ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕРКАПТАНОВОЙ (ТИОЛОВОЙ) СЕРЫ В БЕНЗИНЕ, КЕРОСИНЕ, АВИАЦИОННЫХ ТУРБИННЫХ И ДИСТИЛЛЯТНЫХ ТОПЛИВАХ

СТ РК АСТМ Д 3227-2011

ASTM D3227 - 04a(2010) Standard Test Method for (Thiol Mercaptan) Sulfur in Gasoline, Kerosine, Aviation Turbine, and Distillate Fuels (Potentiometric Method) (IDT)

Издание официальное

Данный государственный стандарт основан на стандарте ASTM D3227 - 04a(2010) Standard Test Method for (Thiol Mercaptan) Sulfur in Gasoline, Kerosine, Aviation Turbine, and Distillate Fuels (Potentiometric Method)», авторское право принадлежит АСТМ Интернешнел, 100 Барр Харбор Драйв, Вест Конекшен, Штат Пинсельвания, 19428, США. Переиздается с разрешением 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 стандартизации и сертификации» и Техническим комитетом по стандартизации № 33 «Нефтегазмаш».

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Председателя Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан от 12 августа 2011 года № 411-од.

3 Настоящий стандарт идентичен ASTM D3227 - 04a(2010) Standard Test Method for (Thiol Mercaptan) Sulfur in Gasoline, Kerosine, Aviation Turbine, and Distillate Fuels (Potentiometric Method) (Потенциометрический метод определения меркаптановой (тиоловой) серы в бензине, керосине, авиационных турбинных и дистиллятных топливах), авторское право принадлежит АСТМ Интернешнел, 100 Барр Харбор Драйв, Вест Конекшен, Штат Пинсельвания, 19428, США. Переиздается с разрешением АСТМ Интернешнел.

ASTM D3227 - 04a(2010) разработан подкомитетом D02.07 Комитета ASTM D02 «Нефтепродукты и смазочные материалы».

В разделе «Нормативные ссылки» и тексте стандарта ссылочные международные стандарты актуализированы.

Перевод с английского языка (en).

Степень соответствия – идентичная (IDT).

4 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2017 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 разрешения Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕРКАПТАНОВОЙ (ТИОЛОВОЙ) СЕРЫ В БЕНЗИНЕ, КЕРОСИНЕ, АВИАЦИОННЫХ ТУРБИННЫХ И ДИСТИЛЛЯТНЫХ ТОПЛИВАХ

Дата введения 2012-07-01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения массовой доли меркаптановой серы в диапазоне от 0,0003 % до 0,01 % в бензинах, керосинах, авиационных турбинных топливах и дистиллятных топливах.

Сульфиды, дисульфиды, тиофен, а также элементная сера массовой долей до 0,0005 % (по массе) не влияют на определение.

Сероводород должен быть удален, в соответствии с 9.2.

Значения в единицах системы СИ считаются стандартными. Значения в скобках приведены для сведения.

Соответствующие меры техники безопасности и охраны здоровья, связанные с применением настоящего стандарта, устанавливает пользователь стандарта.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные нормативные документы:

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.

ASTM D 1193-06* Standard Specification for Reagent Water (Спецификация на воду-реактив).

ASTM D 1250-08* Standard Guide for Use of the Petroleum Measurement Tables (Руководство по таблицам измерения параметров нефти).

ASTM D 1298-99(2005)* Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method (Метод определения плотности, относительной плотности (удельный вес) или плотности в градусах API сырой нефти и жидких нефтепродуктов ареометром).

ASTM D 4052-09* Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter (Метод определения плотности и относительной плотности жидкостей с применением цифрового плотномера).

ASTM D 4057-06* Standard Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products (Руководство по отбору проб нефти и нефтепродуктов вручную).

ASTM D 4177-95(2010)* Standard Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products (Руководство по автоматическому отбору нефти и нефтепродуктов).

ASTM D 6299-10e1* Standard Practice for Applying Statistical Quality Assurance and Control Charting Techniques to Evaluate Analytical Measurement System Performance (Руководство по применению статистических процедур определения качества для оценки работы аналитических измерительных систем).

* Применяется в соответствии с СТ РК 1.9

Издание официальное

ПРИМЕЧАНИЕ При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по ежегодно издаваемому информационному указателю «Нормативные документы 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 метода

3.1 Сущность метода заключается в потенциометрическом титровании раствором азотнокислого серебра образца, свободного от сероводорода (см. Примечание к 6.6), используя в качестве индикатора потенциал между стеклянным электродом сравнения и индикаторным электродом серебро-сульфид серебра. В этих условиях меркаптановая сера выпадает в осадок в виде меркаптида серебра и конечная точка титрования будет показана большим изменением потенциала элемента.

4 Значение и применение

4.1 Данный метод важен, так как позволяет определить содержание меркаптановой серы в нефтепродуктах, присутствие которой придает продукту неприятный запах, оказывает вредное влияние на эластомеры топливной системы и вызывает коррозию деталей топливной системы.

5 Аппаратура

5.1 Наряду с указанной в 5.2 - 5.5 аппаратурой можно применять любую автоматическую систему титрования, которая при использовании пары электродов, указанных в 5.3, способна обеспечить выполнение титрования, описанного в Разделе 9, и выбор конечной точки, установленной в 11.1 с точностью не менее приведенной в Разделе 13.

5.2 Электронный вольтметр с силой тока на входе не менее 9×10^{12} А и чувствительностью ± 2 мВ в диапазоне ± 1 В, электростатически защищенный и заземленный*.

5.3 Система электродов, состоящая из сравнительного и индикаторного электродов.

Электрод сравнения должен быть прочным стеклянным электродом карандашного типа с защитным заземленным свинцовым экраном.

Индикаторный электрод должен быть изготовлен из серебряной проволоки диаметром 2 мм (0,8 дюйма) или более, вмонтированный в изолированное поддерживающее устройство. Можно применять серебряные палочные электроды.

5.4 Бюретка вместимостью 10 $см^3$ с ценой деления 0,05 $см^3$, с носиком, находящимся приблизительно на 120 мм (5 дюймов) ниже запорного крана.

5.5 Титровальный стенд, вмонтированный в корпус, как неотъемлемая часть измерительного прибора, и снабженный опорами для электродов и электрической мешалки; все с заземлением.

Непостоянные изменения в показаниях измерительного прибора должны быть заметны при включении и выключении мотора мешалки.

* Пригоден любой прибор, с равной или лучшей точностью.

6 Реактивы и материалы

6.1 Чистота реактивов

Используют химически чистые реактивы. Если нет других указаний, то следует применять реактивы, соответствующие требованиям Комитета по аналитическим реактивам американского химического общества, где эти спецификации имеются в наличии.

Можно использовать реактивы другой квалификации при условии, что реактив достаточно высокой чистоты и его применение не снижает точности определения.

6.1.1 Вместо растворов, приготовленных в лаборатории, можно использовать товарные растворы требуемой концентрации.

6.1.2 Могут быть приготовлены альтернативные растворы и растворители, концентрация которых выражена в эквивалентах.

6.2 Вода класса «реактив», тип I ASTM D 1193.

6.3 Сульфат кадмия ($3CdSO_4 \times 8H_2O$), кислый раствор (150 г/дм^3)

Растворяют 150 г сульфата кадмия в воде (примечание). Добавляют 10 см^3 разбавленной серной кислоты (H_2SO_4) (примечание) и доводят объем раствора до 1 дм^3 водой.

ПРИМЕЧАНИЕ Раствор сульфата кадмия ядовит. Возможен смертельный исход при проглатывании и вдыхании. Известный канцероген (проверен на животных).

Раствор серной кислоты вызывает сильные ожоги. Вреден или смертельно опасен при проглатывании или вдыхании.

6.4 Йодид калия (KJ), стандартный раствор (0,1 моль/дм^3)

Растворяют 17 г йодида калия, взвешенного с точностью до 0,01 г, в 100 см^3 воды в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 и доливают до 1 дм^3, затем точно рассчитывают молярность.

6.5 2-Пропанол

Если 2-пропанол не ингибировать, то в нем могут образоваться пероксиды под воздействием воздуха при хранении в контейнере. Когда это произойдет и 2-пропанол испарится досуха, может произойти взрыв.

Если есть подозрение на образование пероксидов, они могут быть удалены фильтрованием через колонку с активированной окисью алюминия.

ПРИМЕЧАНИЕ 2-пропанол огнеопасен, легко воспламеняется.

6.6 Нитрат серебра ($AgNO_3$), стандартный спиртовой раствор (0,1 моль/дм^3)

Растворяют 17 г нитрата серебра в 100 см^3 воды в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 и доводят до метки 2-пропанолом (99 %). Хранят в темной бутылке и проверяют титр достаточно часто, чтобы зафиксировать изменение молярности на 0,0005 или больше единиц.

ПРИМЕЧАНИЕ Для удаления перекисей, которые могут образоваться при хранении, пропускают 2-пропанол через колонку с активированной окисью алюминия; присутствие не удаленных перекисей приводит к заниженным результатам. Если спирт протестирован и установлено отсутствие перекисей, эту процедуру не выполняют.

6.6.1 Установка титра

Для установки титра добавляют 6 капель концентрированной азотной кислоты (HNO_3) плотностью 1,42 к 100 см^3 воды в высокий химический стакан вместимостью 300

$см^3$. Удаляют окислы азота кипячением в течение 5 мин. Охлаждают до температуры окружающей среды. Пипеткой вместимостью 5 $см^3$ добавляют в стакан 0,1 моль/$дм^3$ раствора KJ и титруют раствором нитрата серебра, выбирая конечную точку на изгибе кривой титрования.

ПРИМЕЧАНИЕ Концентрированная азотная кислота ядовита. Вызывает сильнейшие ожоги. Вредна или смертельно опасна при глотании и вдыхании.

6.7 Нитрат серебра, стандартный спиртовой раствор (0,01 моль/$дм^3$)

Готовят ежедневно из 0,1 моль/$дм^3$ стандартного спиртового раствора нитрата серебра. Пипеткой вводят 100 $см^3$ 0,1 моль/$дм^3$ стандартного раствора в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ и доводят до метки 2-пропанолом. Затем точно рассчитывают молярность.

6.8 Раствор сульфида натрия (10 г/$дм^3$)

Растворяют 10 г сульфида натрия (Na_2S) в воде и доливают до 1 $дм^3$ водой. Свежий раствор готовят по необходимости.

6.9 Серная кислота разбавленная

Осторожно разбавляют один объем серной кислоты (плотность 1,84) в пяти объемах воды.

ПРИМЕЧАНИЕ Добавление серной кислоты приводит к разогреву, поэтому следует хорошо перемешивать раствор. Если вода начинает закипать, то перед добавлением большого количества серной кислоты раствор следует охладить. Следует отметить, что требуются ограниченные (определенные) объемы для смешения, так как для 1 $дм^3$ раствора сульфата кадмия необходимо иметь только 10 $см^3$ разбавленной серной кислоты.

6.10 Растворитель для титрования

Меркаптаны с низким молекулярным весом, обычно обнаруживаемые в бензине, теряются из раствора для титрования при использовании кислого растворителя.

Для определения меркаптанов с более высоким молекулярным весом, обычно встречающихся в керосинах, авиационных турбинных топливах и дистиллятных топливах, применяют кислый растворитель для титрования для достижения более быстрого равновесия между последовательными добавками титранта.

6.10.1 Щелочной растворитель для титрования

Растворяют 2,7 г тригидрата уксуснокислого натрия ($NaC_2H_3O_2x3H_2O$) или 1,6 г безводного уксуснокислого натрия ($NaC_2H_3O_2$) в 25 $см^3$ воды, не содержащей растворенный кислород, и вливают в 975 $см^3$ 2-пропанола (99 %) (см. Примечание к 6.6).

При необходимости ежедневно перед применением удаляют растворенный кислород, быстро пропуская азот через раствор в течение 10 мин; раствор хранят в условиях, защищенных от атмосферного воздуха и света.

Чтобы максимально уменьшить содержание растворенного кислорода при хранении, перед герметизацией контейнера с растворителем над поверхностью последнего создают атмосферу азота.

6.10.2 Кислый растворитель для титрования

Растворяют 2,7 г тригидрата уксуснокислого натрия ($NaC_2H_3O_2 \times 3H_2O$) или 1,6 г безводного уксуснокислого натрия ($NaC_2H_3O_2$) в 20 $см^3$ воды, не содержащей кислорода, вливают в 975 $см^3$ 2-пропанола (99 %) и добавляют 4,6 $см^3$ ледяной уксусной кислоты.

Ежедневно перед применением, если это необходимо, через раствор быстро пропускают азот в течение 10 мин для удаления растворенного кислорода. Раствор хранят в условиях, защищенных от атмосферного воздуха и света. Чтобы максимально

уменьшить содержание растворенного кислорода при хранении, перед герметизацией контейнера с растворителем над его поверхностью создают атмосферу азота.

6.11 Полировочная бумага или ткань, средний размер частиц абразива 16 - 20 мкм.

7 Отбор проб

7.1 Образец отбирают в соответствии с требованиями ASTM D 4057 или ASTM D 4177.

7.2 Метилмеркаптан (метантиол) кипит при 6,2 °С и может присутствовать в бензине. Если присутствие меркаптана известно или предполагается, образец для испытания следует хранить при температуре ниже 4 °С, чтобы предотвратить потерю из него меркаптана.

8 Подготовка аппаратуры

8.1 Стеклянный электрод

После каждого ручного титрования или серии титрований в случае автоматических систем титрования электрод протирают мягкой чистой тряпочкой и ополаскивают водой. Периодически (не менее одного раза в неделю) очищают электрод, помешивая им не более 10 с холодный раствор хромовой кислоты. Между титрованиями нижнюю половину электрода хранят погруженной в воду.

ПРИМЕЧАНИЕ Раствор хромовой кислоты вызывает сильные ожоги; признанный канцероген; сильный окислитель - контакт с другим материалом может вызвать пожар; гигроскопичен. В равной степени может быть использован очищающий раствор, свободный от хрома.

8.2 Электрод из серебра/сульфида серебра

Перед использованием электрод покрывают свежим сульфидом серебра, как указано в 8.2.1 - 8.2.5.

8.2.1 Электрод полируют мелкозернистой наждачной тканью № 00 до появления чистой серебряной поверхности.

8.2.2 Электрод ставят в рабочее положение и погружают в 100 $см^3$ растворителя для титрования, содержащего 8 $см^3$ раствора сульфида натрия (Na_2S).

8.2.3 Из бюретки при перемешивании медленно добавляют 10 $см^3$ 0,1 моль/$дм^3$ раствора азотнокислого серебра ($AgNO_3$) в течение 10 - 15 мин.

8.2.4 Вынимают электрод из раствора, промывают водой и протирают мягкой чистой тряпочкой.

8.2.5 В промежутках между титрованиями (как при ручном, так и при автоматическом) электроды опускают не менее чем на 5 мин в 100 $см^3$ растворителя для титрования, содержащего 0,5 $см^3$ 0,1 моль/$дм^3$ раствора азотнокислого серебра.

9 Проведение испытания

9.1 Определение плотности

Если образец измеряют по объему, то плотность определяют методами по ASTM D 1298 или ASTM D 4052 непосредственно при температуре отбора пробы или при определенной стандартной температуре с последующим пересчетом с помощью таблиц

измерения параметров нефти и нефтепродуктов по ASTM D 1250 к температуре отбора пробы.

9.2 Удаление сероводорода

Образец испытывают качественно на сероводород (H_2S), встряхивая 5 $см^3$ образца с 5 $см^3$ кислого раствора сернокислого кадмия ($CdSO_4$).

Если осадок не появляется, проводят анализ образца в соответствии с 9.3.

Если появляется желтый осадок, сероводород удаляют.

Для этого объем образца, в три-четыре раза больший, чем требуется для анализа, помещают в делительную воронку, содержащую кислый раствор сульфата кадмия $(CdSO)_4$ в количестве, равном половине объема образца, и энергично встряхивают. Сливают и выбрасывают водную фазу, содержащую желтый осадок. Повторяют экстрагирование другой порцией кислого раствора сульфата кадмия. Снова сливают водную фазу и промывают образец тремя порциями воды по 25 - 30 $см^3$, выливая воду после каждого промывания.

Фильтруют углеводород через бумажный фильтр. Проводят испытание небольшой порции промытого образца в пробирке с небольшим количеством раствора сернокислого кадмия.

Если дальнейшего выпадения осадка не происходит, проводят анализ в соответствии с 9.3.

Если осадок появляется, повторяют экстрагирование с раствором $CdSO_4$ до полного удаления сероводорода.

ПРИМЕЧАНИЕ Некоторые бензины прямой перегонки, особенно полученные из природных газоконденсатов, могут содержать значительные количества как низкомолекулярных меркаптанов, так и растворенной элементной серы, которые при нагревании в условиях перегонки могут выделять сероводород. Поэтому в процессе удаления сероводорода (и после его полного выделения) желательно образец не нагревать.

9.2.1 Если полученные результаты испытания не являются арбитражными и имеется протокол гарантии качества/контроля качества (QA/QC), может быть использовано альтернативное испытание по удалению сероводорода (Приложение X1). В этой процедуре используют бумагу, пропитанную ацетатом свинца и бикарбонатом натрия.

9.2.2 Для арбитражных целей используют способ, детально представленный в 9.2. При неарбитражной ситуации проводят обычный контроль по очистке.

9.3 20 - 50 $см^3$ исходного или обработанного образца помещают в химический стакан для титрования вместимостью 300 $см^3$, содержащего 100 $см^3$ соответствующего растворителя для титрования. Стакан помещают на титровальный стенд или автодозатор автоматической системы титрования. При применении автоматической системы титрования воспроизводят условия испытания, указанные в 9.3.1 - 9.3.3. Регулируют положение стенда для титрования так, чтобы электроды были погружены наполовину.

Бюретку наполняют 0,01 моль/$дм^3$ спиртовым раствором азотнокислого серебра ($AgNO_3$) и помещают так, чтобы ее носик оказался приблизительно на 25 мм (1 дюйм) ниже поверхности жидкости в стакане. Регулируют скорость мешалки для энергичного перемешивания без разбрызгивания.

9.3.1 Записывают исходные показания бюретки и потенциала элемента. Обычные показания измерительного прибора при наличии меркаптанов находятся в диапазоне от минус 250 мВ до минус 350 мВ. Добавляют соответствующие малые порции 0,01 моль/$см^3$ раствора $AgNO_3$ и после установления постоянного потенциала регистрируют показания

бюретки и измерительного прибора. Потенциал считается постоянным при отклонении не более 6 мВ/мин.

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Если полученные показания потенциала свежеприготовленных электродов неустойчивы, возможно, что электроды соответствующим образом не обработаны. Обычно эта трудность исчезает при последующих титрованиях.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 В некоторых приборах алгебраический знак потенциала может оказаться противоположным.

9.3.2 Если на каждую порцию раствора азотнокислого серебра изменение потенциала небольшое, добавляют объемы по 0,5 $см^3$. При изменении потенциала более чем на 6 мВ/0,1 $см^3$ используют порции 0,01 моль/$дм^3$ раствора $AgNO_3$ объемом 0,05 $см^3$. До конечной точки титрования для получения постоянного потенциала может пройти 5 - 10 мин.

Несмотря на необходимость достижения условий равновесия, продолжительность титрования должна быть как можно короче, чтобы избежать окисления соединений серы атмосферным кислородом. Начатое титрование нельзя прерывать и затем продолжать.

9.3.3 Титрование продолжают до тех пор, пока изменение потенциал элемента от добавления 0,1 $см^3$ 0,01 моль/$дм^3$ раствора $AgNO_3$ не станет относительно постоянным. Потенциал считают постоянным, если он изменяется менее чем на 6 мВ/мин. Титрованный раствор удаляют, хорошо промывают электроды сначала спиртом, затем водой и вытирают сухой тряпочкой.

При применении автоматической системы титрования хорошо ополаскивают электроды спиртом, давая возможность избытку спирта стечь с электрода, затем переходят к следующему образцу.

Между последовательными определениями (или серии определений в случае автоматической системы титрования) в один и тот же день электроды хранят в соответствии с 8.1 и 8.2.5.

9.4 Ежедневно или при необходимости проводят холостой опыт в соответствии с 9.3 - 9.3.3 без введения испытуемого образца.

10 Расчет

10.1 Массовую долю меркаптановой серы в процентах в образце рассчитывают следующим образом:

$$\text{сера меркаптановая} = (DM(A_1 - A_0) \times 3{,}206)/W \quad (1)$$

или

$$\text{сера меркаптановая} = (DM(A_1 - A_0) \times 3{,}206)/(d \times V), \quad (2)$$

$$D = (W + I) / W \quad (3)$$

$$D = (V + J) / V \quad (4)$$

где,

A_1 - объем раствора азотнокислого серебра, $см^3$, израсходованный для достижения конца титрования около плюс 300 мВ (Рисунок 1), когда образец является оттитрованным;

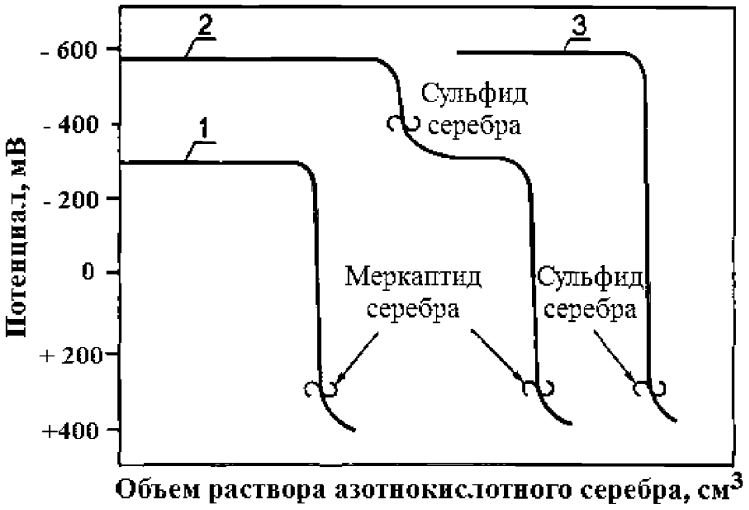
A_0 - объем раствора азотнокислого серебра, $см^3$, израсходованный для достижения конца титрования около плюс 300 мВ (Рисунок 1), когда оттитрованным является холостой опыт. (Заметим, что другие изменения в коэффициентах уравнения отсутствуют);

d - плотность образца при температуре испытания, г/$см^3$;

D - коэффициент разбавления;

I - использованный разбавитель в граммах;

J - использованный разбавитель в мл;
M - молярность раствора азотнокислого серебра;
W - масса образца, г;
3,206 - 100 × г милли/эквивалента серы в меркаптане;
V - объем образца, см^3.



1 - меркаптаны; *2* - элементная сера с избытком меркаптанов;
3 - меркаптаны с избытком серы

Рисунок 1 - Кривые потенциометрического титрования

11 Обработка результатов

11.1 Обработка результатов

Строят кривую потенциометрического титрования, наносят значения общих объемов 0,01 моль/дм^3 раствора азотнокислого серебра относительно соответствующих потенциалов элемента. Выбирают конечную точку при наиболее положительном значении самого отвесного участка каждого «скачка» на кривой (См. Рисунок 1).

Форма кривой титрования зависит от приборов. Однако конечную точку следует интерпретировать, как указано в 11.1.1 - 11.1.4.

11.1.1 Только меркаптаны

Кривая титрования образца, в которой присутствуют одни меркаптаны, приведена на Рисунке 1 при потенциале, равном или более отрицательном, чем минус 250 мВ. При этом конечная точка достигается, когда потенциал изменяется менее чем на 6 мВ/мин, и это изменение потенциала уменьшается с добавлением каждой порции титранта.

11.1.2 Элементная сера и меркаптаны

Присутствие в образце элементной серы и меркаптанов приводит к химическому взаимодействию и при титровании в используемом растворителе осаждается сульфид серебра (Ag_2S).

11.1.3 Если в образце присутствует избыток меркаптанов, то конец осаждения сульфида серебра (Ag_2S) происходит при потенциале от минус 550 мВ до минус 350 мВ и

затем следует осаждение меркаптида серебра до конечной точки плюс 300 мВ (см. Рисунок 1, кривая *2*).

Так как весь сульфид серебра образуется из эквивалентного количества меркаптанов, для расчета меркаптановой серы необходимо применять полное титрование до конечной точки образования меркаптидов.

11.1.4 Если в образце присутствует избыток элементной серы, то конец осаждения сульфида серебра берут в той же области (+300 мВ), как и в случае меркаптидов серебра, и рассчитывают как меркаптановую серу.

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

12.1 Проводя процедуру контроля качества испытаний (QC) при анализе контрольного образца, убеждаются в правильности работы прибора и выполнения процедуры испытания.

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

12.1.2 Если протоколы QA/QC не основаны на установленных условиях испытания, то для QF/QC следует использовать Раздел 2.

12.1.3 При отсутствии утвержденного протокола QA/QC Приложение X2 можно использовать как систему QA/QC.

13 Отчет

10.1 Записывают результаты СС точностью до 0.0001 % (м/м) или с точностью до 1 мг/кг.

14 Точность и отклонение

14.1 Точность

14.1.1 Точность метода, полученная статистическим исследованием межлабораторных результатов испытания.

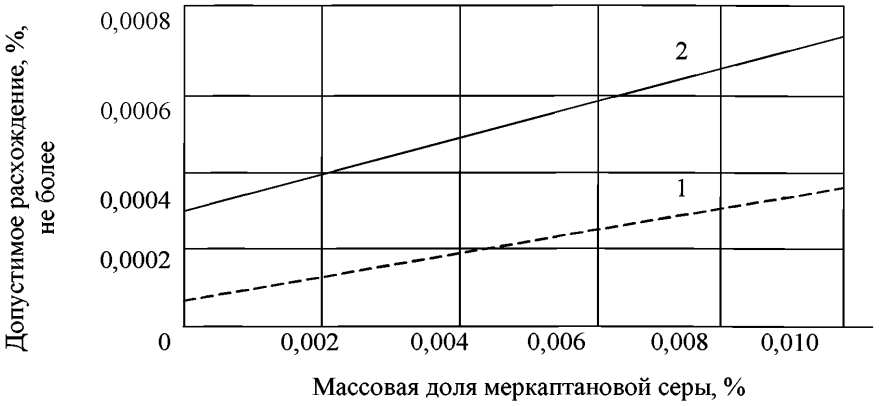
14.1.1.1 Повторяемость (сходимость)

Расхождение между последовательными результатами испытания, полученными одним оператором на одной аппаратуре в постоянно действующих условиях испытания на одном и том же образце в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода испытания, не должно превышать следующие значения более чем в одном случае из двадцати:

$$\text{Сходимость } 0{,}00007 + 0{,}027X, \quad (5)$$

где, X - среднеарифметическая массовая доля меркаптановой серы, %.

ПРИМЕЧАНИЕ Количественно сходимость представлена на Рисунке 2.



1 - повторяемость (сходимость); *2* - воспроизводимость

Рисунок 2 - Кривые точности содержания меркаптановой серы в бензинах, керосинах, авиационных турбинных и дистиллятных топливах

14.1.1.2 Воспроизводимость

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном исследуемом материале в течение длительного времени при правильном и нормальном выполнении метода испытания, не должно превышать следующие значения более чем в одном случае из двадцати:

$$\text{Воспроизводимость } 0{,}00031 + 0{,}042X, \quad (6)$$

где X - среднеарифметическая массовая доля меркаптановой серы, % (см. Примечание к 13.1.1.1).

14.2 Отклонение

Отклонение для процедуры настоящего метода испытания не определено.

Приложение X1
(информационное)

Альтернативный метод удаления сероводорода

X1.1 Назначение

X1.1.1 Этот метод предусмотрен как альтернативный метод с использованием кислого раствора сульфата кадмия (см. примечания в основной процедуре).

X1.1.2 Этот метод использует бумагу, пропитанную ацетатом свинца (см. примечание к X1.1.3), для испытания на присутствие сероводорода и его удаления бикарбонатом натрия.

X1.1.3 Этот метод должен использоваться, когда образец является арбитражным образцом или когда протоколами QA/QC регламентирован метод испытания. Примеры, в которых они могут быть использованы, могут быть примерами образцов рутинного контроля.

ПРИМЕЧАНИЕ Ацетат свинца ядовит, опасен для здоровья, может быть токсичен при проглатывании, ингаляции или проникновении через кожу.

X1.2 Сущность метода

X1.2.1 Сероводород определяют с помощью полосок фильтровальной бумаги, пропитанных ацетатом свинца и высушенных перед их использованием. Соответствующим образом приготовленные полосы при использовании меняют свой цвет из белого в темный за счет осаждения сульфида свинца под действием сероводорода.

X1.2.2 Сероводород удаляют многократной (повторяющейся) промывкой водным раствором бикарбоната натрия до полного отсутствия в соответствии с испытанием с ацетатом свинца.

X1.3 Реактивы и материалы

X1.3.1 Чистота реактивов

Все реактивы должны соответствовать требованиям 6.1 настоящего стандарта.

X1.3.2 Могут быть использованы товарные (имеющиеся в продаже) растворы и бумага для испытания, если они соответствуют требованиям 6.1.

X1.3.3 Водный раствор ацетата свинца

Готовят раствор ацетата свинца [$(CH_3COO)_2Pbx3H_2O$], массовой долей 5 %.

X1.3.4 Бумага для испытания с нанесенным на нее ацетатом свинца

Смачивают полоски фильтровальной бумаги раствором ацетата свинца до насыщения и оставляют сохнуть.

ПРИМЕЧАНИЕ Бумажные полоски реагируют с сероводородом, поэтому их необходимо сушить и хранить в атмосфере, свободной от сероводорода.

X1.3.5 Водный раствор бикарбоната натрия

Растворяют (50 ± 1) г бикарбоната натрия (Na_2HCO_3) в воде и доливают до 1 $дм^3$ в мерной колбе.

X1.3.6 Бумага для испытания

Используют стандартную лабораторную фильтровальную бумагу, способную поглощать раствор ацетата свинца.

ПРИМЕЧАНИЕ Активные сульфиды, содержащиеся в бумаге, мешают испытанию.

X1.4 Проведение испытания и удаление сероводорода

X1.4.1 Помещают меленькую полоску бумаги с ацетатом свинца внутрь маленькой порции испытуемого образца. Окрашивание бесцветной полоски в коричневый или черный цвет указывает на присутствие сероводорода.

X1.4.2 Если присутствие сероводорода установлено, поступают, как указано в X1.4.2.1 – X1.4.2.6.

X1.4.2.1 Отбирают порцию образца, которая является трехкратной или четырехкратной объему, необходимому для проведения испытания, и помещают ее в делительную воронку.

X1.4.2.2 Добавляют объем раствора бикарбоната натрия, равный приблизительно половине объема испытуемой порции образца, и тщательно встряхивают. (Предупреждение - Если образец является летучим, то необходимо осторожно сбросить любое давление паров, которое развивается при встряхивании).

X1.4.2.3 Оставляют содержимое воронки до разделения его на две фазы, водную фазу сливают и отбрасывают.

X1.4.2.4 Вновь испытывают углеводородную фазу со свежей бумажной полоской, содержащей ацетат свинца.

X1.4.2.5 Продолжают процесс промывки до отрицательной реакции на присутствие сероводорода.

ПРИМЕЧАНИЕ Если присутствуют вместе и элементная сера, и меркаптаны, то при повторном нагревании промытого образца возможно образование сероводорода, которое будет оказывать влияние на результат испытания, поэтому не следует повторно нагревать промытую порцию образца.

X1.4.2.6 Если испытуемая порция полностью свободна от сероводорода, определяют содержание тиола (меркаптана).

Приложение Х2
(информационное)

Основные положения контроля качества результатов испытаний для методов испытаний D2

Х2.1 Проводя процедуру контроля качества испытаний (QC) при анализе контрольного образца, убеждаются в правильности работы прибора и выполнения процедуры испытания.

Х2.2 Перед проведением контроля качества результатов испытания (измерительного процесса) пользователю метода необходимо проверить среднее значение определяемой величины и граничные значения контрольного образца для QC.

Х2.3 Для установления статуса статистического контроля всего процесса испытания регистрируют результаты QC и анализируют с помощью контрольных карт или другой статистически равноценной процедуры.

Причины появления любых выпадающих данных должны быть исследованы. Результаты исследования могут, но не обязательно, указывать на необходимость повторной градуировки прибора.

Х2.4 При отсутствии конкретных требований, приведенных в стандарте на метод испытания, частота проведения QC определяется значением качества проводимого измерения, а также стабильностью процесса испытания и требованиями потребителя.

Обычно контрольный образец для QC анализируют перед каждым испытанием проб. Если анализируют большое количество образцов, частоту QC увеличивают, однако, если видно, что испытание находится под статистическим контролем, уменьшают частоту испытания QC. Точность контрольного образца для QC периодически проверяют по показателям точности метода ASTM.

Х2.5 Тип контрольного образца по возможности выбирают представительным по отношению к обычным пробам. На период проведения испытаний QC контрольные образцы должны быть в достаточном количестве и в условиях хранения должны сохранять гомогенность и стабильность.

Х2.6 Применение статистических процедур приведено в АСТМ D 1298 и ASTM D 6299.

УДК 631.829.543.06:006.354 **МКС** 75.080

Ключевые слова: меркаптановая сера, нефтепродукты, раствор, титр, меркаптаны; потенциометрическое титрование

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