолданылу саласы

Осы стандарт Карл Фишердің кулонометриялық титрлеу әдіспен қайнау температурасы 390°С төмен болатын мұнай өнімдеріндегі судың болуын тікелей анықтау әдісін қарастырады. Ол судың процентті болуы 0,003% (салмағы бойынша)-тен 0,100 % (салмағы бойынша) дейінгі мұнай өнімдерін қамтиды.

Осы стандарт базалық майлайтын май үшін қолданылуы мүмкін. Алайда осы өнімдерге арналған дәлдік белгіленбеген. 12-де белгіленген дәлдік қосарланған кюветті пайдаланып алынған деректерге негізделген.

Осы стандарт құрамында кетондар және ауыр мұнайлы қалдықтар бар мұнай өнімдеріне таратылмайды.

Ескертулер

1 Заттар қатары және қосылыс сыныптары үшін өзіндік ерекшелігі бар конденсация немесе тотықтырғыш-қалпына келтіру реакциялар мұнай өнімдеріндегі судың болуын Карл Фишердің титрлеу әдісімен анықтауына бөгет жасайды. Мұнай өнімдердегі осындай заттарда күкіртсутек және меркаптандық күкірт жиі кезігеді. Күкіртке қайта есептеуде олардың болуы 0,003% (салмағы бойынша) кем болғанда, өлшеу нәтижелеріндегі осы қосылыстарды түзету кінәраты судың болуын 0,003% (салмағы бойынша) тен 0,100% (салмағы бойынша) дейінгі ауқымда анықтау кезде болымсыз. Әдетте сульфидтер, дисульфидтер және тиофендер түрінде қатынасатын басқа органикалық күкіртті қосылыстар судың болуын анықталуына бөгет болмайды.

2 Мұнай өнімдеріндегі 0,003% (көлемі бойынша) тен 0,100% (көлемі бойынша) дейінгі ауқымында судың болуын тікелей анықтауға арналған балама процедурасы Б қосымшасында келтірілген. Көлемінің осындай балама өлшеуін пайдалану бойынша шектеулері Б қосымшасында көрсетілген.

3 Осы стандартта "% (салмағы бойынша)" және "% (салмағы бойынша)"өлшем бірліктері заттың салмақтық және көлемдік үлесін белгілеу үшін сәйкесінше пайдаланылады.

Сақтандырулар: Осы стандарт жұмыс процестерінде қажетті қауіпсіздік ережелерін сақтау бойынша процедураларды қарастырмайды. Осы стандартты қолданумен байланысты процедураларды белгілеу немесе техника қауіпсіздігі және еңбекті қорғау жөніндегі әдістемелерін белгілеу жауапкершілікті пайдаланушы атқарады.

2 Нормативтік сілтемелер

Осы стандартта мынадай стандарттарға сілтемелер пайдаланылған:

ГОСТ 2517-85 Мұнай және мұнай өнімдері. Сынамаларды сұрыптау әдістері.

ГОСТ 14870-77 Химиялық өнімдер. Суды анықтау әдістері.

3 Әдістің маңыздылығы

Сыналатын үлгі 6.2.1. сәйкес көзбен тексеріледі. Егер ол құйындық қозғалыс кезінде мөлдір, таза, су тамшысыз және қатты бөлшексіз болса, өлшенген порция кулонометриялық тәсілмен анодта Карл Фишер реакциясы үшін йод пайда болатын жерде Карл Фишер кулонометриялық аспабының титрлеу ыдысына құйылады. Барлық суды титрленгеннен кейін артық йод соңғы нүктенің электрометриялық детекторының көмегімен табылады және титрлеу аяқталады. Стехиометрия реакциясының негізінде йодтың бір молі судың бір молі реакциясына түседі, осылайша су саны Фарадей заңына сәйкес толық интеграцияланған тоққа пропорционалды.

Егер үлгі мөлдір емес немесе егер құйындық қозғалыс кезінде су тамшылары мен қатты бөлшектер байқалса, қоспа көмегімен гомогендеу алдында натрий диоктилсульфосукцинат ерітінді порциясын қосу қажет. Осыдан кейін өлшенген порция жоғарыда сипатталған сияқты өңделеді.

4 Реактивтер

4.1 4А типті цеолиттер (молекулярлық елек)

4.1.1 200°С–250°С температурада 4 сағат бойы кептіргіш шкафта және салқындатылған эксикаторда кептірілген цеолиттік түйіршіктер.

4.2 Ксилол, талдау үшін таза (т.ү.т)

4.2.1 Ксилолды сусыздандыру үшін сыйымдылыққа 2 $дм^3$ ксилол және 100 г активтендірілген цеолитті (4.1) сыйғызу қажет және түнге қалдырыңыз.

4.3 Карл Фишер реактиві

4.3.1 Талдау үшін 8 тармақта келтірілген талаптарды қанағаттандыратын сатуда бар Карл Фишер реактивін пайдаланады.

4.3.1.1 Анодты электролиздік ерітінді (анолит)

Карл Фишердің 6 бөлікті (көлемі бойынша) анодты ерітіндісін 4 бөлікті (көлемі бойынша) сусыздандыру ксилолмен (4.2) араластырыңыз.

Ескерту – Егер олар 8 тармақта көрсетілген пайдалану критериясына жауап беретін жағдайда Карл Фишердың анодты ерітіндінің басқа да пропорциясын пайдалануға болады.

4.3.1.2 Катодты электролиздік ерітінді (католит) 4.3.1 бойынша.

Ескерту – Аналитті (католит) тек жаңадан дайындалған аспапты калибрлеу алдында және талдауды орындау үшін пайдалануға болады.

4.3.1.3 Карл Фишердің бір реттік ерітіндісін диафрагма бар немесе жоқ элементтерінде (4.3.1.1 және 4.3.1.2) екі электролиздік ерітіндісінің орнына пайдалану үшін пайдаланады.

4.4 Натрий диоктилсульфосукцинат, талдау үшін таза (т.ү.т)

4.4.1 Натрий диоктилсульфосукцинат ерітінді

10 г натрий диоктилсульфосукцинат ерітінді (кептіргіш шкафта 105°С-110°С дейінгі температурасында 4 сағат бойы кептірілген) 4.2 бойынша дайындалған ксилол ерітіндіде ерітіледі және өлшегіш құтыда 100 мл белгісіне дейін жеткізеді.

Осы ерітіндідегі судың салмақтық үлесі 8 тармақта келтірілген процедураны тексеру кезінде 0,010% (салмағы бойынша) аспауы тиіс.

Ескертулер

1 Натрий диоктилсульфосукцинат, сондай-ақ мынадай атаулармен шығарылады: натрий сульфоянтарлық қышқылының диоктилдік күрделі эфир және диоктилсульфосукцинаттық натрий тұзы;

2 А қосымшасының міндетті талаптарына жауап беретін натрий диоктилсульфосукцинаттың орнына басқа анионогендік үстінгі-белсенді заттарды пайдалануы мүмкін.

4.5 [1] сәйкес 3 сұрыпқа сәйкесетін су

5 Аспап

5.1 7 тармақта келтірілген талаптарға жауап беретін Карл Фишер автоматты кулонометриялық титраторы.

5.2 А.3-те келтірілген гомогендеу талаптарына жауап беретін ауасыз қоспа.

Ескерту – Қоймалы қоспалар және айналмалы насосы бар қоспалар, мысалы, егер олар А қосымшада сипатталған принциптеріне сәйкесетін жағдайда автоматты сынамаларды сұрыптау ыдысымен пайдаланатын қоспалар қолайлы.

5.3 Жіберілетін каналдың мембрана арқылы енгізу кезде иненің ұшы анолит беттің төменгі деңгейіне дейін жетуін қамтамасыз ететін, ұзындығы сәйкесінше, инесі бар шыны шприці. Пайдаланатын инелердің саңылау диаметрі үлкен емес, бірақ сынамаларды сұрыптау кезінде қарсы қысымынан немесе тығындаудан пайда болатын мәселелерді тудырмау үшін жеткілікті болуы тиіс..

Ескертулер

1 Ине саңылауының ең қолайлы диаметрі 0,5мм -тен 0,8мм дейінгі;

2 Шприцтердің ұсынылатын өлшемдері:

а) 10 мл белгіленген инемен - титратор жұмысшы сипаттамасын тексеру үшін суды кезенді қосуға арналған;

б) 1 мл немесе 2 мл - мұнай өнімдерінің сынамаларды сұрыптауы үшін;

в) 10 мл - егер олар мөлдір емес немесе бос су немесе қатты бөлшектер болса мұнай өнімдері үлгілерінде натрий диоктилсульфосукцинат ерітіндісін қосу үшін.

5.4 ± 0,1 мг дейін дәлдігі бар тараз.

5.5 100 мл сыйымдылықпен өлшегіш құты.

5.6 Активтендірілген цеолиттің және құрғатылған натрий диоктилсульфосукцинаттің сақталуына арналған эксикатор.

5.7 105°С тен – 110°С дейін және 200°С ден 250°С дейінгі температурасын ұстауға арналған кептіргіш шкаф.

5.8 6.2.8 талаптарына сәйкес үлгілерді салқындатуға арналған ванна.

5.9 1°С дейінгі бөлу бағасы бар термометр.

6 Сынамаларды сұрыптау және оларды дайындау (А қосымшасы)

6.1 Сынамаларды сұрыптау

Сынамалар [2], [3] сәйкес сұрыпталуы тиіс.

Сынамаларды қол тәсілімен сұрыптау үшін боросиликат шыннан жасалған таза бөтелкесін пайдалануы қажет. Автоматты әдісті пайдаланған кезде судың болуын анықтау үшін бөлек сынаманы теріп алынады немесе 6.2.4-те келтірілген нұсқауларын басшылыққа алу керек.

6.2 Сынамаларды дайындау

6.2.1 Егер сынама, көзбен тексеру жүргізуге жасатқызбайтын ыдыста болса, мысалы, ыдыс мөлдір емес және оны басқа ыдысқа құюға болмайтын болса, онда үлгі сұрыптарына, оны таза емес және мөлдір емес ретінде қабылдап, 6.2.4-те сипатталған сияқты қарауы қажет.

6.2.2 Талдау алдында үлгіні 30 сек бойы қолмен қатты шайқау керек, содан кейін көбіктерді жоғалғаннан кейін үлгіге көзбен тексеру жүргізуі қажет. Жақсы жарық түсірілген жерде үлгінің лайланулығы мен мөлдірлігін тексеру керек, содан соң құйындық қозғалыс құрылады және жасалған құйғы түбін және су тамшылары мен қатты бөлшектер болған ыдыстың түбін тексеру керек. Сосын көзбен мөлдірлігі жазылады: таза және мөлдірлігі немесе таза емес және мөлдір еместігі жазылады. Құйындық қозғалыс кезінде су тамшылары немесе қатты бөлшектерінің болғаны байқалғандығы жазылады.

6.2.3 Егер үлгіні сұрыптау таза, мөлдір және су тамшылары мен қатты бөлшектер сынақ 8 тарауға сәйкес жүргізіледі.

6.2.4 Егер үлгі таза емес, мөлдір емес болса, егер құйындық қозғалыс кезінде су тамшылары мен қатты бөлшектер байқалса 5.2.5 – 5.2.8 сәйкес әрекет етеді.

Ескерту – Осы әдістің дәлдігі таза емес және мөлдір емес үлгілерге арналған гомогендеу сатысының нәтижелілігінен тәуелді, бұл кезеңді дәлелденеді. А қосымшасынан қараңыз.

6.2.5 4.4.1 сәйкес натрий диоктилсульфосукцинат ерітіндісін қосу үшін және А қосымшасында көрсетілген процедураға сәйкес 5.3-ке сәйкес 10 мл таза, құрғақ шприц пайдаланылады.

Ескерту – Үлгідегі судың болуын түзетуі натрий диоктилсульфосукцинат ерітіндінің су болуына қажет етілмейді, өйткені соңғысын есепке қабылдамауға болады.

6.2.6 Үлгі температурасы Цельсия градустарында араластыру алдында тікелей жазылады.

6.2.7 Біртектілікті қамтамасыз ету үшін үлгі талдау бастар алдында тікелей алғашқы ыдыста араластырылады. Араластыру уақыты, араластыру күші және қоспа жағдайына қатысты ыдыстың түбі А.3 келтірілген процедураға сәйкес сыналатын мұнай өнімдері үшін лайықты болуы тиіс. Мұнай өнімінің көлемі және ондағы судың болуы А.3-те белгіленген ең үлкен мәндерінен аспауы тиіс.

6.2.8 Араластыру аяқталғаннан кейін үлгі температурасы тікелей Цельсия градустарында жазылады. Осы температура мен 5.2.6 сәйкес температура арасындағы айырмашылығы 2°С аспауы тиіс, кері жағдайда жеңіл фракция немесе су төгілуі мүмкін. Егер осы критериларын қанағаттандыру мүмкіндігі болмаса, үлгіні 6.2.6 сәйкес процедураны орындау алдында 5.8 сәйкес ваннада салқындату қажет.

7 Аспапты дайындау

7.1 Титрлеу аспапты пайдалануға дайындаған кезде пайдалану жөніндегі инструкциялық нұсқауды басшылыққа алу керек.

7.2 Аспапты кептіру, шприцтерді, үлгілерді гомогендеу және қабылдауға Карл Фишер реагенттері бар осы еріткіштің салдарынан ацетон және басқа да кетондарды пайдалану рұқсат етілмейді.

7.3 Барлық тігістерді және титрлеу элементтері бар қосылыстарды атмосфералық ылғал түсуін болдырмау үшін тығыздау қажет.

7.4 Карл Фишердің (4.3.1.3) бір реттік ерітіндісін пайдаланған кезінде оны құрғақ шприцті (5.3) пайдаланып, титрлеу камерасына қосады.

7.5 Бөлек электролиздік ерітінділерді пайдаланған кезде, анолит (4.3.1.1) аспапқа ұсынылатын инструкция деңгейіне дейін титрлеу элементінің сыртқы камерасына қосылады. Католит (4.3.1.2) анолит деңгейінен 2-3 мм-ге төмен деңгейіне дейін титрлеу элементінің ішкі камерасына қосылады.

7.6 Титрлеу және қоспа қосылады. Титрлеу камерада қалдық ылғалдың титрленуі төменде келтірілген ескертуді ескере отырып, аспапты пайдалану бойынша инструкциясына сәйкес фондық ағын (немесе титрлеудің фондық жылдамдығы) тұрақты және ең үлкен мәніне қарағанда кем болмайынша осы фазада ұсталуы тиіс және титрлеу соңғы нүктесіне жетуіне дейін жүргізіледі.

Ескерту – Үлкен фондық ағын уақыт ұзақтылық кезеңі ішінде титрлеу камерасының ішкі қабырғаларындағы ылғал болуымен кесімделген болуы мүмкін. Камераның жеңіл айналуы ішкі бөлігін электролитпен жууға көмектеседі. Атмосфералық ылғал элементке түспеу керек, сол үшін барлық қосылғыш деталдар тексеріледі. Тұрақтандыру үшін, яғни төменгі фондық ағынға қайту үшін титрлеуді көп уақытқа қосып тұруы ұсынылады.

7.7 Егер ыдыс мұнай өнімімен ластанса, анодты және катодты камералар ксилолмен (4.2) мұқият тазаланады. Аспапты тазалау немесе кептіру үшін ацетон немесе басқа кетондар пайдаланылмайды.

8 Аспаптың бақылау сынақтары

Титрленген су саны Кулондардағы тұтыну электрлік санының тік функциясы болып табылады. Алайда реагент жұмысшы сипаттамасы пайдалану процесінде нашарлайды және оларды 10 мл судың дәл бүрку жолмен тұрақты бақылау керек. арқылы іске асырылады. Бақылаудың ұсынылған интервалдар: жаңа реагенттері бар жұмыс басталу моментінен әр 10 сыналатын сұрыптама бөліктерінің бүркемеден кейін.

Карл Фишер анолит және католит немесе бір реттік ерітіндісі төмендегі тармақтардың кем дегенде біреуі белгіленіп қалған сайын ауыстырылады:

а) 10 мл судың бүрку нәтижесі 10 000 мг ± 200мг артады;

б) үнемі биік немесе тұрақты емес фондық ағын;

в) сыртқы камерада фазаларының бөліну болады немесе электродтарда мұнай өнімдерінен жасалған жабын пайда болады;

г) титрлеу элементінде жалпы мұнай өнімінің болуы анолит көлемінің үштен бірі артқанда;

д) титрлеу электролитті ауыстыруды ұсына отырып, қателік туралы хабар береді. (пайдалану жөніндегі инструкциясын қараңыз).

9 Сынақты жүргізу

Үлгіні (5.2) дайындағаннан кейін таза және құрғақ шприцпен (5.3) алдын ала сынақ үшін дайындаған мұнай өнімімен 2-3 рет тазарту керек. Содан кейін шприцке зертханалық үлгінің 1-2 мл сыналатын порциясын алып, инені қағаз мұқаба матамен тазалау және шприц ішіндегісін 0,1 мг дәлдікпен таразыда өлшеу керек. Иненің ұшын мембрана арқылы сұйық беті астындағы кіру саңылауына қойып, барлық сыналатын порциясын қағып, титрлеуді бастау керек. Шприцты шығарып, инені таза матамен сүртіп, шприцті 0,1 мг дәлдікпен қайтадан өлшеу керек.

Титрлеу соңғы нүктесіне жеткеннен кейін титрленген су саны бойынша көрсеткішті алып тастау керек. (5.1).

10 Нәтижелерді өңдеу

Судың салмақты үлесі (1) формула бойынша пайыздарда есептеледі:

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

мұндағы

m_1 – талданатын сұрып салмағы, грамда (г);

m_2 – құрал көрсеткіші бойынша судың салмағы, миллиграмда (мг).

10.2 Судың көлемдік үлесі (2) формула бойынша пайыздарда есептеледі:

$$\varphi = \frac{w \times \rho}{1\ 000} \qquad (2)$$

мұндағы

w - пайызда көрсетілген судың салмақтық үлесі,

ρ - 15°С температурадағы талданатын сұрып тығыздығы, кг/м^3

11 Нәтижелерді ұсыну

Талданатын сұрыпта судың салмақтық үлесі 0,001% дейін дәлдікпен жазылады.

12 Дәлдік

12.1 Жинақтылық, r

Сынама әдісін бір аспапта, бірдей шарттарда, сәйкес сыналатын материалда жай және дұрыс орындаған кезде бір оператормен алынған екі анықтама нәтижелерінің арасындағы айырмашылықтары тек жиырма жағдайдың біреуінде ғана мынадай мәні артуы мүмкін.

$$r = 0{,}01874X^{0,5} \qquad (3)$$

мұндағы

X – эксперименталды мәндерін салыстыратын ортақ мәні

12.2 Ұдайы өндіру, R

Сынама әдісін әр түрлі зертханаларда жұмыс істейтін әр түрлі операторлармен алынған сәйкес сыналатын материалда жай және дұрыс орындаған кезде, сынақтың екі бірлік және тәуелсіз нәтижелерінің арасындағы айырмашылықтары тек жиырма жағдайдың біреуінде ғана мынадай мәні артуы мүмкін.

$$R = 0{,}06877X^{0,5} \qquad (4)$$

мұндағы

X – сынақ нәтижелерін салыстыратын ортақ мәні.

13 Сынақ туралы есеп

Сынақ туралы есепте мынадай мәліметтер болуы тиіс:

а) осы стандартқа сілтеме;

б) сыналатын мұнай өнімінің типі және толық таңбалануы;

в) мұнай өнімінің сыналатын үлгісінің түрлері:

- тазалық және мөлдірлік деңгейі;
- құйындық қозғалыс кезінде су тамшылары және қатты бөлшектерінің болуы;

г) пайдаланылған эмульгатор типі, концентрациясы және саны;

д) қоспа типі, араластыру уақыты мен жылдамдығы, үлгіге арналған ыдыстың түбіне қатысты қоспаның шамалау жағдайы;

е) сынаманың араластырғанға дейінгі және араластырғаннан кейінгі температурасы.

ж) сынақ нәтижесі (10 қараңыз);

и) белгіленген процедураның кезкелген ауытқулары (тараптар келісім бойынша);

к) сынақ жүргізілетін күні.

А қосымшасы
(міндетті)

Үлгілермен айналысу

А.1 Жалпы ережелер

А.1.1 Таңдап алынған өніммен қарым қатынас жөнінде әзірленген әдістемелер сыналатын өнімдер сипаттамаларының сақталуын қамтамасыз ету мақсатты басшылыққа алады.

А.1.2 Зертханалық талдауларының әртүрлі процедуралары үшін үлгілерді қолданудың әр түрлі әдістері бар. Сондықтан үлгілерді сұрыптауды өндіретін қызметшілерді үлгілерді қолдану жөніндегі қажетті инструкцияларымен сәйкес сынақ әдістерінің қамтамасыз етілуін талдау жасау керек. Егер қолданылатын аналитикалық процедураларда бір біріне қайшы болатын талаптар бар болса, онда әр процедуралар үшін бөлек үлгі таңдалынады.

А.1.3 Мынадай заттарды қолдану кезде ерекше назар аудару:

а) булану қабілетті құрамында ұшпа заттары бар сұйықтық;

б) бөлінуге бейім құрамында су бар сұйықтық;

в) сәйкес температураны ұстауын қажет ететін құрамында парафин бар сұйықтық.

А.1.4 Аралас үлгілерді сұрыптауға ұшпа сұйықтықтарының жеңіл фракциясын сұрыптаған кезде жоғалтуды болдырмауға және өзіндік ерекшелігі бар су мөлшерін және тұнба болуының сақталуына ерекше назар аудару талап етіледі

А.1.5 Сұрыптаған кезде таңдап алынған үлгілердің бір ыдыстан бір ыдысқа құйылуы рұқсат етілмейді. Назарға құрамында ұшпа фракция және байланыспаған су бар үлгілерді сұрыптаған кезде назар аудару керек. Ұшпа сұйықтықтарының үлгілерін салқындату қажет.

А.1.6 Қолмен сұрыптаған кезде жеңіл және орташа дистилляттарды боросиликат шынынан жасалған тұнық ыдыстарын пайдалану қажет.

А.2 Үлгілерді гомогендеу

А.2.1 Кіріспе

Құйындық қозғалыс кезде таза және мөлдір үлгілерде су тамшылары немесе қатты бөлшектер байқалмаса, онда араластыру қажет етілмейді.

Кері жағдайда үлгілер гомогендеуге ұшырайды. Гомогендеу сынаққа арналған үлгілер сыйымдылығынан тасымалдауға арналған үлкен емес контейнерге немесе сынаққа арналған құралға құйылады. Араластыру сапасын тексеру процедурасы А.3-те келтірілген. Қатты тұтқыр мұнай өнімдері үшін араластырар алдында эмульгатор ерітіндісін қосуы қажет. Араластыруды механикалық тәсілмен жүргізу керек.

А.2.2 Жылжытатын ауасыз алмалы-салмалы қоспаның көмегімен гомогендеу

Үлгі бар ыдысқа лайықты эмульгатор ерітіндісі порциясын қосылады және (5.2) білік басы мен ыдыс түбінің арасында қашықтығы А.3-те анықталғандай болатындай етіп, осылай араластырғыш (5.2) қойылады. Үлгі А.3-те сипатталған араластырудың уақыты бойынша жылдамдықпен араластырылады.

Құрамында жеңіл фракциялар бар үлгілермен жұмыс кездегі араластырғышпен жұмыс 2°С-тан кем емес температурада ыдыс тығынында нығыздау арқылы жүргізіледі. Осы режимдегі жұмыс үшін салқындататын ваннаны пайдалануға болады.

Қоспа білікгін араластырғаннан кейін еріткішпен мұқият тазарту және кептіру керек. Әр үлгі сынағын таза және құрғақ араластырғышпен жүргізілу керек.

А.2.3 Ауасыз айналмалы араластырғыш жүйенің көмегімен гомогендеу

Үлгі бар стационарлық белгіленген немесе жылжымалы контейнерге лайықты эмульгатор ерітіндісінің порциясы қосылады. Үлгінің айналымы арнайы сорғы немесе

қимылсыз араластырғыштың көмегімен қамтамасыз етіледі. Араластырғыш диаметрі үлкен емес құбырдың сыртына орналастырылады. Айналым үшін арнайы конструкция және күштілігі бар сорғы пайдаланылады, оның пайдаланылуы инструкция бойынша қатаң жүргізіледі.

Айналу ағынының жылдамдығы, араластыру уақыты және сорып алатын және шығару каналдарының орналасуы А.3-те анықталған көрсеткіштеріне сәйкесуі тиіс. Қажет етілетін үлгі саны айналу сызығындағы ысырма арқылы үлгіні мұқият араластырғаннан кейін сорғы жұмысы уақытында таңдалынады. Сосын кейін контейнер босатылады және сорғы көмегімен барлық жүйе көмірсутек іздері толық жойылғанша еріткішпен мұқият тазартылады. Тазалағыш еріткіштің барлық іздерін толық жою үшін жүйе құрғақ сығылған ауаны өткізу арқылы немесе азотпен кептіріледі.

А.3 Араластыру шарттарын тексеру

А.3.1 Үлгінің араластыру әдісі және араластыру үшін қажет уақыт таңдалады.

А.3.2 Үлгілер үшін алдын-ала өлшенген ыдысқа (ыдыстың 80% сыйымдылығына дейін) құйындық қозғалыс кезінде байқалмайтын су тамшылары мен қатты бөлшектерден таза, мөлдір және бос болуға тиісті мұнай өнімінің сыналатын үлгісінің жартысы құйылады. Судың таза салмақтық үлесі 9 - бөлімде келтірілген процедураға сәйкес анықталады.

Ескерту – Осы үлгіні судың салмақтық үлесін анықтар алдында араластыру қажеттілігі жоқ..

А.3.3 Үлгілерге арналған ыдыстарда үлгі салмағын анықтау үшін 0,1 г дейінгі дәлдікпен таразыда қайтадан өлшенеді. Үлгі температурасы 1°С дейінгі дәлдікпен өлшенеді. Судың салмақтық үлесін 0,100% (салмағы бойынша) дейін жеткізу үшін судың жеткілікті мөлшері қосылады. Су салмағы 0,1 мг дейінгі дәлдікпен жазылады.

А.3.4 10 мл шприцін пайдаланып, лайықты эмульгатор ерітіндісінің порциясы қосылады. Егер бензин, керосин немесе газойль талданса, 100 мл үлгіге ксилолдағы (4.4.1) натрий диоктилсульфосукцинаттың 1 мл ерітіндісі қосылады. Алайда, егер нафта тексерілсе, 100 мл үлгіге ксилолдағы натрий диоктилсульфосукцинаттың 2 мл ерітіндісінің қосылуы үнемі қажет етіледі.

А.3.5 Үлгі араластырылады. Жоғары жылжитын араластырғыш үшін араластыру жылдамдығы мен уақыты және білік басы мен ыдыс түбінің арасындағы жуықтау қашықтығын жазып қою керек. Лайықты мәндер мыналар болып табылады: минутына 15000 айналым, 60 сек және 20 мм сәйкесінше. Айналмалы сорғысы бар араластырғыш үшін айналу уақыты пен жылдамдығын және сорып алатын және шығару арнасының орналасуы шамамен жазылады. Үнемі лайықты мәндер мыналар болып табылады: ұзақтығы 15 минут ағынның жылдамдығы құрамындағы барлығын айналдырады, кем дегенде, сорып алатын арна минутына 1 рет ыдыстың түбіне барынша жақын орналасады.

А.3.6 Араластырғаннан кейін үлгінің екі порциясы таңдалады және сынақ 8 бөлімде көрсетілген процедураға сәйкес жүргізіледі. Екінші порциясы титрлеу элементіне енгізілгенде араластырғаннан кейінгі уақыт тұрақтылықтың тексерілген ең үлкен кезеңін анықтайды.

Егер судың болуын анықтайтын және болуға тиісті (қосылған су мен дайындап қоятын су) судың жалпы мөлшерінің арасында жақсы сәйкес келушілігі бар әдістің қайталанғыштық шектерінде араластыру шарттары тиісті түрде жазылады.

Егер нәтижелер әдістің қайталанғыштық шектерінде жақсы сәйкес келушілігі бермесе, онда олар алынып тасталынады. Осы процедура басына бару және араластыру қатаң шарттарын пайдалану керек.

Б қосымшасы
(анықтамалық)

Үлгі өлшемін көлемді анықтауымен сынаманың балама әдісі

Б.1 Кіріспе

Берілген сынаманың балама әдісі осы стандартта сипатталғандай мұнай өнімдерінде судың болуын анықтау үшін пайдаланады, титрлеу ыдыста енгізілген мұнай өнімі үлгісінің сыналатын бөліктерінен басқа көлемді өлшеуге пайдаланылады.

Б.2 Аппаратура

Б.2.1 Шын, көлемі 1 мл немесе 2 мл, 0,01 мл (10 мл) дейінгі дәлдікпен, белгілі ұзындықпен инесі бар, кіріс саңылауын жарғақ арқылы енгізген кезде сұйықтық бетінің төменгі деңгейіне дейін иненің ұшына жетуін қамтамасыз ететін шприцтер. Пайдаланатын инелердің саңылау диаметрі үлкен емес, бірақ қарсы қысымнан немесе үлгіні сұрыптау кездегі бітелуден пайда болатын проблемаларды болдырмау үшін жеткілікті болуы тиіс.

Ескерту - 0,5мм - 0,8 мм ине - ең лайықты саңылау диаметрі

Б.3 Процедура

Б.3.1 Сынақ жүргізу процедурасы, үлгінің сыналатын бөлігі салмағы бойынша емес, көлемі бойынша өлшенетіндерден басқасы осы стандартта сипатталған талаптарға сәйкесуі тиіс және Б.3.4 тармақта келтірілген сақтандырғыштың қосымша шараларын қабылдауы қажет.

Б.3.2 Мұндай ацетон және басқа да кетондар және Карл Фишер реагенттері бар реакцияға түседі, оларды аспапты, шприцтерді, гомогендегіштерді (араластырғыштар) және үлгілерді сақтауға арналған сыйымдылықтарды жуу және кептіру үшін қолдануға рұқсат етілмейді.

Б.3.3 6.2 сәйкес үлгі дайындалады.

Б.3.4 Таза және құрғақ шприц сынаққа арнап дайындалған мұнай өнімдерімен 2-3 рет алдын ала жуылады. Шприцке үлгінің жұмысшы бөлігі құйылады, ине қағаз сүзгімен тазартады және таңдап алынған үлгі газдық көбіктердің болғанында тексеріледі (егер үлгіде ауа көбігі байқалса, онда үлгі процедурасы қайталанады) содан кейін шприц көлемі 0,01 мл дейінгі дәлдікпен өлшенеді.

Б.3.5 Шприц инесі сұйықтық бет астындағы кіріс саңылауының жарғағы арқылы кіргізіледі, барлық сыналатын порция қағылады, титрлеу басталады. Титрлеу соңғы нүктесіне жеткен соң, титрленген судың көрсеткіші жазылады.

Б.4 Нәтижелерді өңдеу

Судың көлемдік үлесі (Б.1) формула бойынша пайызда есептелінеді, φ:

$$\varphi = \frac{100V_2}{V_1 \times 10^6} = \frac{V_2}{V_1 \times 10^4} \qquad (Б.1)$$

мұндағы

V_1 – үлгінің сыналатын бөлігінің көлемі, мл-де;

V_2 - титрленген судың көлемі, нанолитрде (нл), (егер 1 нл су 1 мкг тартады десек, титротормен көрсетілген су салмағының эквивалентіне).

Б.5 Нәтижелерді көрсету

Талданатын үлгідегі судың көлемдік үлесі 0,001% дейінгі дәлдікпен жазылады.

Б.6 Сынақ туралы есеп

Әдістің белгілеуінде “Б қосымшасы” қосымша көрсетіледі және есеп 13 - бөлімге сәйкес құрылады.

В қосымшасы
(анықтамалық)

Библиография

[1] ISO 3696:1987, Аналитикалық зертханада пайдалануға арналған су. Техникалық талаптар және сынақ әдістер.

[2] ISO 3170:1988, Мұнай сұйықтықтары. Үлгілерді қолмен сұрыптау.

[3] ISO 3171:1988, Мұнай сұйықтықтары. Құбыржолдардан жасалған үлгілерді автоматты сұрыптау.

ӘОЖ **МСЖ 75.080**

Түйінді сөздер: цеолитті түйіршіктер, ксилол, натрий диоктилсульфосукцинат, үлгіні сұрыптау, үлгіні дайындау, аспапты дайындау, есептеу.



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Нефтепродукты

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ

Метод кулонометрического титрования по Карлу Фишеру

СТ РК ИСО 12937-2004
(ИСО 12937:2000, IDT)

Издание официальное

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

Астана

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН АО «Казахский институт нефти и газа»

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Комитета по стандартизации, метрологии и сертификации Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан от 10 декабря 2004 года №419

3 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ **2009 год**
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ **5 лет**

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 12937:2000 «Нефтепродукты. Определение содержания воды. Метод кулонометрического титрования по Карлу Фишеру»

5 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	Сущность метода	2
4	Реактивы	2
5	Аппаратура	3
6	Отбор проб и их приготовление	3
7	Подготовка аппарата	4
8	Контрольные испытания аппарата	5
9	Проведение испытания	5
10	Обработка результатов	5
11	Представление результатов	6
12	Точность	6
13	Отчет об испытании	6
Приложение А Обращение с образцами		7
Приложение Б Альтернативный метод испытания с объемным определением размера образца		9
Приложение В Библиография		10

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Нефтепродукты
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ
Метод кулонометрического титрования по Карлу Фишеру

Дата введения 2006.01.01

1 Область применения

Настоящий стандарт предусматривает метод прямого определения содержания воды в нефтепродуктах с температурой кипения ниже 390°С методом кулонометрического титрования Карла Фишера. Он охватывает нефтепродукты с процентным содержанием воды от 0,003% (по массе) до 0,100% (по массе).

Настоящий стандарт может применяться для базовых смазочных масел. Однако точность для этих продуктов не установлена. Точность, приведенная в разделе 12, основана на данных, полученных с использованием сдвоенной кюветы.

Настоящий стандарт не распространяется на нефтепродукты, содержащие кетоны и тяжелые нефтяные остатки.

Примечания

1 Ряд веществ и классы соединений, для которых характерны конденсация или окислительно-восстановительные реакции, препятствуют определению содержания воды в нефтепродуктах методом титрования Карла Фишера. Из таких веществ в нефтепродуктах часто встречаются сероводород и меркаптановая сера. При их содержании менее 0,003 % (по массе) в пересчете на серу, погрешности, вносимые этими соединениями в результаты измерений, незначительны при определении содержания воды в диапазоне от 0,003 % (по массе) до 0,100 % (по массе). Другие органические сернистые соединения, обычно присутствующие в виде сульфидов, дисульфидов и тиофенов, не мешают определению содержания воды;

2 Альтернативная процедура прямого определения содержания воды в диапазоне от 0,003% (по объему) до 0,100% (по объему) в нефтепродуктах, приведена в приложении Б. Ограничения, по использованию такого альтернативного измерения объема, перечислены в приложении Б;

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

Предостережение: Настоящий стандарт не рассматривает процедур по соблюдению правил безопасности, необходимых в процессе работы. Ответственность за установление процедур или методик по технике безопасности и охране труда, связанных с применением настоящего стандарта, несет пользователь.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использована ссылка на следующие стандарты:
ГОСТ 2517-85 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб
ГОСТ 14870-77 Продукты химические. Методы определения воды

Издание официальное

3 Сущность метода

Испытываемый образец проверяется визуально в соответствии с 6.2.1. Если он прозрачный, чистый, и без водных капель и твердых частиц при вихревом движении, взвешенная порция вливается в титровальный сосуд кулонометрического аппарата Карла Фишера, где кулонометрическим способом на аноде образуется йод для реакции Карла Фишера. После титрования всей воды, избыточный йод обнаруживается с помощью электрометрического детектора конечной точки и титрование завершается. На основе стехиометрии реакции, один моль йода вступает в реакцию с одним молем воды и таким образом, количество воды пропорционально полному интегрированному току в соответствии с законом Фарадея.

Если образец не прозрачный, или если при вихревом движении наблюдаются водные капли или твердые частицы, перед тем как гомогенизировать с помощью смесителя, необходимо добавить порцию раствора диоктилсульфосукцината натрия. После чего, взвешенная порция обрабатывается, как описано выше.

4 Реактивы

4.1 Цеолиты (молекулярные сита), тип 4А

4.1.1 Цеолитовые гранулы, высушенные в сушильном шкафу при температуре 200-250 °С в течение 4 часов и охлажденные в эксикаторе.

4.2 Ксилол, чистый для анализа (ч.д.а)

4.2.1 Для обезвоживания ксилола необходимо в емкость поместить 2 $дм^3$ ксилола и 100 г активизированного цеолита (4.1) и оставить на ночь.

4.3 Реактив Карла Фишера

4.3.1 Для анализа используется имеющийся в продаже реактив Карла Фишера, который удовлетворяет требованиям, приведенным в разделе 8 или приготовленный по ГОСТ 14870.

4.3.1.1 Анодный электролитный раствор (анолит)

Смешивается 6 частей (по объему) анодного раствора Карла Фишера с 4 частями (по объему) обезвоженного ксилола (4.2).

Примечание - Можно использовать и другие пропорции анодного раствора Карла Фишера, при условии, если они отвечают эксплуатационным критериям, указанным в разделе 8.

4.3.1.2 Катодный электролитный раствор (католит) по 4.3.1

Примечание - Аналит (католит) использовать только свежеприготовленными перед калибровкой аппарата и для выполнения анализа.

4.3.1.3 Одинарный раствор Карла Фишера, для использования вместо двух электролитных растворов (4.3.1.1 и 4.3.1.2) в элементах с диафрагмой или без нее.

4.4 Диоктилсульфосукцинат натрия, чистый для анализа (ч.д.а)

4.4.1 Раствор диоктилсульфосукцината натрия

Растворяется 10 г диоктилсульфосукцината натрия (высушенного в сушильном шкафу при температуре 105-110°С в течение 4 ч) в растворе ксилола, подготовленного по 4.2 и доводят до метки в мерной колбе на 100 мл. Массовая доля воды в этом растворе не должна превышать 0,010 % (по массе) при проверке процедурой, приведенной в разделе 9.

Примечания -

1 Диоктилсульфосукцинат натрия также выпускается под следующими наименованиями: диоктиловый сложный эфир натриевой сульфоянтарной кислоты и диоктилсульфосукцинатная натриевая соль;

2 Возможно использование других анионогенных поверхностно-активные веществ вместо диоктилсульфосукцината натрия, отвечающих требованиям обязательного приложения А.

4.5 Вода, соответствующая сорту 3 согласно [1].

5 Аппаратура

5.1 Автоматический кулонометрический титратор Карла Фишера, отвечающий требованиям, приведенным в разделе 8.

5.2 Безвоздушный смеситель, отвечающий требованиям гомогенизации, приведенным в А3.

Примечание – Вставные смесители и смесители с циркуляционным насосом, например, смесители, используемые с сосудами автоматического отбора проб, приемлемы, при условии, если они соответствуют принципам, описанным в приложении А.

5.3 Шприцы стеклянные, с иглами соответствующей длины, обеспечивающими доведение кончика иглы до уровня, ниже поверхности анолита, при вводе через мембрану впускного канала. Диаметры отверстий используемых игл должны быть небольшими, но достаточными, чтобы избежать проблем, возникающих из-за противодавления или закупоривания при отборе проб.

Примечания

1 Наиболее подходящий диаметр отверстия иглы от 0,5 мм до 0,8 мм;

2 Рекомендуемые размеры шприцев:

а) 10 мл с зафиксированной иглой для периодического добавления воды, чтобы проверить рабочие характеристики титратора;

б) 1 мл или 2 мл для отбора проб нефтепродукта;

в) 10 мл для добавления раствора диоктилсульфосукцината натрия в образцы нефтепродуктов, если они непрозрачны или содержат свободную воду или твердые частицы.

5.4 Весы с точностью до ± 0,1 мг.

5.5 Мерная колба вместимостью 100 мл.

5.6 Эксикатор, для хранения активированного цеолита и высушенного диоктилсульфосукцината натрия.

5.7 Сушильный шкаф, для поддержания температуры от 105 до 110°С и от 200 до 250°С.

5.8 Ванна для охлаждения образца в соответствии с требованиями 6.2.8.

5.9 Термометр с ценой деления до 1°С.

6 Отбор проб и их приготовление

6.1 Отбор проб

Пробы должны отбираться в соответствии с ГОСТ 2517 или [2], [3].

Для отбора проб ручным способом, необходимо использовать чистую бутыль из боросиликатного стекла. При использовании автоматического метода, набирается отдельная проба для определения содержания воды, или следуют указаниям, приведенным в 6.2.4.

6.2 Приготовление пробы

6.2.1 Если проба находится в сосуде, который не позволяет проводить визуальную проверку, например, сосуд непрозрачный и его нельзя перелить в другой сосуд, то с образцом пробы необходимо обращаться как описано в 6.2.4, принимая его как нечистый и непрозрачный.

6.2.2 Непосредственно перед анализом, пробу необходимо энергично встряхивать вручную в течение 30 сек, после исчезновения пузырьков провести визуальную проверку пробы. В хорошо освещенном месте проверить мутность и прозрачность пробы, после чего создается вихревое движение и проверяется дно образованной воронки и дно сосуда на присутствие водных капель и твердых частиц. Затем записывается визуальная прозрачность: чистый и прозрачный или нечистый и непрозрачный. Записывается, были ли замечены при вихревом движении водные капли или твердые частицы.

6.2.3 Если образец пробы чистый, прозрачный и без водных капель и твердых частиц, проводится испытание в соответствии с разделом 9.

6.2.4 Если образец нечистый, непрозрачный и если при вихревом движении были замечены водные капли и твердые частицы, действовать в соответствии с 6.2.5 – 6.2.8.

Примечание – Точность данного метода для нечистых и непрозрачных образцов зависит от эффективности стадии гомогенизации, это доказывается периодически, см. приложение А.

6.2.5 Для добавления раствора диоктилсульфосукцината натрия согласно 4.4.1 и в соответствии с процедурой, указанной в приложении А используется чистый, сухой 10 мл шприц согласно 5.3.

Примечание – Поправка содержания воды образца на содержание воды раствора диоктилсульфосукцината натрия не требуется, так как последнее можно не принимать в расчет.

6.2.6 Температура образца в градусах Цельсия записывается непосредственно перед смешиванием.

6.2.7 Для обеспечения однородности, образец перемешивается непосредственно перед началом анализа в первоначальном сосуде. Время перемешивания, интенсивность (скорость) перемешивания и положение смесителя относительно дна сосуда, должны быть подходящими для исследуемого нефтепродукта, согласно процедуре, приведенной в А.3. Объем нефтепродукта и содержание воды в нем, не должны превышать максимальных значений, установленных в (А.3).

6.2.8 После перемешивания записывается температура образца в градусах Цельсия. Разница между этой температурой и температурой, измеренной в соответствии с 6.2.6, не должна превышать 2°С, в противном случае можно потерять легкие фракции или воду. Если невозможно удовлетворить этим критериям, образец необходимо охладить в ванне согласно 5.8, перед тем как выполнить процедуру по 6.2.6.

7 Подготовка аппарата

7.1 При подготовке к эксплуатации титровального аппарата необходимо следовать указаниям инструкции по эксплуатации.

7.2 Не разрешается использовать ацетон и другие кетоны для осушения аппарата, шприцев, гомогенизаторов и приемников образца, вследствие взаимодействия данных растворителей с реагентами Карла Фишера.

7.3 Все швы и соединения с титровальным элементом необходимо уплотнить, для предотвращения попадания атмосферной влаги.

7.4 При использовании одинарного раствора Карла Фишера (4.3.1.3), его добавляют в камеру титрования, используя сухой шприц (5.3).

7.5 При использовании отдельных электролитных растворов, анолит (4.3.1.1) добавляют в наружную камеру титровального элемента до уровня, рекомендуемого инструкцией к аппарату. Католит (4.3.1.2) добавляют во внутреннюю камеру титровального элемента до уровня на 2-3 мм ниже уровня анолита.

7.6 Включается титратор и смеситель. Титрование остаточной влаги в титровальной камере проводится до достижения точки конца титрования и поддерживается в этой фазе до тех пор, пока фоновый поток (или фоновая скорость титрования) не станет постоянным и меньшим, чем максимальное значение, в соответствии с инструкцией по эксплуатации аппарата, с учетом приведенного ниже примечания.

Примечание – Высокий фоновый поток в течение продолжительного периода времени может быть обусловлен присутствием влаги на внутренних стенках титровальной камеры. Легкое вращение камеры поможет промыть внутреннюю часть электролитом. Атмосферная влага не должна попадать в элемент, для чего проверяются все соединительные детали. Для стабилизации, т.е. для возврата к низкому фоновому потоку рекомендуется, чтобы титратор был постоянно включен.

7.7 При загрязнении сосуда нефтепродуктом, анодная и катодная камеры тщательно очищаются ксилолом (4.2). При блокировании, фритты также тщательно очищают ксилолом (4.2). Не использовать для очистки или осушки аппарата ацетон или другие кетоны.

8 Контрольные испытания аппарата

Количество титрованной воды является прямой функцией количества потребляемого электричества в Кулонах. Тем не менее, рабочие характеристики реагента ухудшаются в процессе использования, и их следует регулярно контролировать путем точного впрыскивания 10 мл воды (4.5). Предлагаемые интервалы контроля: от момента начала работы со свежими реагентами – после каждых 10 впрыскиваний исследуемых частей проб.

Заменяют анолит и католит или одинарный раствор Карла Фишера каждый раз, когда фиксируется хотя бы один из следующих пунктов:

а) результат впрыскивания 10 мл воды превышает 10000 мг ± 200 мг;

б) постоянно высокий или нестабильный фоновый поток;

в) происходит разделение фаз в наружной камере, или на электродах образуется покрытие из нефтепродуктов;

г) общее содержание нефтепродукта в титровальном элементе превышает треть объема анолита;

д) титратор выдает сообщения об ошибке, предлагая заменить электролиты (см. инструкцию по эксплуатации).

9 Проведение испытания

Сразу же после подготовки образца (6.2) чистым и сухим шприцем (5.3) предварительно промыть 2-3 раза нефтепродуктом, подготовленным для испытаний. Затем в шприц набрать 1-2 мл испытуемой порции лабораторного образца, очистить иглу бумажной салфеткой и взвесить шприц с содержимым на весах с точностью 0,1 мг. Вставить кончик иглы сквозь мембрану входного отверстия под поверхность жидкости, встряхнуть всю испытуемую порцию и начинать титрование. Извлечь шприц, вытереть иглу чистой салфеткой и повторно взвесить шприц с точностью 0,1 мг.

После достижения точки конца титрования снять показания по количеству оттитрованной воды (5.1).

10 Обработка результатов

10.1 Массовая доля воды в процентах рассчитывается по формуле (1):

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

где m_1 - масса анализируемой пробы, в граммах (г);

m_2 - масса воды по показанию прибора, в миллиграммах (мг).

10.2 Объемная доля воды в процентах рассчитывается по формуле (2):

$$\varphi = \frac{w \times \rho}{1000}, \qquad (2)$$

где w - массовая доля воды, выраженная в процентах;

ρ - плотность анализируемой пробы при 15°С, кг/м^3

11 Представление результатов

Массовую долю воды в анализируемой пробе записывают с точностью до 0,001 %.

12 Точность

12.1 Сходимость, r

Расхождения между двумя результатами определения, полученными одним оператором, на одной аппаратуре, при одинаковых условиях, на идентичном исследуемом материале при обычном и правильном выполнении метода испытания, может превышать следующее значение только в одном случае из двадцати:

$$r = 0{,}01874X^{0{,}5}, \quad (3)$$

где X - среднее значение сравниваемых экспериментальных значений.

12.2 Воспроизводимость, R

Расхождения между двумя единичными и независимыми результатами испытания, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях, на идентичном исследуемом материале, при обычном и правильном исполнении метода испытания, может превышать следующее значение только в одном случае из двадцати:

$$R = 0{,}06877X^{0{,}5}, \quad (4)$$

где X - среднее значение сравниваемых результатов испытаний.

13 Отчет об испытании

Отчет об испытании должен содержать следующую информацию:

а) ссылку на настоящий стандарт;

б) тип и полную маркировку исследуемого нефтепродукта;

в) вид исследуемого образца нефтепродукта:

- степень чистоты и прозрачности;
- наличие капель воды или твердых частиц при вихревом движении;

г) тип, концентрация и количество использованного эмульгатора;

д) тип смесителя, время и интенсивность перемешивания, приблизительное положение смесителя относительно дна сосуда для образца;

е) температура пробы до и после перемешивания;

ж) результат испытания;

и) любые отклонения от установленной процедуры (по согласованию сторон);

к) дату проведения испытания.

Приложение А
(обязательное)

Обращение с образцами

А.1 Общие положения

А.1.1 Разработанные методики по обращению с отобранными преследуют цель обеспечения сохранности характеристик испытываемых продуктов.

А.1.2 Для различных процедур лабораторных анализов существуют различные методы обращения с образцами. Поэтому, следует проанализировать соответствующие методы испытаний, с тем, чтобы обеспечить персонал, производящий отбор образцов, необходимыми инструкциями по обращению с образцами. Если применяемые аналитические процедуры содержат противоречащие друг другу требования, то для каждой процедуры отбирается отдельный образец.

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

а) жидкостями, которые содержат летучие вещества, способные испаряться;

б) жидкостями, содержащими воду, склонными к расслоению;

в) жидкостями, содержащими парафин, требующими поддержания соответствующей температуры.

А.1.4 Отбор смешанных образцов требует особого внимания, во избежание потерь при отборе легких фракций из летучих жидкостей и сохранения содержания характерного количества воды и осадка.

А.1.5 При отборе не допускаются переливы отобранных образцов из сосуда с сосуд. Особую осторожность необходимо соблюдать при отборе образцов, содержащих летучие фракции и несвязанную воду. Образцы летучих жидкостей необходимо охладить.

А.1.6 При ручном отборе образцов легких и средних дистиллятов следует использовать прозрачные сосуды из боросиликатного стекла.

А.2 Гомогенизация образцов

А.2.1 Введение

Чистые и прозрачные образцы, в которых при вихревом движении не обнаружены капли воды или твердые частицы, не требуют перемешивания.

В противном случае, образцы подвергаются гомогенизации. Гомогенизация проводится до того, как образцы для испытаний переливаются из емкости в небольшие контейнеры для транспортирования или в прибор для испытаний. Процедура проверки качества смешения приведена в А.3

Для сильновязких нефтепродуктов перед перемешиванием необходимо добавить раствор эмульгатора. Перемешивание следует производить механическим способом.

А.2.2 Гомогенизация с помощью сдвигового безвоздушного вставного смесителя.

В сосуд с образцом добавляется порция подходящего раствора эмульгатора и вставляется смеситель (5.2) таким образом, чтобы расстояние между головкой вала и дном сосуда было, как это определено в А.3. Образец перемешивается, со скоростью и по времени, описанном в А.3.

При работе с образцами, содержащими легкие фракции, работа со смесителем проводится через уплотнение в крышке сосуда, при температуре, не более 2 °С. Для работы в данном режиме можно использовать охлаждающую ванну.

После перемешивания вал смесителя тщательно промыть растворителем и осушить. Испытания каждого образца проводить чистым и сухим смесителем.

А.2.3 Гомогенизация при помощи безвоздушной циркуляционной смесительной системы

В стационарно установленный или передвижной контейнер с образцом добавляется (А.3) порция подходящего раствора эмульгатора. Циркуляция образца обеспечивается с помощью специального насоса или неподвижного смесителя. Смеситель устанавливается снаружи, в трубе небольшого диаметра. Для циркуляции используется насос специальной конструкции и мощности, эксплуатация которого производится строго по инструкции.

Скорость циркуляционного потока, время перемешивания и положение всасывающего и выпускного каналов должны соответствовать показателям, которые были определены в А.3. Требуемое количество образца отбирается через задвижку на циркуляционной линии, во время работы насоса после тщательного перемешивания образца. Затем контейнер освобождается и с помощью насоса вся система тщательно, до полного удаления следов углеводорода, промывается растворителем. Для полного удаления следов очищающего растворителя, система осушается посредством продувки сухим сжатым воздухом или азотом.

А.3 Проверка условий перемешивания

А.3.1 Выбирается метод смешения образца и время, необходимое для смешивания.

А.3.2 В предварительно взвешенный сосуд для образцов заливается (до 80 % вместимости сосуда) часть анализируемого образца нефтепродукта, который должен быть чистым, прозрачным и свободным от водных капель и твердых частиц, не наблюдаемых при вихревом движении. Определяется чистая массовая долю воды в соответствии с процедурой, приведенной в разделе 9.

Примечание – Нет необходимости перемешивать данный образец перед определением массовой доли воды.

А.3.3 Сосуд для образцов повторно взвешивается на весах с точностью до 0,1 г, чтобы определить в нем массу образца. Измеряется температура образца с точностью до 1 °С и добавляется достаточное количество воды, чтобы довести массовую долю воды до 0,100 % (по массе). Масса воды записывается с точностью до 0,1 мг.

А.3.4 Добавляется порция подходящего раствора эмульгатора, используя 10 мл шприц. Если анализируется бензин, керосин или газойль, достаточно на 100 мл образца добавить 1 мл раствора диоктилсульфосукцината натрия в ксилоле (4.4.1). Однако если проверяется нафта, часто требуется добавление 2 мл раствора диоктилсульфосукцината натрия в ксилоле на 100 мл образца.

А.3.5 Смешать образец. Для смесителя высокого сдвига необходимо записать скорость и время перемешивания и приблизительное расстояние между головкой вала и дном сосуда. Подходящими значениями являются: 15000 оборотов в минуту, 60 сек и 20 мм соответственно. Для смесителя с циркуляционным насосом записать время и скорость циркуляции, и приблизительное положение всасывающего и выпускного каналов. Часто подходящими значениями являются: продолжительность 15 минут, скорость потока циркулирует все содержимое, по крайней мере, один раз в минуту, всасывающий канал располагается максимально близко ко дну сосуда.

А.3.6 После перемешивания, взять две порции образца и провести испытание в соответствии с процедурой, указанной в разделе 9. Время после перемешивания, когда вводится вторая порция в титровальный элемент, определяет проверенный максимальный период устойчивости.

Если в пределах повторяемости метода есть хорошее совпадение между определенным содержанием воды и общим количеством воды, которое должно присутствовать (добавленная вода плюс вода в заготовке), записываются условия перемешивания соответствующим образом.

Если результаты не дают хорошего совпадения в пределах повторяемости метода, исключить их. Вернуться к началу данной процедуры, и использовать более строгие условия перемешивания.

Приложение Б
(справочное)

Альтернативный метод испытания с объемным определением размера образца

Б.1 Введение

Данный альтернативный метод испытания используется для определения содержания воды в нефтепродуктах, как это описано в настоящем стандарте, за исключением того, что для исследуемой части образца нефтепродукта, введенного в титровальный сосуд, используется измерение объема.

Б.2 Аппаратура

Б.2.1 Шприцы, стеклянные, емкостью 1-2 мл, с точностью до 0,01 мл, с иглами определенной длины, обеспечивающими доведение кончика иглы до уровня, ниже поверхности жидкости, при вводе через мембрану входного отверстия. Диаметры отверстия используемых игл должны быть небольшими, но достаточными, чтобы избежать проблем, появляющихся из-за противодавления или закупоривания при отборе образцов.

Примечание – Наиболее подходящий диаметр отверстия иглы 0,5 мм - 0,8 мм.

Б.3 Процедура

Б.3.1 Процедура проведения испытаний, должна соответствовать описанной в настоящем стандарте, за исключением того, что исследуемая часть образца измеряется по объему, а не по массе и необходимо принять дополнительные меры предосторожности, которые приведены в пункте Б.3.4.

Б.3.2 Так как ацетон и другие кетоны вступают в реакцию с реагентами Карла Фишера, применение их для промывки и осушения аппарата, шприцев, гомогенизаторов (смесителей) и емкостей для хранения образцов, не разрешается.

Б.3.3 Готовится образец в соответствии с 6.2.

Б.3.4 Чистый и сухой шприц предварительно промывается 2-3 раза нефтепродуктом, подготовленным для испытаний. В шприц набирается рабочая часть образца, игла очищается бумажным фильтром и отобранный образец проверяется на присутствие газовых пузырьков (если в образце обнаружены пузырьки воздуха, процедура взятия образца повторяется), затем объем в шприце отмеряется с точностью до 0,01 мл.

Б.3.5 Игла шприца вводится через мембрану входного отверстия под поверхность жидкости, встряхивается вся испытуемая порция и начинается титрование. После достижения точки конца титрования, записывается показание оттитрованной воды.

Б.4 Обработка результатов

Объемная доля воды вычисляется в процентах по формуле (Б.1):

$$\varphi = \frac{100V_2}{V_1 \times 10^6} = \frac{V_2}{V_1 \times 10^4}, \quad \text{(Б.1)}$$

где V_1 - объем исследуемой части образца в мл;

V_2 - объем оттитрованной воды в нанолитрах (нл), - эквиваленте массы воды, показанной титратором в мкг, если предположить, что 1 нл воды весит 1 мкг;

Б.5 Оформление результатов

Объемная доля воды в анализируемом образце записывается с точностью до 0,001 %.

Б.6 Отчет об испытании

В обозначение метода дополнительно указывается «Приложение Б» и составляется отчет в соответствии с разделом 13.

Приложение В
(справочное)

Библиография

[1] ISO 3696:1987, Вода для использования в аналитической лаборатории. Технические требования и методы испытаний.

[2] ISO 3170:1988, Нефтяные жидкости. Ручной отбор образцов.

[3] ISO 3171:1988, Нефтяные жидкости. Автоматический отбор образцов из трубопроводов.

УДК **МКС 75.080**

Ключевые слова: цеолитовые гранулы, ксилол, диоктилсульфосукцинат натрия, отбор образцов, приготовление образца, подготовка аппарата, вычисление.

Для заметок

gost.e-ecolog.ru