МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

**ГОСТ
33703—
2015**

НЕФТЬ

Определение солей электрометрическим методом

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены в ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Открытым акционерным обществом «Нефтяная компания «Роснефть» (ОАО «НК «Роснефть»), Обществом с ограниченной ответственностью «СТП» (ООО «СТП»), Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт расходометрии» (ФГУП «ВНИИР»)

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 Принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 10 декабря 2015 г. № 48)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 11 ноября 2016 г. № 1683-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 33703—2015 введен в действие в Российской Федерации для применения в качестве национального стандарта с 1 февраля 2017 г.

5 Настоящий стандарт разработан с учетом основных нормативных положений стандарта ASTM D 3230:13 «Стандартный метод определения солей в сырой нефти (электрометрический метод)» («Standard test method for salts in crude oil (Electrometric method)», NEQ)

*Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2016

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Сущность метода 1
4 Аппаратура 2
5 Реактивы и материалы 2
6 Отбор пробы для испытания 2
7 Подготовка аппаратуры 3
8 Калибровка 3
9 Проведение испытания 4
10 Обработка результатов 4
11 Прецизионность 4

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

НЕФТЬ

Определение солей электрометрическим методом

Oil. Determination of salts by electrometric method

Дата введения — 2017—02—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на нефть и устанавливает метод определения массовой доли хлоридов (солей) в диапазоне от 0 до 500 мг/кг.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2222—95 Метанол технический. Технические условия

ГОСТ 6006—78 Реактивы. Бутанол-1. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9410—78 Ксилол нефтяной. Технические условия

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

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

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Сущность метода

Данный метод заключается в измерении проводимости раствора нефти в смешанном спиртовом растворителе при воздействии электростатического напряжения. Измерение проводимости с использованием данного метода возможно при наличии в нефти неорганических хлоридов и прочих проводящих веществ. Гомогенизированный испытуемый образец растворяют в смешанном спиртовом растворителе и помещают в испытательную камеру, состоящую из мерного стакана и набора электродов. На электроды подают напряжение и измеряют силу тока. Содержание хлорида устанавливают с помощью калибровочной кривой, отражающей зависимость массовой концентрации хлорида в образцах для калибровки от силы тока. Калибровочные зависимости устанавливают с использованием образцов для калибровки, приготовленных для разных типов и концентраций хлоридов в испытываемой нефти.

Издание официальное

4 Аппаратура

4.1 В общем случае анализатор содержания солей должен состоять из блока управления, обеспечивающего формирование и отображение нескольких уровней напряжения, необходимого для воздействия на набор электродов в испытательном мерном стакане, содержащем анализируемый раствор. Анализатор должен обеспечивать измерение и отображение силы тока, мА, проходящего через анализируемый раствор между электродами на каждом уровне напряжения.

Примечание — Некоторые анализаторы осуществляют внутреннее измерение напряжения и силы тока и после сравнения с внутренними калибровочными кривыми отображают полученное значение концентрации.

4.2 Стакан мерный вместимостью 100 мл, высокий, без носика, по ГОСТ 25336.

4.3 Пипетка вместимостью 10 мл по ГОСТ 29227.

4.4 Цилиндры вместимостью 100 мл, с притертой пробкой, по ГОСТ 1770.

4.5 Колбы мерные по ГОСТ 1770.

5 Реактивы и материалы

5.1 Ксилол по ГОСТ 9410.

5.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

5.3 Растворитель смешанный спиртовой. Смешивают 63 части 1-бутанола по ГОСТ 6006 и 37 частей чистого (безводного) метилового спирта по ГОСТ 2222. На каждый литр данной смеси добавляют 3 мл воды.

Примечание — Смешанный спиртовой растворитель пригоден к применению, если его проводимость составляет менее 0,25 мА при напряжении 126 В переменного тока. Высокая проводимость может быть вызвана чрезмерным содержанием воды в растворителе и может являться показателем того, что используемый метиловый спирт не является безводным.

5.4 Раствор хлорида кальция $CaCl_2$ (10 г/л). Помещают (1,00 ± 0,01) г $CaCl_2$ или соответствующее количество водной соли в мерную колбу вместимостью 100 мл, затем растворяют вещество в 25 мл воды. Разбавляют до метки смешанным спиртовым растворителем.

5.5 Раствор хлорида магния $MgCl_2$ (10 г/л). Помещают (1,00 ± 0,01) г $MgCl_2$ или соответствующее количество водной соли в мерную колбу вместимостью 100 мл, затем растворяют вещество в 25 мл воды. Разбавляют до метки смешанным спиртовым растворителем.

5.6 Раствор хлорида натрия NaCl (10 г/л). Помещают (1,00 ± 0,01) г NaCl или соответствующее количество водной соли в мерную колбу вместимостью 100 мл, затем растворяют вещество в 25 мл воды. Разбавляют до метки смешанным спиртовым растворителем.

5.7 Нефть очищенная — любая очищенная бесхлоридная нефть без присадок, с вязкостью приблизительно 20 $мм^2/с$ (сСт), комнатной температуры.

5.8 Раствор солей смешанный (раствор концентрированный). Смешивают 10,0 мл раствора $CaCl_2$, 20,0 мл раствора $MgCl_2$ и 70,0 мл раствора NaCl в мерной колбе вместимостью 100 мл. Тщательно перемешивают.

Примечание — Соотношение 10:20:70 соответствует содержанию хлоридов в ряде стандартных разновидностей нефти. При известном соотношении хлоридов кальция, магния и натрия в конкретной разновидности нефти используют данное соотношение для обеспечения наиболее точных результатов.

5.9 Раствор солей смешанный. Помещают 10 мл концентрированного смешанного раствора солей в мерную колбу вместимостью 1000 мл и разбавляют до метки смешанным спиртовым растворителем.

6 Отбор пробы для испытания

6.1 Пробу для испытания отбирают из объединенной пробы в объеме, необходимом для проведения испытания по 9.1.

6.2 Для обеспечения полной однородности объединенную пробу перемешивают в течение 15 мин непосредственно перед отбором пробы для испытаний. Перемешивают пробу при комнатной температуре от 15 °С до 25 °С.

6.3 Фиксируют температуру пробы непосредственно после гомогенизации. Увеличение полученной температуры по сравнению с начальными показаниями после перемешивания не должно превышать 10 °С.

7 Подготовка аппаратуры

7.1 Устанавливают анализатор на ровной неподвижной поверхности, например на столе.

7.2 Подготавливают анализатор к работе в соответствии с указаниями производителя по калибровке, проверке и эксплуатации.

7.3 Тщательно очищают и высушивают все детали испытательного мерного стакана, электроды и вспомогательное оборудование до начала испытания, обеспечивая полное удаление растворителя, использованного для очистки анализатора.

8 Калибровка

8.1 Проводимость растворов находится под влиянием температуры образца при проведении измерений. Температура анализируемого образца при проведении испытания должна находиться в пределах 3 °С от температуры, при которой были получены кривые калибровки.

8.2 Производят холостое измерение в соответствии с 8.3 и 8.4, не используя смешанный раствор солей. Отображаемое значение силы тока электрода, превышающее 0,25 мА при напряжении 125 В переменного тока, указывает на наличие воды или другой проводящей загрязняющей примеси, источник которой должен быть найден и удален до завершения калибровки. Производят холостое измерение при каждом использовании свежего ксилола или смешанного растворителя.

8.3 Помещают 15 мл ксилола в градуированный смесительный цилиндр вместимостью 100 мл, с притертой пробкой. С помощью пипетки вместимостью 10 мл или градуированного цилиндра вместимостью 10 мл добавляют к ксилолу 10 мл очищенной нефти. Промывают пипетку или цилиндр ксилолом до полного удаления нефти. Разбавляют до 50 мл ксилолом. Закрывают и тщательно встряхивают цилиндр примерно 60 с для растворения смеси. Добавляют количество смешанного раствора солей, соответствующее диапазону измеряемых значений содержания солей согласно таблице 1. Растворяют до 100 мл смешанным спиртовым растворителем. Тщательно встряхивают цилиндр в течение 30 с для растворения смеси, затем ожидают ее отстаивания в течение примерно 5 мин. Переливают раствор в сухой испытательный мерный стакан.

8.4 Непосредственно после этого помещают электроды в мерный стакан с раствором, обеспечив погружение верхних граней пластин электродов ниже поверхности раствора. Регулируют отображаемое напряжение электродов, получив, например, следующий ряд значений: 25, 50, 125, 200 и 250 В переменного тока. Записывают показания напряжения и силы тока до 0,01 мА при каждом значении напряжения. Извлекают электроды из раствора, промывают их ксилолом и ожидают их высыхания.

Примечание — В некоторых анализаторах подробной настройки не потребуется ввиду наличия встроенной электроники, производящей настройку диапазона автоматически. Определение параметров холостого раствора и калибровочного стандарта остается без изменений.

8.5 Повторяют процедуру по 8.3 с использованием других объемов смешанного раствора солей, необходимых для покрытия анализируемого диапазона значений содержания хлоридов.

Таблица 1 — Стандартные образцы

Соль, г/м^3, в нефти	Смешанный раствор солей, мл	Соль, г/м^3, в нефти	Смешанный раствор солей, мл
3	0,3	115	12,0
9	1,0	145	15,0
15	1,5	190	20,0
30	3,0	215	22,5
45	4,5	245	25,5
60	6,0	290	30,5
75	8,0	430	45,0
90	9,5		

8.6 Вычитают значение силы тока, полученное при измерении холостого раствора, из значения показаний силы тока каждого стандартного образца, затем наносят значения содержания хлоридов (на ось ординат) и показаний силы тока, мА (на ось абсцисс), для каждого значения напряжения на логарифмическую бумагу с двойной сеткой 3×3 или другого подходящего формата.

Примечание — Калибровку анализатора осуществляют с использованием стандартных растворов нефти и смешанных растворов солей в ксилоле ввиду чрезвычайно больших трудностей, связанных с поддержанием однородности смесей соли и нефти. При необходимости результаты калибровки могут быть подтверждены с помощью тщательного анализа проб нефти методом исчерпывающего экстрагирования солей с помощью горячей воды с последующим титрованием хлоридов в экстракте.

Примечание — При калибровке широкого диапазона концентраций хлоридов может потребоваться подача нескольких напряжений для получения показаний силы тока в пределах возможностей шкалы аппарата (от 0 до 10 мА). Более высокие значения напряжения используют для низкой концентрации, более низкие — для высокой концентрации.

9 Проведение испытания

9.1 Помещают 15 мл ксилола в сухой градуированный цилиндр вместимостью 100 мл, с притертой пробкой. Затем, используя мерную емкость, аналогичную 8.3 (пипетку вместимостью 10 мл для полного слива по 4.3 или градуированный цилиндр вместимостью 10 мл по 4.4), переносят 10 мл пробы нефти в градуированный цилиндр вместимостью 100 мл, с притертой пробкой. Промывают пипетку или цилиндр ксилолом до полного удаления нефти. Разбавляют до 50 мл ксилолом. Закрывают и тщательно встряхивают цилиндр примерно 60 с для растворения смеси. Растворяют до 100 мл смешанным спиртовым растворителем. Тщательно встряхивают цилиндр в течение 30 с для растворения смеси, затем ожидают ее отстаивания в течение примерно 5 мин. Переливают раствор в сухой испытательный мерный стакан.

9.2 Следуют процедуре, указанной в 8.4, для получения необходимых значений напряжения и силы тока. Фиксируют отображаемое значение силы тока с точностью до 0,01 мА, а также соответствующее напряжение.

9.3 Извлекают электроды из раствора образца и очищают их.

10 Обработка результатов

10.1 Вычитают значение, полученное в результате измерения холостого раствора, из значения, полученного при измерении образца, для получения текущих показаний. Записывают отображаемое на калибровочной кривой значение массовой концентрации соли, соответствующее показанию суммарной силы тока, мА, образца.

10.2 Вычисляют массовую долю X, мг/кг, с помощью уравнения

$$X = \frac{1000 \cdot X_1}{\rho}, \quad (1)$$

где X_1 — измеренная массовая концентрация соли, г/м^3;

ρ — плотность образца при 15 °С, кг/м^3.

10.3 Вычисляют массовую долю X_2, %, с помощью уравнения

$$X_2 = \frac{100 \cdot X}{A \cdot B}, \quad (2)$$

где A и B — коэффициенты пересчета килограммов в граммы и граммов в миллиграммы соответственно.

11 Прецизионность

11.1 Повторяемость r, мг/кг, — расхождение между последовательными результатами испытаний, полученными одним и тем же оператором на одном и том же анализаторе при постоянных условиях работы на идентичном анализируемом материале в одной и той же лаборатории в пределах короткого промежутка времени при нормальном и правильном проведении метода испытания, только в одном случае из двадцати может превысить значение

$$r = 0{,}3401\, X^{0{,}75}, \quad (3)$$

где X — среднее значение двух результатов испытаний, мг/кг.

11.2 Воспроизводимость R, мг/кг, — расхождение между двумя единичными и независимыми результатами испытаний, полученными на идентичном анализируемом материале разными операторами в разных лабораториях с использованием различного оборудования в течение длительного времени при нормальном и правильном проведении метода испытания, только в одном случае из двадцати может превысить значение

$$R = 2{,}7803\ X^{0{,}75}, \quad (4)$$

где X — среднее значение двух результатов испытаний, мг/кг.

УДК 665.6:546.22.06:006.354 МКС 75.040 ОКСТУ

Ключевые слова: хлориды, нефть, электрометрия, соли в нефти

Редактор *А.С. Коршунова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Л.С. Лысенко*
Компьютерная верстка *А.А. Ворониной*

Сдано в набор 15.11.2016. Подписано в печать 23.11.2016. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,27. Тираж 37 экз. Зак. 2902.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru